



SiC 和 Si₃N₄ 粉体的太赫兹时域光谱研究

韩建龙, 邱桂花, 张瑞蓉, 潘士兵, 黄成亮, 于名讯

(中国兵器工业集团第五三研究所, 山东 济南 250031)

摘要: 采用太赫兹时域光谱装置测试 SiC 和 Si₃N₄ 粉体在 0.4~2.4 THz 的透射光谱, 研究 SiC 和 Si₃N₄ 粉体对太赫兹波的吸收性能与其电导率的关系, 分析 SiC 和 Si₃N₄ 粉体对太赫兹波的散射特性。结果表明, SiC 是一种半导体材料, 其内部含有较多可以自由移动的载流子, 对太赫兹波的吸收较强; Si₃N₄ 是绝缘性很好的材料, 对太赫兹波的吸收很小; SiC 和 Si₃N₄ 粉体对太赫兹波的散射作用属于瑞利散射, 但是测试波长比粉体粒径大得多, 散射效果不明显。

关键词: 太赫兹波; 太赫兹时域光谱; 吸收; 电导率; 散射

中图分类号: O436.2 **文献标志码:** A

文章编号: 1008-5548(2013)03-0062-04

Terahertz Time-Domain Spectroscopy of SiC and Si₃N₄ Powders

HAN Jianlong, QIU Guihua, ZHANG Ruirong,
PAN Shibing, HUANG Chengliang, YU Mingxun

(China North Industries Group Corporation Institute 53,
Jinan 250031, China)

Abstract: Transmission spectra of SiC and Si₃N₄ powders in 0.4~2.4 THz were measured using terahertz time-domain spectroscopy. The relationship between the terahertz waves absorption performance and the conductivity of SiC and Si₃N₄ powders was studied. The terahertz waves scattering characteristics of SiC and Si₃N₄ powders were analyzed. The results indicate that the terahertz waves absorption performance of SiC powders is higher than that of Si₃N₄ powders, because SiC is a kind of semiconductor materials in which there are much more free carriers than Si₃N₄. The terahertz waves scattering of SiC and Si₃N₄ powders belongs to Rayleigh scattering. But the scattering effect is not obvious because of the big gap between the wavelength of terahertz waves and the particle sizes of SiC and Si₃N₄ powders.

Key words: terahertz wave; terahertz time-domain spectroscopy; absorption; conductivity; scattering

太赫兹波指频率为 0.1~10 THz (1 THz=10¹² Hz) 的电磁波, 位于红外和微波之间, 处于宏观电子学向微观光子学的过渡阶段^[1], 在电磁波谱中占有特殊

的位置, 材料在这个波段有很多独特的性质。太赫兹波表现出一系列不同于其他电磁辐射的特殊性质: 穿透能力强, 光子能量低, 可得到高分辨率的清晰图像, 可进行时间分辨的光谱测量等^[2]。近十几年来, 超快激光技术和半导体材料科学与技术的迅速发展, 为太赫兹脉冲的产生提供了稳定可靠的激发光源^[3], 极大地促进了太赫兹波检测、成像及应用技术的发展, 太赫兹技术在生物、医学、通讯、军事和航天等各个领域具有非常广阔的应用前景^[4]。

SiC 和 Si₃N₄ 都是原子晶体, 具有高强度、高硬度、耐高温、耐腐蚀、耐磨耗等性能, 在机械、建材、电子和军事等领域具有非常广泛的应用。SiC 是一种半导体材料, 其内部具有大量可以自由移动的载流子。Si₃N₄ 是绝缘性很好的材料, 其内部几乎没有可以自由移动的载流子。SiC 中的载流子与太赫兹波发生相互作用, 从而产生对太赫兹波的吸收, 同时 SiC 和 Si₃N₄ 粉体对太赫兹波产生散射。太赫兹时域光谱技术已被广泛用于研究半导体材料如 Si、Ge 和 GaAs 等^[5-7]在太赫兹波段的光电性能。近几年来, 国内外对其他半导体材料在太赫兹波段的吸收性能与其电导率的关系的研究报道很少, 截止目前对粉体材料在太赫兹波段的散射特性的研究还未见报道。研究 SiC 和 Si₃N₄ 粉体在太赫兹波段的光电特性, 对半导体材料中载流子与太赫兹波的相互作用的研究和粉体材料对太赫兹波的散射特性的研究具有重要意义。本文中使用太赫兹时域光谱装置测试 SiC 和 Si₃N₄ 粉体在 0.4~2.4 THz 的透射光谱, 研究 SiC 和 Si₃N₄ 粉体对太赫兹波的吸收性能与其电导率的关系, 分析 SiC 和 Si₃N₄ 粉体对太赫兹波的散射特性。

1 实验

1.1 实验装置

太赫兹时域光谱 (THZ-TDS) 系统如图 1 所示。它主要由飞秒激光器、太赫兹产生装置、太赫兹探测装置、时间延迟装置和数据采集与信号处理装置组成。

实验所用的太赫兹时域光谱仪由钛蓝宝石激光器 (美国 Spectra Physics 公司) 和太赫兹系统 (美国

收稿日期: 2012-12-14, 修回日期: 2012-12-28。

第一作者简介: 韩建龙 (1986-), 男, 硕士研究生, 研究方向为太赫兹科学与技术。E-mail: jianlongmail@126.com。

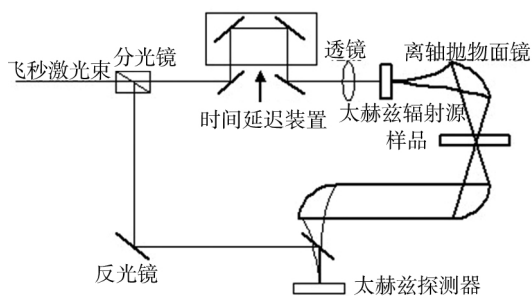


图1 太赫兹时域光谱系统

Fig. 1 Terahertz time-domain spectroscopy system

Zomega公司)组成。飞秒激光脉冲经过分光镜后被分为泵浦光和探测光,泵浦光经过时间延迟装置后射向光导天线激发太赫兹脉冲,探测光和太赫兹脉冲一起入射到太赫兹探测装置上。由于水对太赫兹波的吸收较强^[8],所以整个测试过程在高纯氮气保护状态下进行。太赫兹时域谱记录泵脉冲和探测脉冲的时间延迟信息,通过傅里叶变换可以得到被测样品的频域谱,从而获得吸收系数、复折射率和复介电常数等参数^[3]。

1.2 实验样品

Si₃N₄粉体,购于河北省高邑县富当耐火材料公司, α -Si₃N₄的质量分数大于99.8%;SiC粉体(β -SiC),购于山东淄博环宇磨料有限公司。

采用Pluverisett 5型球磨机(德国FRITSCH公司)研磨SiC和Si₃N₄粉体,研磨后的粉体粒径均小于10 μ m。利用扫描电镜(SEM)观察SiC和Si₃N₄粉体的形貌,如图2所示。将100 mg SiC和Si₃N₄粉体与适量

的聚乙烯粉末混合均匀,在18 MPa的压力下将其压成直径为13 mm,厚度为0.86 mm的薄片,将样品置于太赫兹光谱仪中测其时域光谱。

1.3 数据处理

实验数据通过Labview软件采集得到,并应用Origin 8.0将所采集的实验数据进行处理,得到样品的时域谱。实验数据的处理过程如文献[9-10]所述,在实验中获得太赫兹波穿过样品和参考样品的振幅和相位后,可以利用公式拟合得到样品的吸收系数、折射率和介电常数等参数。

2 实验结果

图3所示为SiC和Si₃N₄粉体在0.4~2.4 THz波段的吸收系数随着频率的变化曲线。可以看出, SiC粉体的吸收系数随着频率的增大显著增大,其最大吸收系数为102 cm⁻¹; Si₃N₄粉体的吸收系数随着频率的增大变化很小,其吸收系数比SiC粉体小得多,最大吸收系数仅为13 cm⁻¹。

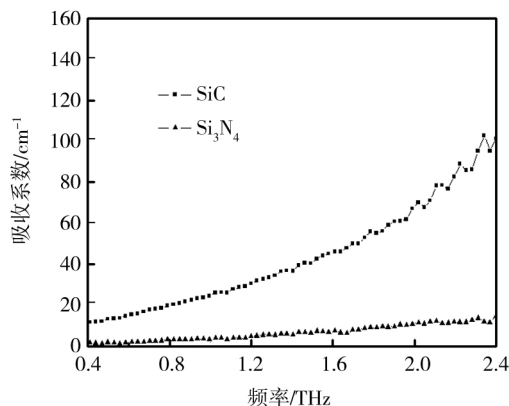
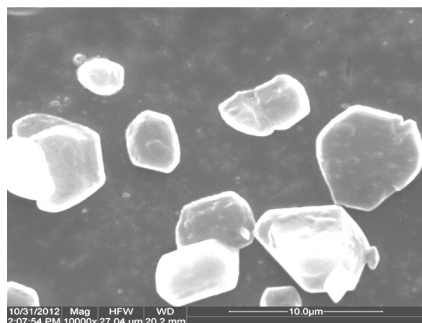
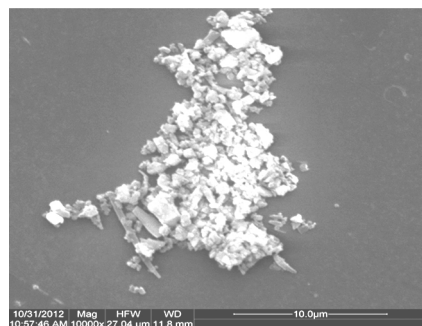
图3 SiC和Si₃N₄粉体在太赫兹波段的吸收系数谱图Fig. 3 Absorption coefficient patterns of SiC and Si₃N₄ powders in Terahertz Band

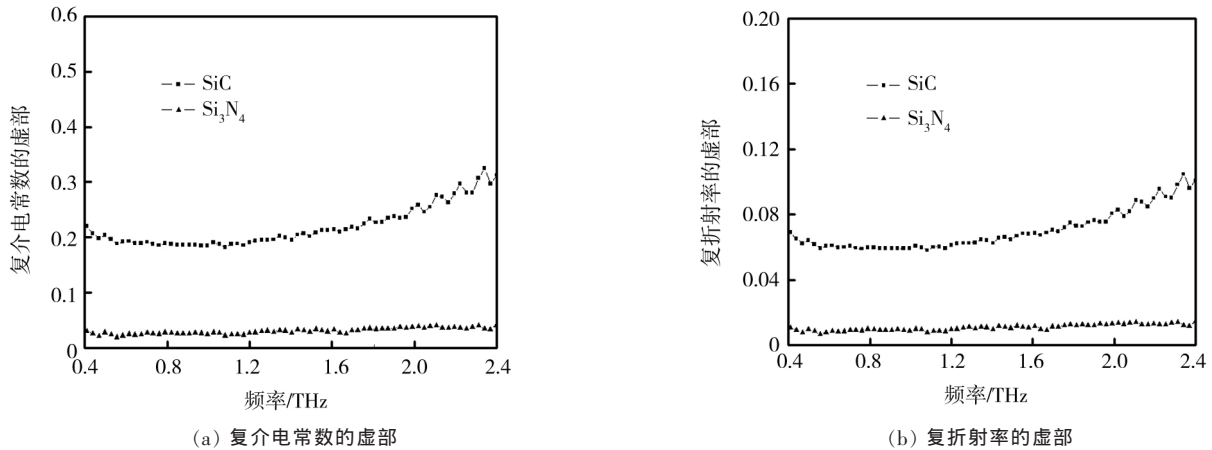
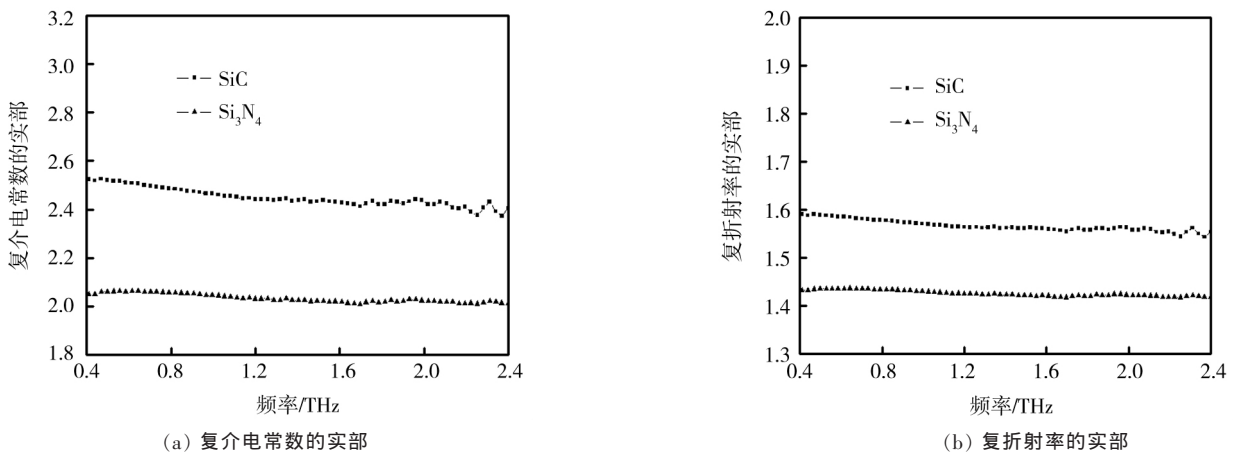
图4所示为SiC和Si₃N₄粉体的复介电常数和复折射率的虚部在0.4~2.4 THz波段的变化曲线。可以看出, Si₃N₄粉体的复介电常数和复折射率的虚部变化不大,在整个测试波段接近于0; SiC粉体的复介电常数和复折射率的虚部随着频率的增大缓慢增大, SiC粉体的复介电常数的虚部远大于Si₃N₄粉体的。

图5所示为SiC和Si₃N₄粉体的复介电常数和复折射率实部在0.4~2.4 THz波段的变化曲线。可以看出, Si₃N₄粉体的复介电常数和复折射率的实部随着频率的变化很小,复折射率的实部稳定在1.43左右,复介电常数的实部稳定在2.05左右; SiC粉体复介电常数和复折射率的实部随着频率的变化也很小,但比Si₃N₄粉体的大得多。



(a) SiC粉体

(b) Si₃N₄粉体图2 SiC和Si₃N₄粉体研磨后的扫描电镜图像Fig. 2 SEM images of SiC and Si₃N₄ powders after grinding

图 4 SiC 和 Si_3N_4 粉体的复介电常数和复折射率的虚部谱图Fig. 4 Imaginary part of complex dielectric constants and complex refractive indexes of SiC and Si_3N_4 powders图 5 SiC 和 Si_3N_4 粉体的复介电常数和复折射率实部谱图Fig. 5 Real part of complex dielectric constants and complex refractive indexes of SiC and Si_3N_4 powders

3 分析与讨论

材料对太赫兹波的电导损耗与其复介电常数的虚部(ε_i)有关, ε_i 越大,材料对太赫兹波的损耗越大。根据经典的德鲁德(Drude)模型计算出来的复介电常数的虚部为

$$\varepsilon_i = \frac{Nq^2\gamma}{m^*\varepsilon_0 f(f^2 + \gamma^2)}, \quad (1)$$

式中: N 为材料中载流子的密度, cm^{-3} ; m^* 为载流子的等效质量, g ; q 为载流子携带的电荷量, C ; ε_0 为真空介电常数,数值为 $8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$; γ 为材料中载流子的相干性衰减系数, Hz ; f 为入射的电磁波的频率, Hz 。 N 、 m^* 、 q 和 γ 都是微观量,不容易精确测量,且测量起来比较困难,所以利用式(1)研究材料对太赫兹波的电导损耗具有很大的局限性。

材料的电导率在微观上表示为

$$\sigma = Nq\mu, \quad (2)$$

式中: σ 为材料的电导率, S/cm ; μ 为载流子的等效迁移速率, $\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 。

把式(2)带入式(1),得到材料的复介电常数的虚

部与电导率的关系:

$$\varepsilon_i = \frac{\sigma q \gamma}{m^* \mu \varepsilon_0 f(f^2 + \gamma^2)}. \quad (3)$$

式(3)把材料对太赫兹波的电导损耗和材料的一个宏观可测的量电导率联系起来。

虽然SiC和 Si_3N_4 都是原子晶体,但SiC是一种半导体材料,利用FZ-2000型粉末电阻率测试仪(上海益羽仪器仪表有限公司)测试其电导率为 $3.34 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$;而 Si_3N_4 是绝缘性很好的材料,由于其电导率太小,超出了仪器测试量程。在测试波段内,电导率 σ 越大,能够自由移动载流子越多,材料的复介电常数的虚部越大,对太赫兹波的损耗越大,这与本实验的测试结果相同。

SiC中的载流子与太赫兹波发生相互作用,从而产生对太赫兹波的吸收,同时SiC和 Si_3N_4 粉体对太赫兹波产生散射。 Si_3N_4 粉体对太赫兹波的吸收很弱可能是 Si_3N_4 粉体对太赫兹波的散射造成的。根据瑞利散射定律,当散射体的尺度比光波波长 λ 小时,散射光的强度与 λ^4 (λ 为电磁波的波长, m)成反比。 Si_3N_4 粉体的粒径为几微米,在实验的测试波段内,太赫兹

波的波长变化范围为750~125 μm。随着频率的增大,太赫兹波的波长逐渐接近粉体的粒径,所以粉体对太赫兹波的散射越来越强;但是,由于测试波长比粉体粒径大得多,因此散射效果不明显。

4 结论

1)材料内部可以自由移动的载流子与太赫兹波发生相互作用,从而对太赫兹波产生吸收。SiC是一种半导体材料,其内部含有较多可以自由移动的载流子,所以对太赫兹波的吸收较大。Si₃N₄是绝缘性很好的材料,其内部可以自由移动的载流子很少,所以对太赫兹波的吸收很小。

2)SiC和Si₃N₄粉体对太赫兹波的散射作用属于瑞利散射,但是测试波长比粉体粒径大得多,所以散射效果不明显。

参考文献(References):

[1] FERGUSON B, ZHANG Xicheng. Materials for terahertz science and

technology[J]. Nature Materials, 2002, 1(1): 22-32.

[2] 张怀武. 我国太赫兹基础研究[J]. 中国基础科学, 2008, 10(1): 15-19.

[3] 孟田华, 赵国忠. 太赫兹时域光谱与技术[J]. 大同大学学报: 自然科学版, 2007, 23(3): 14-17.

[4] 牧凯, 张振伟, 张存林. 太赫兹科学与技术[J]. 中国电子科学研究院学报, 2009, 4(3): 224-228.

[5] 李九生. 太赫兹波频域的GaAs材料特性[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(3): 577-579.

[6] 杨玉平, 冯帅, 冯辉, 等. CuS纳米粒子在太赫兹波段的光电性质研究[J]. 物理学报, 2011, 60(2): 027802-1-027802-4.

[7] HEBLING J, HOFFMANN M C, HWANG H Y, et al. Observation of nonequilibrium carrier distribution in Ge, Si, and GaAs by terahertz pump-terahertz probe measurements[J]. Physical Review: B, 2010, 81(3): 035201-1-035201-5.

[8] BAXTER J, GUGLIETTA G W. Terahertz spectroscopy[J]. Analytical Chemistry, 2011, 83: 4342-4346.

[9] HE Xiaoyong, LU Hongxia. Investigation on propagation properties of terahertz waveguide hollow plastic fiber[J]. Optical Fiber Technology, 2009, 15(2): 145-148.

[10] JIN Y S, KIM G J, JEON S G. Terahertz dielectric properties of polymers[J]. Journal of the Korean Physical Society, 2006, 49(2): 513-517.

“2013 中国科学仪器发展年会”在京召开

2013年4月19日,中国科学仪器行业最高级别的峰会——2013中国科学仪器发展年会(ACCSI 2013)在京召开。该会由中国仪器仪表行业协会、中国仪器仪表学会分析仪器分会、仪器信息网(www.instrument.com.cn)联合主办,我要测(www.woyaoce.cn)协办。

ACCSI 2013特别邀请了中国仪器仪表行业协会秘书长闫增序、中国工程院院士庄松林、北京航空材料研究院航空材料检测研究中心主任陶春虎、仪器信息网高级顾问刘文玉等业内知名专家对2012年度科学仪器的政策、技术、产业和市场发展状况展开深入分析,并对2013年的发展进行预测及展望。800余位业界专家学者、实验室负责人、仪器企业负责人、相关政府部门及相关学会协会领导和投资机构负责人等嘉宾出席了会议,40余家国内外权威媒体参与报道。

作为ACCSI 2013的“重头戏”,“2012年度科学仪器优秀新产品”、“2012年度绿色仪器”、“2012年度最受关注仪器”以及“2012年度最具影响力厂商”等重要奖项在现场一一揭晓,年会主办方对获奖企业进行了颁奖。

本届年会还特别邀请了安捷伦、赛默飞世尔、天美(控股)、聚光科技4家国内外知名科学仪器企业的高层,分别就中国科学仪器行业的机遇与挑战做主题发言,共话中国科学仪器行业发展前景。

此外,围绕科学仪器行业当前面临的难点、热点与焦点,ACCSI 2013精心设置了7个分会,包括“仪器研发及核心部件论坛”、“国产质谱仪器研发论坛”、“样品制备技术论坛”、“食品安全快速检测技术论坛”、“标准物质与标准品试剂沙龙”、“仪器及分析领域人才培养圆桌会议”以及“仪器买家供需见面会”,吸引了大量“各有所需”的相关人士积极参会。

本届年会还发布了《朱良漪文集》,以期缅怀我国仪器仪表事业的创始人之一、我国分析仪器行业的主要创始人和学术带头人——朱良漪教授。

(仪器信息网;任雁南)

Tel:010-51654077-8058 Fax:010-82051730 E-mail:renyn@instrument.com.cn