

# 钠钙玻璃的变温太赫兹色散特性研究

饶鑫<sup>1</sup> 周俊<sup>1\*</sup> 俞俊生<sup>1,2</sup> 陈晓东<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>电子科技大学物理电子学院, 四川 成都 610054

<sup>2</sup>北京邮电大学电子工程学院, 北京 100876

<sup>3</sup>伦敦大学玛丽女王学院电子工程与计算机科学学院, 英国 伦敦 E14NS

**摘要** 研究钠钙玻璃在不同温度下折射率和消光系数随频率的变化规律。利用时域光谱(TDS)系统测定了钠钙玻璃温度在 87~520 K 范围内、频率在 0.1~1.5 THz 范围内的色散曲线。通过使用 Cauchy 公式拟合不同频率对应的折射率和消光系数, 经验证与实验值符合较好。通过添加温度修正项, 可以很好地拟合较大范围内的色散曲线。得到一种求解不同温度不同频率下钠钙玻璃折射率和消光系数的方法。

**关键词** 光谱学; 太赫兹色散; 时域光谱技术; 温变

中图分类号 O436 文献标识码 A doi: 10.3788/LOP51.073003

## Research on the Variable Temperature Terahertz Dispersion Property of Soda Lime Glass

Rao Xin<sup>1</sup> Zhou Jun<sup>1</sup> Yu Junsheng<sup>1,2</sup> Chen Xiaodong<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>School of Physical Electronics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu, Sichuan 610054, China

<sup>2</sup>School of Electronic Engineering, Beijing University of Posts and Telecommunications, Beijing 100876, China

<sup>3</sup>School of Electronic Engineering and Computer Science, Queen Mary, University of London, E14NS, UK

**Abstract** The rules of soda lime glass that the refractive index and extinction coefficient varies with the frequency at different temperatures are studied. The dispersion curves of soda lime glass within temperature range of 90~520 K and frequency range of 0.1~1.5 THz by time-domain spectroscopy (TDS) system are measured. We can get the refractive indices and extinction coefficient corresponding to different frequencies by Cauchy equation, which are consistent with the experimental results. Then it can better fit the dispersion curve in a wide range by using temperature correction factor. So a method of solving the refractive indices and extinction coefficients of soda lime glass at different temperatures and different frequencies is got.

**Key words** spectroscopy; terahertz dispersion; time-domain spectroscopy technology; temperature-variable

**OCIS codes** 300.6495; 300.6170; 160.4760; 200.1130; 260.2030

## 1 引言

钠钙玻璃, 又称普通玻璃, 它的化学式为  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ 。由于成本低廉, 因此在建筑、日用玻璃制品方面有广泛的应用。同时, 因其较稳定的理化性质在科学实验中常被用作作为载波片。特别是随着薄膜材料的飞速发展, 相当多的薄膜半导体以此为基片, 比如: 导电玻璃、氧化物半导体薄膜、硫化物半导体薄膜等<sup>[1-4]</sup>。为深入了解半导体在太赫兹频段的物理性质, 有必要先探究钠钙玻璃在太赫兹频段的物理性质。此外, 由于频段资源的日益紧张, 太赫兹通信系统逐步成为热点, 而在建立室内太赫兹通信系统信道的随机模型时, 玻璃中各

收稿日期: 2014-01-23; 收到修改稿日期: 2014-02-19; 网络出版日期: 2014-06-03

作者简介: 饶鑫(1992—), 男, 硕士研究生, 主要从事太赫兹光谱学方面的研究。E-mail: raouxinuestc@gmail.com

导师简介: 陈晓东(1962—), 男, 博士, 教授, 主要从事太赫兹科学技术及应用等方面的研究。

E-mail: xiaodong.chen@qmul.ac.uk

\*通信联系人。E-mail: zhoujun123@uestc.edu.cn

种原因引起的色散是极为重要的参数<sup>[6]</sup>。所以,对钠钙玻璃在太赫兹波段物理性质的研究,不仅有助于基础研究中的实验分析,而且对各种太赫兹器件和应用研究都具有相当重要的意义。

本文利用太赫兹时域光谱(TDS)系统测定了钠钙玻璃温度在 87~520 K 范围内、频率在 0.1~1.5THz 范围内的色散曲线。依据实验数据和样品物理性质,使用数学公式较好地拟合了钠钙玻璃在太赫兹波段的色散曲线。

## 2 实验设计

使用的太赫兹光谱采集设备为 TeraView TPS spectra 3000,其原理光路如图 1 所示<sup>[6-9]</sup>。

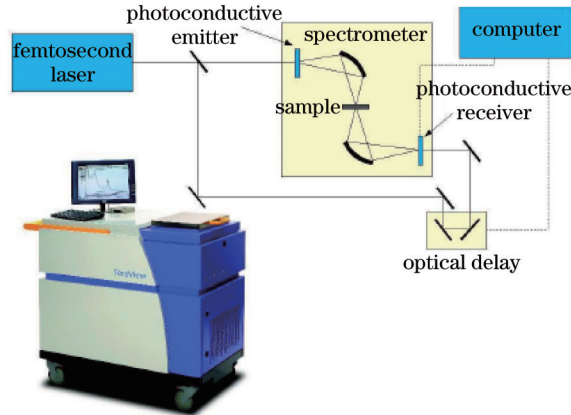


图 1 TPS spectra 3000 的照片和原理图

Fig.1 Photograph and schematic diagram of TPS spectra 3000

太赫兹时域光谱技术通过检测超短太赫兹脉冲透过样品或者在样品表面反射后太赫兹信号的电场随时间的变化,从而计算被测样品在太赫兹波段的复介电常数、色散和吸收系数等信息。太赫兹脉冲的发射与接收装置都是光导天线。二者的区别在于:发射装置的两根电极之间施加了偏置电压,使被飞秒激光激发的自由载流子加速运动,从而产生太赫兹脉冲<sup>[10]</sup>;而检测装置的天线电极之间不施加偏置电压,而是用电流计测量由太赫兹脉冲激发的电流。系统的检测方法是相干检测,即入射激光被分束器分为激发光和相干光两路。激发光用于产生太赫兹脉冲,而相干光则用于检测太赫兹脉冲。相干光脉冲与太赫兹脉冲具有固定的时间关系,且由相干光激发的载流子寿命远短于太赫兹脉冲的周期,因此近似可以认为在一个恒定电场由该相干光激发的自由载流子的作用下产生可测的电流<sup>[11]</sup>。通过改变相干光脉冲与太赫兹脉冲之间的时间差,相干光脉冲可以对太赫兹脉冲的电场取样从而获得时域波形。

先测量不放入样品的太赫兹信号作为参考信号,再放入样品测量太赫兹样品信号,通过对时域光谱进行快速傅里叶变换,即可得到振幅和位相信息。利用样品信号和参考信号的位相差  $\phi_{(\omega)}$  求取折射率  $n$  :

$$n = \frac{\phi_{(\omega)} c}{\omega d} + 1, \quad (1)$$

式中  $\omega$  为角频率,  $c$  为光速,  $d$  为样品的厚度。再利用折射率  $n$  和样品信号与参考信号振幅之比  $\rho_{(\omega)}$  可以计算消光系数  $\kappa_{(\omega)}$  :

$$\kappa_{(\omega)} = \ln \left[ \frac{4n_{(\omega)}}{\rho_{(\omega)}(n_{(\omega)} + 1)^2} \right] \frac{c}{\omega d}. \quad (2)$$

所有测量在真空条件下进行,先使用液氮降温到 87 K,自然回温到室温,最后使用温度控制器升温到 520 K。在这一区间内每隔 2~5 K 测量一次样品的色散曲线。样品为厚度 3 mm,双面未打毛的平板钠钙玻璃。为避免样品多次反射造成的误差,适当地删除了部分干扰峰。

## 3 数据拟合

实验最终成功地测定并记录 87~520 K 区间内多个采样温度下的色散曲线。其中,部分温度下的时域信

号和色散曲线如图2~3所示。

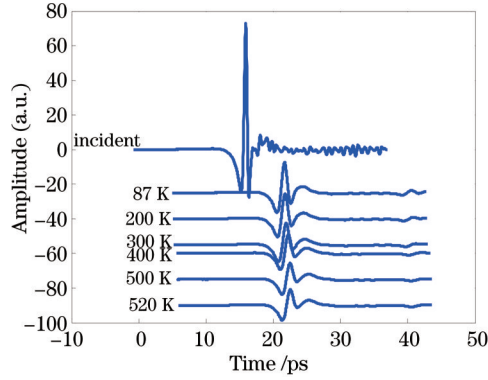


图2 部分温度下的时域信号

Fig.2 Curves of time signal at the different temperatures

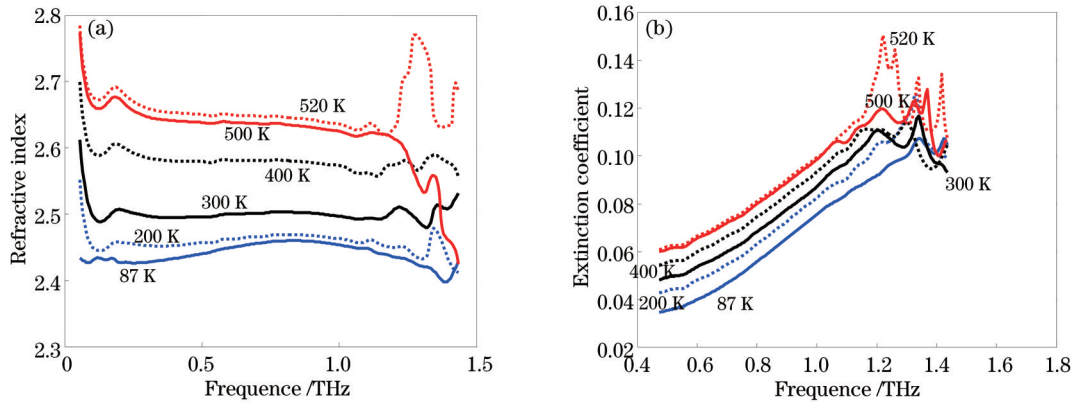


图3 部分温度下色散曲线。(a)折射率;(b)消光系数

Fig.3 Dispersion curves at the different temperatures. (a) Refractive index; (b) extinction coefficient

依据测得色散曲线的性质,可以使用以波长 $\lambda$ 和温度 $t$ 为变量的多项式进行数据拟合<sup>[12-13]</sup>。可能由于能带的原因<sup>[14]</sup>或其中部分成分发生了相变<sup>[15]</sup>,折射率在300~305 K和410~415 K中某处有一个阶跃;消光系数在300~305 K中某处有一个阶跃,此处使用阶跃函数进行拟合。折射率和消光系数随温度上升而呈上升的趋势,可能与玻璃的弛豫现象和残留应力有关<sup>[15]</sup>。出于系统信噪比和数据可信度的考虑,重点拟合了0.6~0.9 THz的色散曲线。

依据Cauchy公式和Kramers-Kronig关系,可以确定95 K下色散曲线 $n_i$ 的拟合项。由于玻璃一般在可见光频段内近似透明<sup>[16]</sup>,即当 $\omega_i < \omega < \omega_h$ 时,消光系数 $\kappa(\omega) = 0$ 。其中, $\omega_i$ 多落在红外频段, $\omega_h$ 多落在紫外波段。可以由Kramers-Kronig关系推出:

$$n_{(\omega)} - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \kappa_{(\omega')} d\omega' = \frac{2}{\pi} \int_0^{\omega_i} \frac{\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \kappa_{(\omega')} d\omega' + \frac{2}{\pi} \int_{\omega_h}^{\infty} \frac{\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \kappa_{(\omega')} d\omega'. \quad (3)$$

对(3)式进行洛朗级数展开可得:

$$n_{(\omega)} = n_0 + \sum_{i=2,4,\dots}^{\infty} (n_{-i} \omega^{-i} + n_i \omega^i), \quad (4)$$

$$n_{-i} = -\frac{2}{\pi} \int_0^{\omega_i} (\omega')^{i-1} \kappa_{(\omega')} d\omega' = -\frac{2}{\pi} \mu_{i-1}, \quad i=2,4,6,\dots, \quad (5)$$

$$n_i = \delta_{i,0} + \frac{2}{\pi} \int_{\omega_h}^{\infty} \frac{1}{(\omega')^{i+1}} \kappa_{(\omega')} d\omega' = \delta_{i,0} + \frac{2}{\pi} \mu_{-(i+1)}, \quad i=0,2,4,6,\dots, \quad (6)$$

式中 $n_{-i}$ 多与红外波段分子运动有关, $n_i$ 多与紫外波段的电子运动有关, $\mu_i$ 是消光系数的第 $i$ 阶矩<sup>[16]</sup>。由于 $\mu_i$ 的高阶项较低阶项小可以忽略,在此,只取 $\mu_{-1}$ 、 $\mu_1$ 、 $\mu_3$ 三项。为了拟合方便,将变量从角频率转化为波长,可以得到折射率的Cauchy拟合公式:

$$n_1 = a_1 + a_2 \lambda^2 + a_3 \lambda^4. \quad (7)$$

同理,由 Kramers-Kronig 关系<sup>[17]</sup>

$$\kappa_{(\omega)} = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{n_{(\omega')} - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (8)$$

推出消光系数的 Cauchy 拟合公式:

$$\kappa_1 = b_1 + b_2\lambda^2 + b_3\lambda^4. \quad (9)$$

通过分析各个固定温度下的色散曲线可得,钠钙玻璃的折射率和消光系数在频率蓝移时缓慢升高,且上升速度变小并逐渐趋于平稳。而通过分析各个固定频率下的折射率和消光系数发现,随着温度升高折射逐渐升高。因此,选用(10)式和(11)式作为 Cauchy 拟合公式的温度修正项  $n_2$  和  $\kappa_2$ 。

$$n_2 = a_4(t-95)\lambda^2 + a_5(t-95)^2\lambda + a_6(t-95)^3\lambda^2, \quad (10)$$

$$\kappa_2 = b_4(t-95)\lambda^{1/2} + b_5(t-95)^2\lambda^{1/2} + b_6(t-95)^3\lambda^{1/2}. \quad (11)$$

由于各个固定频率下的折射率在 300~305 K 和 410~415 K 中某处有一个阶跃,在 340 K 左右温度变化趋势变化;消光系数在 300~305 K 中某处有一个阶跃。因此,选用(12)式和(13)式对 Cauchy 拟合公式的温度为不连续(数据阶跃或趋势突变)处添加的修正项  $n_3$  和  $\kappa_3$ 。

$$n_3 = a_7 \left\{ \frac{\exp[5(t-302)]-1}{\exp[5(t-302)]+1} + 1 \right\} [0.00008(t-300)^2 + 0.85] + a_8 \left\{ \frac{\exp[5(t-344)]-1}{\exp[5(t-344)]+1} + 1 \right\} [0.0003(t-340)^2 + 0.0085], \quad (12)$$

$$\kappa_3 = b_7 \left\{ \frac{\exp[5(t-302)]-1}{\exp[5(t-302)]+1} + 1 \right\} [0.00028(t-300)^2 + 0.85]. \quad (13)$$

拟合公式最终可以写成如下形式:

$$n = n_1 + n_2 + n_3 = a_1 + a_2\lambda^2 + a_3\lambda^4 + a_4(t-95)\lambda^2 + a_5(t-95)^2\lambda + a_6(t-95)^3\lambda^2 + a_7 \left\{ \frac{\exp[5(t-302)]-1}{\exp[5(t-302)]+1} + 1 \right\} [0.00008(t-300)^2 + 0.85] + a_8 \left\{ \frac{\exp[5(t-344)]-1}{\exp[5(t-344)]+1} + 1 \right\} [0.0003(t-340)^2 + 0.0085], \quad (14)$$

$$\kappa = \kappa_1 + \kappa_2 + \kappa_3 = b_1 + b_2\lambda^2 + b_3\lambda^4 + b_4(t-95)\lambda^{1/2} + b_5(t-95)^2\lambda^{1/2} + b_6(t-95)^3\lambda^{1/2} + b_7 \left\{ \frac{\exp[5(t-302)]-1}{\exp[5(t-302)]+1} + 1 \right\} [0.00028(t-300)^2 + 0.85], \quad (15)$$

使用最小二乘原理,利用 95 K 的数据,拟合折射率的 Cauchy 拟合公式  $n_1$  和  $\kappa_1$ ;再以 0.75 THz 的数据,拟合温度变化的修正项  $n_2$  和  $\kappa_2$  及以温度为不连续(数据阶跃或趋势突变)处添加的修正项  $n_3$  和  $\kappa_3$ , (14) 式和(15)式中所有系数如表 1 所示。

表 1 拟合公式的系数

Table 1 The coefficients of the empirical fitting formula

Parameters	Values	Parameters	Values
$a_1$	2.45056503226215	$b_1$	0.116511677130269
$a_2$	0.0814969872499205	$b_2$	-0.590452612102752
$a_3$	-0.459075430975645	$b_3$	1.144874743434
$a_4$	$4.34930736155914 \times 10^{-5}$	$b_4$	$9.7567706137858 \times 10^{-5}$
$a_5$	$4.50031423366204 \times 10^{-6}$	$b_5$	$1.10800106545224 \times 10^{-7}$
$a_6$	$-1.6694095950269 \times 10^{-8}$	$b_6$	$-6.44159585515902 \times 10^{-10}$
$a_7$	0.014	$b_7$	0.00064
$a_8$	-0.005		

随着温度升高,温度修正项将使  $\lambda$  及其高阶相的系数变得相对过大,使低频部分失真较为严重,且考虑到继续增加修正项会影响数学美感,故拟合公式只适用于 95~410 K 的温度范围,部分拟合曲线如图 4 和图 5 所示,拟合值与实际值吻合较好。

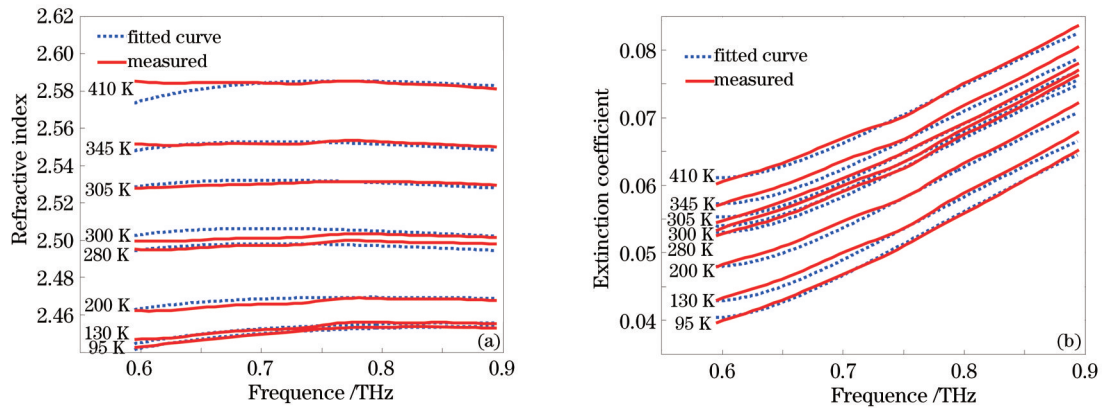


图4 部分温度下色散拟合曲线。(a)折射率;(b)消光系数

Fig.4 Fitting curves of the dispersion at the different temperatures. (a) Refractive index; (b) extinction coefficient

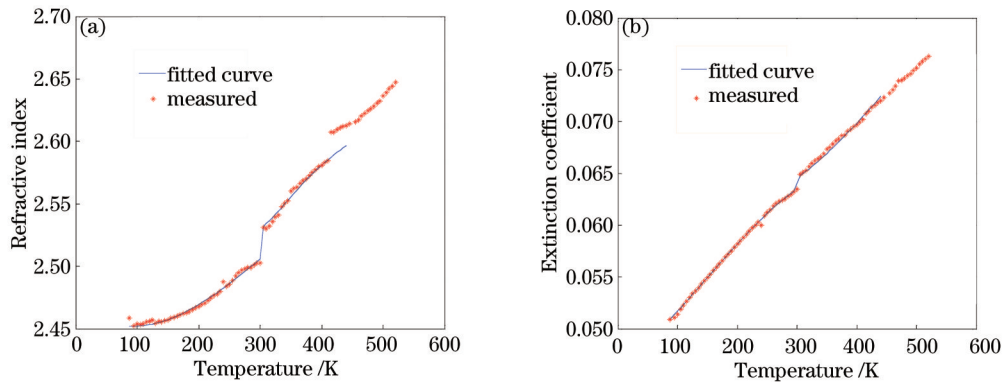


图5 0.75 THz下折射率随温度变化的曲线。(a)折射率;(b)消光系数

Fig.5 Curves of the refractive index versus temperature at 0.75 THz frequency. (a) Refractive index ; (b) extinction coefficient

## 4 结 论

测定了钠钙玻璃在90~520 K条件下,0.1~1.5 THz范围内的色散曲线,重点拟合了0.6~0.9 THz的色散曲线。依据实验数据和样品物理性质,使用数学公式较好地拟合了钠钙玻璃的色散曲线,对今后的基础和应用研究具有一定的意义。

## 参 考 文 献

- 1 V Assuncao, E Fortunato, A Marquesa, *et al.*. Influence of the deposition pressure on the properties of transparent and conductive ZnO:Ga thin-film produced by r.f. sputtering at room temperature [J]. *Thin Solid Films*, 2003, 427(1-2): 401-405.
- 2 Kyung-Hyun Kim, Hae-Won Choi, Dae-Hyung Cho, *et al.*. Electrical and optical properties of radio frequency magnetron-sputtered lightly aluminum-doped zinc oxide thin films deposited in hydrogen-argon gas [J]. *Thin Solid Films*, 2013, 540(1): 142-145.
- 3 S Balakauskas, A Koroliov, S Grebinskij, *et al.*. The terahertz emission and photoelectron spectroscopy study of CuInS<sub>2</sub> thin films [J]. *Lithuanian J Physics*, 2012, 52(3): 214-218.
- 4 Dae-Yong Shin, Kyung-Nam Kim. Electrical and optical properties of MgO films deposited on soda lime glass by a sol-gel process using magnesium acetate [J]. *J Ceram Process Res*, 2009, 10(4): 536-540.
- 5 Sebastian Priebe, Thomas Kürner. Stochastic modeling of THz indoor radio channels [J]. *Wireless Communications, IEEE*, 2013, 12(9): 4445-4455.
- 6 Di Zhang, Zhilong Ding, Tiantian Guo, *et al.*. Study of weak vibrational modes in aromatic compounds using terahertz spectroscopy [C]. *UCMMT*, 2013, 66415: 25.
- 7 Tiantian Guo, Zhilong Ding, Di Zhang, *et al.*. Study on algorithms of terahertz pulsed reflection imaging [C]. *UCMMT*,

- 2013, 66415: 60.
- 8 Tiantian Guo, Zhilong Ding, Di Zhang, *et al.*. Evaluation of wheat seeds by terahertz imaging [C]. UCMMT, 2013, 66415: 13.
- 9 Di Zhang, Zhilong Ding, Tiantian Guo, *et al.*. Experimental and theoretical studies on THz spectra of phenylthiourea compounds [C]. IRMMW-THz, IEEE, 2013, 66655: 47.
- 10 Salem B, Morris D, Aimez V, *et al.*. Pulsed photoconductive antenna terahertz sources made on ion-implanted GaAs substrates [J]. J Phys-Condens Mat, 2005, 17(46): 7327-7333.
- 11 Li Jing. Studies on the Terahertz Time-Domain Spectroscopy Signal Analysis and Substance Identification Methods Based on the Geometric Algebra [D]. Xi'an: Xidian University, 2012. 21-22.  
李 静. 基于几何代数的太赫兹时域光谱信号分析及物质识别方法研究[D].西安:西安电子科技大学, 2012. 21-22.
- 12 Zhao Shuang, Wu Fuquan. The study on dispersive equation and thermal refractive index coefficient of quartz crystal [J]. Acta Photonica Sinica, 2006, 35(8): 1183-1186.  
赵 爽, 吴福全. 石英晶体的色散方程及折射率温度系数[J]. 光子学报, 2006, 35(8): 1183-1186.
- 13 Wang Haifang, Li Yi, Yu Xiaojing, *et al.*. Study on temperature dependence of infrared optical properties of vanadium dioxide thin film [J]. Acta Optical Sinica, 2010, 30(5): 1252-1256.  
王海方, 李 毅, 俞晓静, 等. 二氧化钒薄膜的变温红外光学特性研究[J]. 光学学报, 2010, 30(5): 1252-1256.
- 14 Han Ruqi. Solid State Physics [M]. Beijing: High Education Press, 1988. 153-235.  
韩汝琦. 固体物理学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1988. 153-235.
- 15 Lumeau J, Glebova L, Golubkov V, *et al.*. Origin of crystallization-induced refractive index changes in photo-thermo-refractive glass [J]. Opt Mater, 2009, 32(1): 139-146.
- 16 Smith D Y, Inokuti M, Karstens W. Cauchy's dispersion equation reconsidered: dispersion in silicate glasses [J]. Radiation Effects and Defects in Solids, 2002, 157(6-12): 823-828.
- 17 Peiponen K E, Lucarini V, Vartiainen E M, *et al.*. Kramers-Kronig relations and sum rules of negative refractive index media [J]. Eur Phys J B, 2004, 41(1): 61-65.