

激光与光电子学进展

太赫兹光谱技术应用于聚烯烃薄膜孔隙率检测

栗擎^{1,2}, 何明霞^{1,2*}¹天津大学精密仪器与光电子工程学院精密测试技术及仪器国家重点实验室, 天津 300072;²天津大学太赫兹研究中心, 天津 300072

摘要 聚烯烃薄膜材料的孔隙率会影响材料的力学性能、绝缘性和贯通性,但少有对聚烯烃孔隙率无损检测的精确方法。本文以有效介电常数为桥梁,建立了四种材料等效折射率与孔隙率之间的等效模型;通过实际测试电池隔膜及微孔滤膜的太赫兹时域光谱,定量得到材料的折射率、介电常数、孔隙率等数据。结果表明:对于聚烯烃材料与空气的两相介质,其孔隙率与介电常数存在高相关性;采用改进的有效介质模型测得的孔隙率与常规的气体置换法测得的孔隙率的平均相对误差在 2.53% 左右;利用太赫兹光谱测量聚烯烃薄膜的孔隙率具备一定的可行性,有望成为薄膜检测的补充手段。

关键词 光谱学; 太赫兹时域光谱; 薄膜孔隙率; 有效介质理论; 聚烯烃材料

中图分类号 O433.4

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP221114

Application of Terahertz Spectroscopy in Porosity Detection of Polyolefin Films

Li Qing^{1,2}, He Mingxia^{1,2*}¹State Key Laboratory of Precision Measuring Technology and Instruments, School of Precision Instrument and Opto-electronics Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;²Center for Terahertz Waves, Tianjin University, Tianjin 300072, China

Abstract Although the polyolefin film porosity is known to affect the material's mechanical properties, insulation, and penetration, few accurate methods are available for its nondestructive detection. In this study, the effective permittivity is used as a bridge for establishing four equivalent models between the equivalent refractive index and porosity of materials. By practically testing the terahertz time-domain spectrum of the battery separator and microporous filter membrane, the refractive index, permittivity, porosity, and other material properties are quantitatively obtained. The results show that for a biphasic medium comprising the polyolefin material and air, the porosity and permittivity are highly correlated. The average relative error is approximately 2.53% between the porosities measured using the improved effective medium model and conventional gas displacement method; therefore, terahertz-spectroscopy-based porosity measurements are feasible for polyolefin films and should become a supplementary film-detection method.

Key words spectroscopy; terahertz time-domain spectroscopy; thin film porosity; effective medium theory; polyolefin material

1 引言

具备过滤功能的聚烯烃薄膜材料,在日常生活、工业生产中均有巨大的应用。薄膜材料既需要有一定的机械强度、硬度、耐磨性和热稳定性,又需要有良好的贯通性以实现过滤的功能需要。这就对材料的孔隙率提出了较高的要求。孔隙率定义为孔隙(或空白空间)

的体积占总体积的比例。现有的薄膜孔隙率的主流检测方法有吸液计算法、压汞测试法、显微照相法等^[1],这些方法或需要对薄膜材料进行一定的破坏,不能实现无损检测,或操作繁琐、检测速度低下,无法实现快速、大批量检测。随着材料的愈发复杂与检测需求的扩大,急需新的检测手段作为补充。

太赫兹 (THz) 无损检测是一种新兴的无损检测技

收稿日期: 2022-03-25; 修回日期: 2022-04-22; 录用日期: 2022-05-12; 网络首发日期: 2022-05-22

通信作者: hmmmxx@tju.edu.cn

术,它以不损伤或不破坏被测材料的结构和稳定性为前提,利用太赫兹波来获取材料的特性和内部结构信息^[2]。太赫兹波是指频率在 0.1~10 THz 范围的电磁波,介于微波与红外之间,具备瞬态性、高透性、安全性、指纹谱性等优点,因此太赫兹检测技术在材料性质、结构及无损检测等领域具有广阔的应用前景。在孔隙检测上,太赫兹光谱技术在药片、热障涂层、陶瓷材料等材料的孔隙率^[3-7]、孔径形态检测^[8-9]上均有应用。使用太赫兹光谱技术检测薄膜孔隙率,既具有一定的可行性,又具有独特优势。但这些研究中样品的孔径形态以压缩自然形成的梭形闭孔为主,对于薄膜材料中的窄长通孔,缺乏针对性研究。本文以有效介质模型为基础,提出一种通过太赫兹时域光谱进行薄膜材料孔隙率检测的方法,通过对薄膜光学参数的提取,实现薄膜孔隙率的无损检测,并对不同孔径尺寸的薄膜光谱信息进行了分析。

2 薄膜孔隙率测量的基本原理

对于混合电介质材料,其光谱响应结果可通过有效介质模型理论进行表征。如图 1^[10]所示,样品通过太赫兹时域光谱(THz-TDS)系统后,通常根据材料微结构的不同,选择相应的有效介质模型描述整体介电常数与各组分单独的介电常数之间的关系。

常见的有效介质模型主要包含 MG 模型、PSV 模型、BM 模型以及 LLL 模型^[11],各模型对材料的结构提出了不同的假设,适用于不同的应用场景。其中 LLL 模型要求各组分之间介电差异较小,对聚合物中各组分的形态则没有具体要求,适宜多孔材料。BM 模型适用于基底材料与空气组分接近的情况。对于聚烯烃材质的薄膜材料,可视为空气与聚烯烃材料的两相混

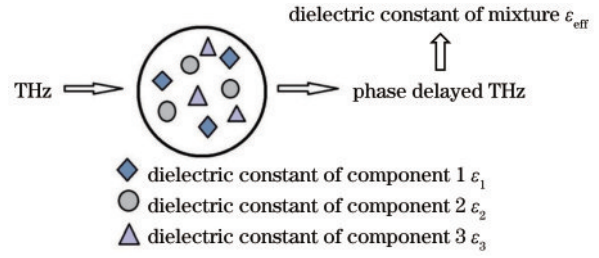


图 1 THz-TDS 系统中混合物样品组成示意图^[10]
Fig. 1 Composition diagram of mixture sample prepared for THz-TDS system^[10]

合结构,孔隙率视其具体的功能而定,如本文使用的锂电池隔膜材料的孔隙率在 40%~60% 之间,因此,选用 LLL 模型与 BM 模型进行后续分析。

对于空气与固体基质组成的两相介质,LLL 模型的描述为

$$\epsilon_{\text{eff}}^{\frac{1}{3}} = v_{\text{air}}\epsilon_{\text{air}}^{\frac{1}{3}} + v_{\text{int}}\epsilon_{\text{int}}^{\frac{1}{3}}, \quad (1)$$

式中: v_{air} 和 v_{int} 分别为空气与固体基质所占的体积; ϵ_{air} 和 ϵ_{int} 分别为空气和基质的介电常数; ϵ_{eff} 为材料整体的有效介电常数。

一般的 BM 模型将样品的整体介电常数描述为

$$\sum_{i=1}^m v_i \frac{\epsilon_i - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_i + Y\epsilon_{\text{eff}}} = 0, \quad (2)$$

式中: v_i 为混合电介质中各组分的体积; ϵ_i 和 ϵ_{eff} 分别为样品中各组分及样品整体的介电常数; Y 为去极化因子,用于表征样品中夹杂物(即空气)的形状。

根据维纳边界理论,当形状因子 Y 的取值为 0 时,样品中的孔形态表现为细长针状孔,此时孔的方向垂直于入射平面,空气与基底介质呈现并联形态,称为维纳上界。当 Y 取 1 时,孔形态表现为扁平孔,空气与基底介质串联,称为维纳下界,如图 2^[12]所示。

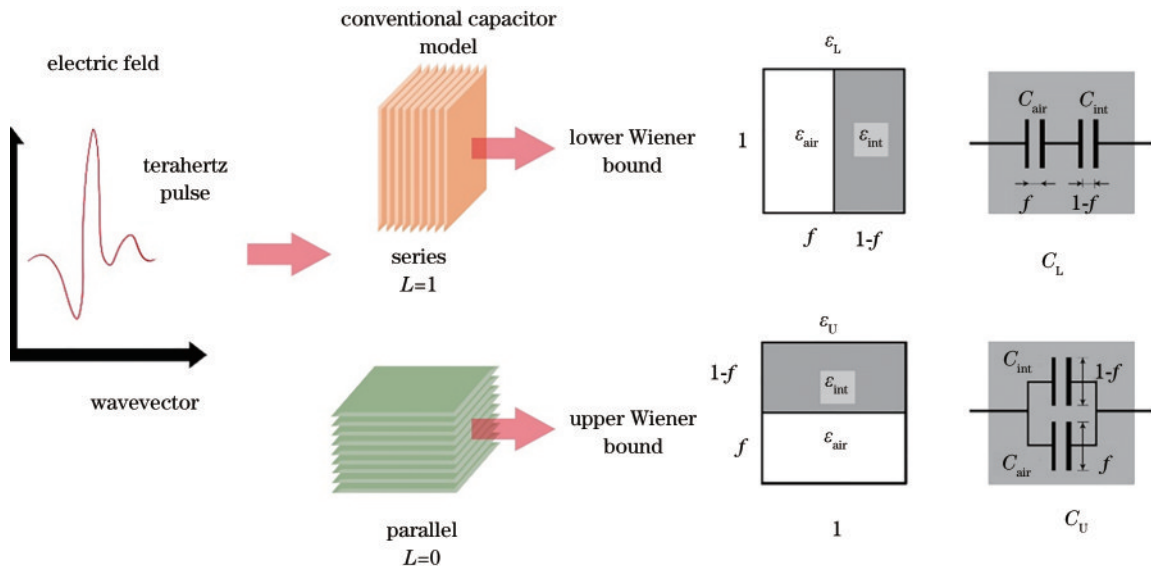


图 2 维纳边界模型^[12]
Fig. 2 Wiener bounds model^[12]

对于维纳上界模型,样品可视为串联电容:

$$C_U = C_{\text{air}} + C_{\text{int}o} \quad (3)$$

样品的有效介电常数 ϵ_{eff} 与材料的孔隙率 f 的关系可以表述为

$$\epsilon_{\text{eff}} = f(1 - \epsilon_{\text{int}}) + \epsilon_{\text{int}o} \quad (4)$$

由于空气的介电常数已知,材料整体的有效介电常数可由实验测得,因此在已知基底材料的介电常数的情况下,材料的孔隙率是唯一确定的。

材料的介电常数^[13]可由下式计算:

$$\epsilon = n^2 - k^2, \quad (5)$$

式中: n 为材料的折射率; k 为消光系数,对于聚烯烃隔膜材料来说,其数值远远小于折射率,故在实际计算中实介电常数直接取为折射率的平方。

在经典几何光学中,波束透过某一介质时的飞行时间由光束的光程决定,即介质的折射率和厚度的乘积。假设薄膜样品为均匀介质,各部分的折射率相同,记为等效折射率 n_{eff} ^[14]。材料的有效折射率与飞行时间的关系可表述为

$$2(n_{\text{eff}} - n_{\text{air}})d = \Delta t c, \quad (6)$$

式中: n_{air} 为空气折射率,一般取 $n_{\text{air}} = 1$; Δt 为脉冲太赫兹透过样品与参考信号的飞行时间差; c 为真空中的光速; d 为样品的厚度。至此,通过测量材料的有效折射率及一组已知孔隙率的聚烯烃薄膜的参考数据,就可以实现对于后续未知孔隙率的薄膜材料的检测。

3 实验与结果讨论

3.1 实验样品与实验仪器

实验采用天津大学太赫兹研究中心的 Menlo System TeraSmart 全光纤式 THz-TDS 系统,该系统由飞秒激光器、发射天线、接收天线、光纤延迟线以及锁相装置组成,中心波长为 1560 nm,光谱范围大于 5 THz,激光重复频率为 100 MHz,脉冲宽度小于 90 fs,环境温度和相对湿度分别保持在 23 °C 和 4%

以下。

本实验所采用的样品总共包含三组:第一组为锂电池正极的磷酸铁锂涂层材料,尺寸约为 10 cm × 10 cm;第二组为孔隙率范围在 40%~60% (梯度为 5%) 的三层聚丙烯/聚乙烯 (PP/PE/PP) 锂电池隔膜材料,尺寸约为 5 cm × 5 cm,此外还有三组孔隙率分别为 40%、45%、53% 的样品,用于对本征介电常数进行推算;第三组材料为聚丙烯 (PP) 材质的微孔滤膜,分别包含 0.45、2、3 μm 三种孔径尺寸,薄膜尺寸为直径 5 cm 的圆形材料。

样品的标准孔隙率使用气体置换法测得,采用仪器为 3H-2000TD1 型全自动真密度分析仪,实验气体压力约为 75 kPa (冲入氮气)、温度约为 16 °C,相对湿度约为 5%。以此测得的孔隙率作为标准孔隙率与实验结果进行对比。

3.2 薄膜材料的等效介电常数检测实验

在本实验中,材料的介电常数检测是孔隙率检测的基础。本实验采用反射式 THz-TDS 系统,其具体工作原理和光路图可见文献[15],此处不再赘述。在采集太赫兹时域信号的过程中,首先在不放置样品的情况下采集参考信号,随后对于每个样品的时域反射信号进行采样,并进行四次重复实验以降低系统误差的影响。样品的实际厚度采用流涂层测厚仪 SIN-EC770 测量,对于每一个样品进行十次采样,取均值。

在完成样品太赫兹光谱时域信号采集和厚度测量后,需测量信号与参考信号之间的时间延迟^[16-17]。在实际的实验过程中,由于材料的厚度较薄(范围为 35~250 μm),如图 3(a)所示,反射信号在时域上发生明显的混叠,难以从时域上明显区分。对此,采用集合经验模态分解 (EEMD) 方法对混叠的信号进行分解^[18],获得时域信号的各个本征模态函数,分解后的双重信号如图 3(b)所示。分解信号的拟合结果与时域光谱信号的对比如图 3(a)所示。

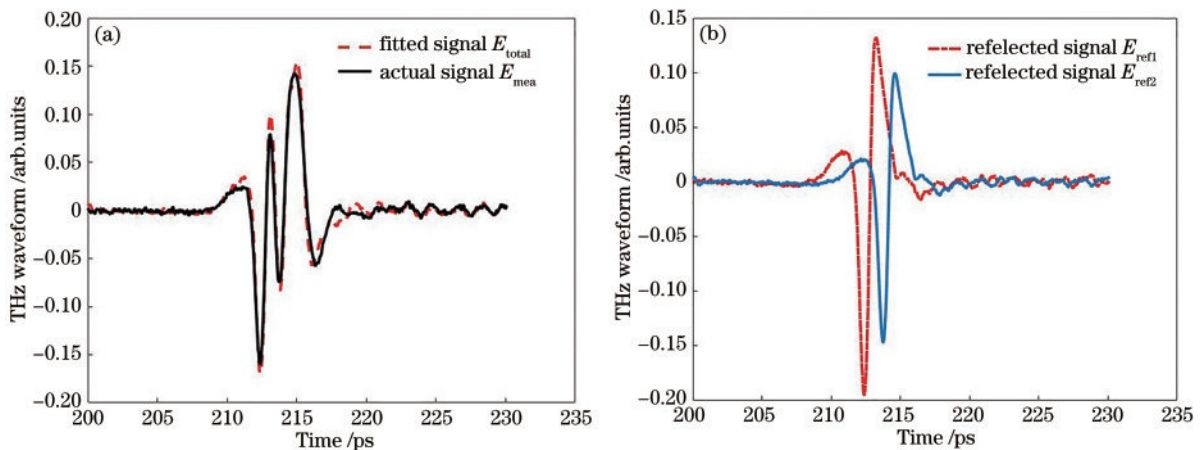


图3 锂电池正极涂层薄膜厚度提取。(a) THz-TDS信号与EEMD拟合结果;(b)分解后的双重时域信号

Fig. 3 Thin film thickness extraction of cathode coating for lithium battery. (a) THz-TDS signal and EEMD fitting results; (b) dual time-domain signal after decomposition

在完成飞行时间的提取之后,代入式(6)即可求得薄膜材料的等效折射率,再经式(5)可计算得到材料的等效介电常数。下面将分别讨论材料的等效介电常数与孔隙率、孔径之间的关系。

3.3 介电常数与孔隙率的关系讨论

使用前文提到的 LLL 模型、两种 BM 模型与维纳下界模型,通过 Matlab 软件对 PP/PE/PP 锂电池薄膜的有效介电常数 ϵ_{eff} 进行模拟,其结果如图 4 所示。

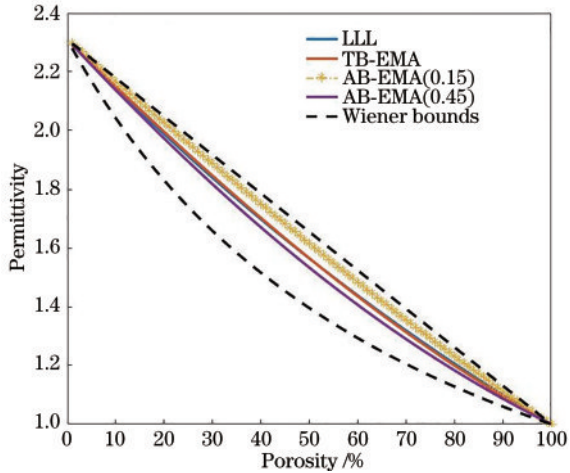


图 4 常见的有效介质模型下孔隙率与介电常数的关系
Fig. 4 Relationship between porosity and permittivity using common effective medium models

图 4 展示的是孔隙率发生改变时,有效介电模型对介电常数值值的预测。其中 BM 模型由于形状因子 Y 值的取值不同,存在多种形式:

$$Y = \frac{1}{1 + 1.6 \left(\frac{a}{b}\right) + 0.4 \left(\frac{a}{b}\right)^2} \quad (7)$$

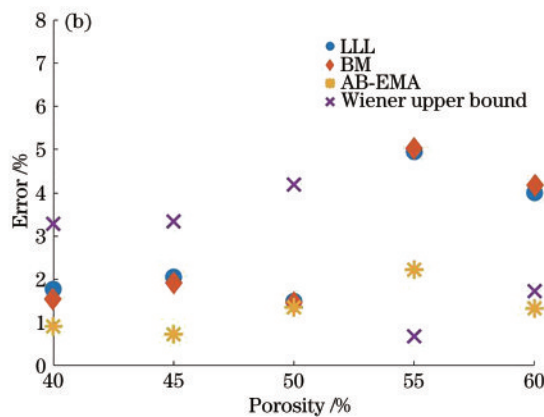
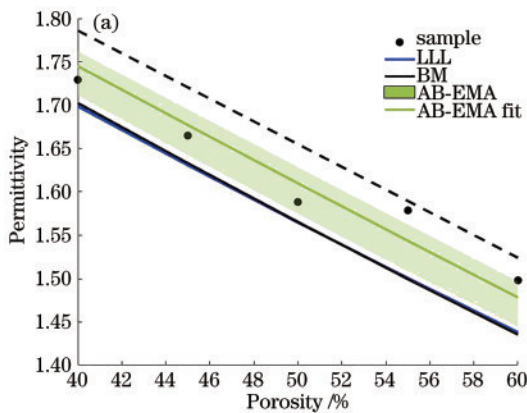


图 5 有效介质模型的模拟结果。(a)与介电常数检测结果拟合;(b)绝对误差值

Fig. 5 Simulation results of effective medium model. (a) Fitting with permittivity detection results; (b) absolute error value

应用 LLL 模型、两种 BM 模型与维纳上界模型,可以通过样品有效介电常数 ϵ_{eff} 值对电池隔膜样品的孔隙率进行计算,并与采用气体置换法得到的标准孔隙率进行比较,其结果如表 1~3 所示。此外,薄膜材料的孔径尺寸约在 0.01~0.10 μm 之间,远小于太

赫兹辐射的波长,散射效应的影响可以忽略不计。基于 $Y = 1/3$ 的球形孔隙 ($a=b=c$) 的简单假设被称为 TB-EMA 模型,当聚合物中孔隙的形状明显偏离球形时, TB-EMA 方法存在一定的局限性,会引入与对称性相关的误差。在实际应用中往往由最小二乘拟合来估算 Y 值,此方法也称为 AB-EMA^[19-20],此处选用了 0.15 与 0.45 两种 Y 值来进行模拟。

由图 4 可知,LLL 与 BM 模型所模拟的介电常数和孔隙率之间呈现较高的线性相关性,且二者的模拟结果相差不大,根据拟合参数,其线性相关性可写为 $\epsilon_{\text{eff}} = -0.13f + 2.31$,其中 f 为样品孔隙率分数(单位为%)。而 AB-EMA 模型中形状因子 Y 值的选择,通过改变孔隙的形状对介电常数的模拟值产生影响。当 Y 值的选择高于 $1/3$ 时,样品中大部分的孔径呈平行于入射表面的姿态,串联电容占据主流,其曲线的形状更接近于维纳下界,反之同理。三种有效介质模型的模拟结果均在维纳边界的范围内,由聚烯烃过滤薄膜的电镜照片观察可知,其孔隙的分布可视为垂直于薄膜表面的柱形通孔,因此可以推测,实际样品的有效介电常数检测结果应接近于维纳上界。

图 5(a) 展示了常见的有效介质模型对介电常数的模拟结果与实际的测量结果,黑色样品点的横轴对应为气体置换法检测所得的孔隙率,纵轴为 THz-TDS 检测所得的介电常数值。实测值高于 LLL 模型与 BM 模型,低于维纳上界,而引入了形状因子 Y 的 AB-EMA 模型展现出了良好的拟合效果,通过式(2)进行最小二乘迭代,最终拟合的结果值为 0.17。图 5(b) 展示了实验数据与有效介质模型模拟结果之间的绝对误差值在 0.5%~5.0% 之间,证实了有效介质模型具备表征两相材料孔隙率的能力,THz-TDS 检测材料的孔隙率具备一定的可行性。

赫兹辐射的波长,散射效应的影响可以忽略不计。

由表 1~3 可知,使用 AB-EMA 模型计算出的孔隙率最接近真实孔隙率,其平均误差约为 2.53%,这与前文介电常数模拟实验的结论相符,其相关系数更是高达 0.9824。LLL 模型的平均误差为 6.75%,其检测

表 1 PP/PE/PP 隔膜的孔隙率理论值与实验值 (LLL 模型)

Table 1 Theoretical and experimental porosity values of PP/PE/PP separator (LLL model)

No.	Porosity (theoretical value)	Porosity (experimental value)	Relative error / %
1	40	37.78	5.54
2	45	42.46	5.63
3	50	48.19	3.61
4	55	48.93	11.00
5	60	55.19	8.01

表 2 PP/PE/PP 隔膜的孔隙率理论值与实验值 (AB-EMA 模型)

Table 2 Theoretical and experimental porosity values of PP/PE/PP separator (AB-EMA model)

No.	Porosity (theoretical value)	Porosity (experimental value)	Relative error / %
1	40	39.87	0.32
2	45	45.53	1.17
3	50	52.73	5.46
4	55	53.69	2.39
5	60	61.99	3.33

表 3 PP/PE/PP 隔膜的孔隙率理论值与实验值 (维纳上界模型)

Table 3 Theoretical and experimental porosity values of PP/PE/PP separator (Wiener upper bound model)

No.	Porosity (theoretical value)	Porosity (experimental value)	Relative error / %
1	40	44.33	10.83
2	45	49.24	9.42
3	50	55.08	10.16
4	55	55.82	1.49
5	60	61.97	3.29

得出的孔隙率值均低于实际孔隙率,其原因可能是模型中并未考虑孔径的形态。维纳上界模型的平均误差约为 7.05%,且三组数据明显高于实际孔隙率,其原因可能是薄膜的实际结构中空气并非严格的柱形,存在一定的并联结构。

本实验中所用的本征介电常数(零空隙时的介电常数值),是通过检测三组具有已知孔隙率分数(40%、45%和 53%)的样品有效介电常数、LLL 和 BM 模型以及零孔隙率近似(ZPA)模型推算所得,其对比结果如表 4 所示。此外,还额外检测了一组孔隙率为 0 的纯 PP 薄膜的有效介电常数,检测结果为 2.26,由于实际很难保证薄膜中的空隙含量为 0,因此结果与理论模型推导结果接近且略小于理论结果。

表 4 PP 隔膜及 PP/PE/PP 隔膜的本征介电常数

Table 4 Intrinsic permittivity of PP separator and PP/PE/PP separator

Model	Average value	Max	Min	Variance
LLL	2.2848	2.2967	2.2609	0.0021
AB-EMA	2.3066	2.3143	2.2877	0.0002
Wiener upper bound	2.2748	2.3102	2.2304	0.0037

对于造成系统偏移的因素,包含以下两点:一是样品的光学厚度较薄,反射信号在时域上发生混叠,依赖于集合经验模态分解的方法进行处理,因此其检测精度受制于 THz-TDS 系统的时间分辨率;二是本文的测量模型采用的是反射式系统,当样品基底所在平面的法线方向相对于太赫兹波出射方向存在偏移角度 θ 时,会导致光程产生误差^[21]:

$$\Delta d = 2d \left[\frac{\sin^2 \theta}{(\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) \sqrt{n^2 - \sin^2 \theta}} + \frac{n}{\sqrt{n^2 - \sin^2 \theta}} - 1 \right] \quad (8)$$

对于厚度在 100 μm 左右不同折射率的样品,由于偏移角度产生的折射率误差如表 5 所示。

表 5 测量误差

Table 5 Measurement errors

n	$\theta = 1^\circ / \%$	$\theta = 2^\circ / \%$	$\theta = 3^\circ / \%$	$\theta = 4^\circ / \%$	$\theta = 5^\circ / \%$
1.5	0.036	0.144	0.326	0.581	0.905
1.7	0.027	0.108	0.249	0.438	0.689
2.0	0.019	0.076	0.173	0.306	0.481

3.4 介电常数与孔径的关系讨论

在聚烯烃材料的生产中,由于功能需求不同,相同成分、孔隙率的样品可能会具有不同的孔径。不同的孔径是否会对样品的介电常数产生影响,从而使前文建立的介电常数——孔隙率模型产生误差,进而影响孔隙率的检测精度,本节通过三组样品的 THz-TDS 检测结果对此进行讨论。

对孔隙率约在 80% 左右,孔径尺寸分别为 0.45、2、3、5 μm 的聚丙烯微孔滤膜进行反射式 THz-TDS 检测,其具体的实验流程与上一节中描述的相同,对给定孔径尺寸和孔隙率的三个不同样品提供的数据进行平均。

表 6 展示了不同孔径样品的相对介电常数与其对应的孔隙率,观察可知样品的相对介电常数值与孔径的尺寸并无明显关系,经计算,其相关系数仅为 0.35。这与在聚合物压片、氧化物陶瓷压片等材料中孔径尺寸的影响存在差异,原因可能是与样品的内部结构与制作工艺有关。在药片等聚合物的压制过程中,产生孔径的尺寸与赋形剂本身的形态、性质、压制时施加的

表 6 不同孔径的微孔滤膜的厚度、介电常数与孔隙率信息
Table 6 Thickness, permittivity, and porosity of microporous membranes with different pore sizes

Pore size / μm	$d / \mu\text{m}$	ϵ_{eff}	Porosity /%
0.45	221	1.27	76
2	186	1.31	81
3	192	1.31	82
5	205	1.29	78

压力大小存在关联^[22],同种材质下,孔径尺寸较大的聚合物往往孔隙率较高。而在聚烯烃微孔滤膜的制作过程中,无论是通过物理手段的热熔纤维拉伸,还是通过化学手段的半透膜过滤,孔径尺寸与材料本身的孔隙率均无明显关系,进而在介电常数上由于样品个体孔隙率之间的差异呈现无规则分布。

4 结 论

以材料的介电性质为基础,通过 LLL、BM、AB-EMA、维纳上界模型等有效介质模型,对三层 PP/PE/PP 复合薄膜的折射率、介电常数、孔隙率的关系进行了定量研究。实验结果表明:对于聚烯烃材料与空气的两相介质,其孔隙率与介电常数存在高度相关性,其相关系数达到了 0.9822;AB-EMA 模型更符合薄膜的实际结构,其测得的孔隙率与常规的气体置换法测得的孔隙率的平均相对误差在 2.53% 左右,可以在理想情况下对薄膜孔隙率实现较为精确的检测;检测过程较为简便,无需对样品进行破坏,因此利用太赫兹光谱大批量测量聚烯烃的孔隙率具有一定的可行性,有望成为薄膜检测的补充手段。但本文所使用的方法高度依赖于折射率检测的精确程度,对于一些过薄或介电常数与空气差异不大的样品难以实现精确检测;且本文所使用的薄膜结构与成分均较为简单,对于陶瓷、无纺布等热门薄膜材料的适用性并未进行讨论,需要进一步研究完善。

参 考 文 献

- [1] ISO. Evaluation of pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption: part 1: mercury porosimetry: BS ISO 15901 [S]. Geneva: ISO, 2016.
- [2] 张雾旸,任姣姣,陈思宏,等.小波去噪在太赫兹无损检测中的应用[J].中国激光,2020,47(1):0114001.
Zhang J Y, Ren J J, Chen S H, et al. Application of wavelet denoising in terahertz nondestructive detection [J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(1): 0114001.
- [3] Lu X X, Sun H H, Chang T Y, et al. Terahertz detection of porosity and porous microstructure in pharmaceutical tablets: a review[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2020, 591: 120006.
- [4] Hakobyan D, Hamdi M, Redon O, et al. Non-destructive evaluation of ceramic porosity using terahertz

time-domain spectroscopy[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2022, 42(2): 525-533.

- [5] Ye D D, Wang W Z, Zhou H T, et al. *In-situ* evaluation of porosity in thermal barrier coatings based on the broadening of terahertz time-domain pulses: simulation and experimental investigations[J]. Optics Express, 2019, 27(20): 28150-28165.
- [6] Bawuah P, Mendia A P, Silfsten P, et al. Detection of porosity of pharmaceutical compacts by terahertz radiation transmission and light reflection measurement techniques[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2014, 465(1/2): 70-76.
- [7] 赖慧彬,何明霞,田甜,等.基于太赫兹光谱的固体片剂孔隙率研究[J].光学学报,2018,38(6):0630001.
Lai H B, He M X, Tian T, et al. Porosity of tablets based on terahertz spectroscopy[J]. Acta Optica Sinica, 2018, 38(6): 0630001.
- [8] Markl D, Bawuah P, Ridgway C, et al. Fast and non-destructive pore structure analysis using terahertz time-domain spectroscopy[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2018, 537(1/2): 102-110.
- [9] Bawuah P, Chakraborty M, Ervasti T, et al. A structure parameter for porous pharmaceutical tablets obtained with the aid of Wiener bounds for effective permittivity and terahertz time-delay measurement[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2016, 506(1/2): 87-92.
- [10] 张天尧,张朝晖,Arnold Mark A. 聚合物及其混合物的太赫兹介电性质测定与分析方法[J].光谱学与光谱分析,2019,39(6):1689-1694.
Zhang T Y, Zhang Z H, Arnold M. Dielectric analysis of polymeric materials and mixtures using terahertz time domain spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2019, 39(6): 1689-1694.
- [11] Parrott E P, Zeitler J A, Gladden L F. Accurate determination of optical coefficients from chemical samples using terahertz time-domain spectroscopy and effective medium theory[J]. Optics Letters, 2009, 34(23): 3722-3724.
- [12] Anuschek M, Bawuah P, Zeitler J A. Terahertz time-domain spectroscopy for powder compact porosity and pore shape measurements: an error analysis of the anisotropic Bruggeman model[J]. International Journal of Pharmaceutics: X, 2021, 3: 100079.
- [13] 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): 409-415.
- [14] Silfsten P, Kontturi V, Ervasti T, et al. Kramers-Kronig analysis on the real refractive index of porous media in the terahertz spectral range[J]. Optics Letters, 2011, 36(5): 778-780.
- [15] Smith R M, Arnold M A. Terahertz time-domain spectroscopy of solid samples: principles, applications, and challenges[J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2011, 46(8): 636-679.
- [16] 曹丙花,郑德栋,范孟豹,等.基于太赫兹时域光谱技术的多层涂层高效可靠测厚方法[J].光学学报,2022,

- 42(1): 0112001.
Cao B H, Zheng D D, Fan M B, et al. Efficient and reliable thickness measurement method for multilayer coatings based on terahertz time-domain spectroscopy technology[J]. *Acta Optica Sinica*, 2022, 42(1): 0112001.
- [17] 王奇书, 牟达, 周桐宇, 等. 玻纤复合材料分层缺陷太赫兹无损检测技术[J]. *光学学报*, 2021, 41(17): 1712003.
Wang Q S, Mu D, Zhou T Y, et al. Terahertz nondestructive test of delamination defects in glass-fiber-reinforced composite materials[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(17): 1712003.
- [18] Huang N E, Shen Z, Long S R, et al. The empirical mode decomposition and the Hilbert spectrum for nonlinear and non-stationary time series analysis[J]. *Proceedings of the Royal Society of London Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1998, 454(1971): 903-995.
- [19] Markl D, Yassin S, Wilson D I, et al. Mathematical modelling of liquid transport in swelling pharmaceutical immediate release tablets[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2017, 526(1/2): 1-10.
- [20] Bawuah P, Markl D, Farrell D, et al. Terahertz-based porosity measurement of pharmaceutical tablets: a tutorial [J]. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, 2020, 41(4): 450-469.
- [21] 张洪楨, 何明霞, 石粒力, 等. 随机优化算法应用于太赫兹测厚方法的研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(10): 3066-3070.
Zhang H Z, He M X, Shi L L, et al. Terahertz thickness measurement based on stochastic optimization algorithm [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(10): 3066-3070.
- [22] Juuti M, Tuononen H, Prykäri T, et al. Optical and terahertz measurement techniques for flat-faced pharmaceutical tablets: a case study of gloss, surface roughness and bulk properties of starch acetate tablets[J]. *Measurement Science and Technology*, 2009, 20(1): 015301.