

基于二维相关分析的 ZnS 材料声子交互作用

刘华松^{1,2}, 杨霄¹, 刘丹丹¹, 李士达¹, 季一勤^{1,2*}, 张锋¹, 陈德应²

(1 中国航天科工飞航技术研究院 天津津航技术物理研究所,天津市薄膜光学重点实验室,天津,300308;

2 哈尔滨工业大学 光电子技术研究所,可调谐激光技术国防科技重点实验室,黑龙江 哈尔滨,150080)

摘要:硫化锌材料是长波红外光学窗口材料优选材料之一. 针对化学气相沉积(CVD)和热压成形(HP)两种工艺制备的硫化锌材料,研究了从室温到600℃的光谱透过率变化现象,基于二维相关光谱分析技术,获得了长波吸收区内的声子交互作用. 研究表明:在700~1250 cm⁻¹的长波吸收波段,CVD ZnS的声子频率为横向振动模式下(TO)的三次谐波频率和纵向声学模式下(LA)的三次谐波频率;HP ZnS的声子频率分别为3TO、3LA和4LA,并且在温度作用下的响应顺序依次为3LA、3TO和4LA. 两种工艺制备的ZnS杂质振动吸收在温度作用下对2000~1250 cm⁻¹范围内的光谱透过率产生影响,出现不同程度的透过率增加现象,由于两者含有杂质的区别,在高温下CVD ZnS的透过率变化比HP ZnS较为显著.

关键词: CVD ZnS; HP ZnS; 声子; 二维相关分析

中图分类号: O482 **文献标识码:** A

Multi-phonon interaction of ZnS material based on two-dimensional correlation analysis

LIU Hua-Song^{1,2}, YANG Xiao¹, LIU Dan-Dan¹, LI Shi-Da¹, JI Yi-Qin^{1,2*}, ZHANG Feng¹, Chen De-Ying²

(1. Tianjin Key Laboratory of Optical Thin Film, Tianjin Jinhang Technical Physics Institute, HIWING Technology Academy of CASIC, Tianjin 300308, China;

2. National Key Laboratory of Science and Technology on Tunable Laser, Institute of Opto-electronics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China)

Abstract: Zinc sulfide material is one of the important materials for infrared optical window in the long wavelength region. In this paper, the change of the spectral transmittance from room temperature to 600℃ was studied for the zinc sulfide materials prepared by chemical vapor deposition (CVD) and hot pressing (HP). Based on the two-dimensional correlation spectrum analysis technique, the interaction of the phonons in the long wave absorption region was obtained. In the long wave absorption band from 700 cm⁻¹ to 1250 cm⁻¹, the phonon frequencies of CVD ZnS are the third harmonic frequencies in the transverse vibration mode (TO) and the third harmonic frequency in the longitudinal acoustic mode (LA). The phonon frequencies of HP ZnS are 3TO, 3LA and 4LA, and the response under temperature is 3LA, 3TO and 4LA in proper order. The vibration absorption of ZnS impurity prepared by the two techniques has an effect on the spectral transmittance in the range from 1250 cm⁻¹ to 2000 cm⁻¹ under the action of temperature, and the increase of the transmittance in different degrees occurs. Because of the difference of impurities, the transmittance of CVD ZnS is more significant than that of HP ZnS at high temperature environment.

Key words: CVD ZnS, HP ZnS, phonon, two-dimensional correlation analysis

PACS: 42.70.-a, 78.30.Jw, 78.66.-w, 74.25.Kc

收稿日期:2017-04-17,修回日期:2017-07-09

Received date: 2017-04-17, revised date: 2017-07-09

基金项目:国家自然科学基金(61405145, 61235011),天津市自然科学基金重点基金(15JCZDJC31900),中国博士后科学基金(2014M560104, 2015T80115)

Foundation items: Supported by the National Natural Science Foundation of China (61405145, 61235011), the Natural Science Foundation of Tianjin, China (15JCZDJC31900), and Project Funded by China Postdoctoral Science Foundation (2014M560104, 2015T80115)

作者简介(Biography): 刘华松(1980-),男,辽宁阜新人,天津津航技术物理研究所,研究员,理学博士,主要从事高性能光学薄膜设计与制备技术研究. E-mail: liuhuasong@hotmail.com

引言

红外探测与成像技术在现代科研、军用和民用领域具有重要的意义,如红外测温、红外热像仪、红外制导、红外光谱遥感等,通过探测目标的红外辐射特性进而实现对目标的识别、捕获、监视和瞄准跟踪等.在红外成像与探测设备中,光学窗口是光学系统的核心元件,随着中波红外向长波红外探测的技术发展,目前可用作长波红外光学窗口的主要材料有 Ge、ZnS、ZnSe 等.综合考虑红外透过、热学、化学和力学性能,ZnS 材料是目前用作长波红外光学窗口的最佳优选材料之一^[1].

在高速飞行平台上应用的 ZnS 光学窗口,尤其是高速飞行的气动热力效应,光学窗口需承载较高的热应力和热冲击,在气动加热条件下要求硫化锌材料自身的热辐射小,并且具有抗热冲击能力.因此,硫化锌的高温光学特性的评价成为光学窗口的关键技术之一. Blodgett 等人已经在实验上证明,在温度升高的作用下,硫化锌材料的长波振动吸收截止限向短波方向移动^[2];在实验研究上,大量报道获得了 ZnS 材料的波长-透过率与温度的关系. Hahn 等人给出了硫化锌材料长波光学振动吸收系数随着温度变化的演化规律,多声子吸收是这种变化的物理机制^[3].为了获得声子之间的交互作用,人们通过对吸收峰的合频或倍频获得声子频率,解释了声子的交互作用.硫化锌光学透过率随着温度变化的本质就是热对声子作用的结果.

1989 年, Noda 提出了二维相关光谱分析技术^[4],将光谱内的特征峰扩展到二维,从二维光谱中得到从平面谱图中难以发现的附加信息,该方法有利于研究含多种复杂成分或复合特征峰体系的交互作用.本文尝试将二维相关光谱分析技术应用于硫化锌的高温光谱透过率特性研究中,将温度等效为扰动条件,将波数-透过率平面图形转化为二维光谱,从二维光谱中获得 ZnS 材料的声子交互作用.

1 变温光谱测试与二维相关分析

1.1 二维相关光谱分析理论

二维相关光谱是将光谱的强度作为两个独立光谱变量的函数的技术,该光谱的谱图包含两个独立变量和光谱强度,其中两个独立变量为二维平面,而光谱强度则垂直于该平面.在传统的光谱分析中,常获得波长(波数)和透过率(反射率、吸光度)的平面图形,对测试样品施加一定的扰动作用即可实现二

维相关光谱的测试^[5,6].在硫化锌材料高温光谱特性研究中,扰动变量为温度 t ,透过率特性记为 $y(\omega)$, ω 为波数,样品受到温度作用后的动态光谱为:

$$\tilde{y}(\omega, t) = \begin{cases} y(\omega, t) - \bar{y}(\omega, t) & T_{\min} < t < T_{\max} \\ 0 & \text{other} \end{cases}, \quad (1)$$

T_{\min} 和 T_{\max} 为作用样品的最小温度和最大温度. $\bar{y}(\omega, t)$ 为参考光谱,即可以使平均光谱,也可以是任意温度点下的光谱,使用平均光谱表示为:

$$\bar{y}(\omega, t) = \left(\frac{1}{T_{\max} - T_{\min}} \right) \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} y(\omega, t) dt. \quad (2)$$

动态光谱的意义就是光谱强度的瞬时变化.

二维相关强度 $Y(\omega_1, \omega_2)$ 表示在温度 t 作用的区间内,不同波数 ω_1 和 ω_2 的光谱强度变化的动态交叉相关函数.由于相关函数不依赖于两个波数下的光谱强度,因此 $Y(\omega_1, \omega_2)$ 表示为复数形式:

$$Y(\omega_1, \omega_2) = \Phi(\omega_1, \omega_2) + i\Psi(\omega_1, \omega_2), \quad (3)$$

上述复数的实部 Φ 和虚部 Ψ 分别被称作同步二维相关强度谱和异步二维相关强度谱,描述了两个独立的波数 ω_1 和 ω_2 在温度范围 T_{\min} 和 T_{\max} 之间的温度作用下,光谱变化行为的相同点和同点.由于 ZnS 的声子在热作用下导致光谱透过率出现吸收峰,因此通过对变温的光谱透过率分析,可以判断不同声子之间是否存在交互作用.二维相关强度谱的计算过程如下:

$$Y_1(v) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{y}(\omega_1, t) e^{-int} dt, \quad (4)$$

$$Y_2(v) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{y}(\omega_2, t) e^{int} dt, \quad (5)$$

$$Y(\omega_1, \omega_2) = \frac{1}{\pi(T_{\max} - T_{\min})} \int_{-\infty}^{\infty} Y_1(v) \cdot Y_2^*(v) dv, \quad (6)$$

$Y(v)$ 是动态光谱强度的傅里叶变换.上述二维相关光强的计算必须对二维光谱中的每一点进行,即便使用快速傅里叶变换计算量也足够大,因此采用如下的近似离散傅里叶变换进行计算.在温度 t 的作用区间 T_{\min} 到 T_{\max} 等间隔选取 n 个动态光谱,同步二维相关强度 Φ 简单地表示为:

$$\Phi(\omega_1, \omega_2) = \frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n \tilde{y}_j(\omega_1, t_j) \tilde{y}_j(\omega_2, t_j). \quad (7)$$

异步二维相关强度 Ψ 简单地表示为:

$$\Psi(\omega_1, \omega_2) = \frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n \tilde{y}_j(\omega_1, t_j) \sum_{k=1}^n \tilde{y}_k(\omega_2, t_k) \quad (8)$$

其中 $N_{j,k}$ 代表了 Hilbert-Noda 转化矩阵的第 j 行和第 k 列的值:

$$N_{j,k} = \begin{cases} 0 & j = k \\ 1/(k-j)\pi & j \neq k \end{cases} \quad (9)$$

通过上述方程能够获得二维相关强度谱.

1.2 变温红外光谱测试

利用 Perkin Elmer 公司傅立叶光谱仪测量硫化锌的红外光谱透反射率, 测试波数范围 $400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$, 波数间隔为 0.2 cm^{-1} . 采用自行研制的高温真空光谱测试附件, 真空度优于 $1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$, 可实现从室温到 600°C 范围内的光谱测试, 测试温度的步长为 100°C . 硫化锌样品选择化学汽相沉积 (CVD) 和热压成形 (HP) 两种工艺技术制备, 均进行双面抛光. 样品的厚度为 5.2 mm , 平行度小于 $20''$, 测试得到的两种材料变温光谱透过率如图 1 和图 2 所示. 在变温光谱透过率上, 两种方法制备的硫化锌具有的共同典型特征主要有两个: 1) 在小于波数 $1\,100 \text{ cm}^{-1}$ 的区域内是声子吸收区, 吸收强度不同表示声子特性不同, 光谱透过率随着温度的增加而下降; 2) 在大于 $1\,250 \text{ cm}^{-1}$ 的区域内出现杂质缺陷振动吸收区. 在下一节将详细讨论两个区域内的声子特性.

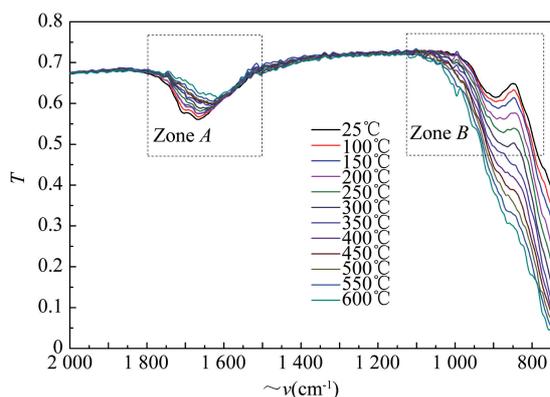


图 1 CVD 硫化锌高温光谱透过率

Fig. 1 The spectral transmittance CVD zinc sulfide at high temperature

2 分析与讨论

2.1 化学气相沉积硫化锌 (CVD ZnS)

CVD ZnS 是采用 Zn 蒸汽与 H_2S 气体或 S 蒸汽反应在石墨衬底上生成的, CVD 技术的优点是制备的硫化锌性能光学均匀性好, 透过率、抗热冲击抗力和雨蚀能力强, 缺点是硬度和断裂强度偏低, 其变温

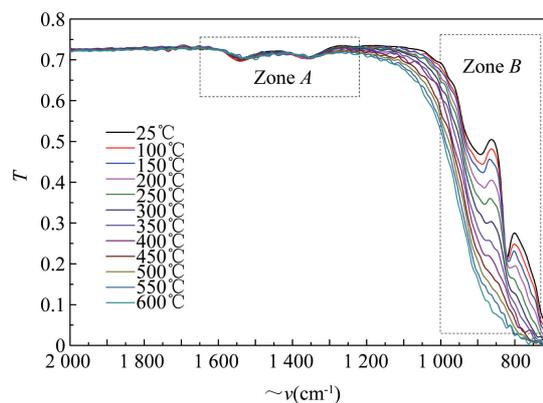


图 2 HP 硫化锌高温光谱透过率

Fig. 2 The spectral transmittance HP zinc sulfide at high temperature

红外光谱透过率如图 1 所示. 在波数 $2000 \sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ 之间, 硫化锌的透过率随着温度增加而增加, 如图 3 (a) 所示, 而在波数 $1\,250 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ 之间, 硫化锌的透过率随着温度增加而透过率降低, 如图 3 (b) 所示. 在温度扰动下的二维相关光谱从图 1 中透过率光谱计算出来, 如图 4 所示, 图 4 (a) 为同步二维光谱, 图 4 (b) 为异步二维光谱.

对 CVD ZnS 的同步相关光谱进行分析: 在对角线上显著的自相关峰为 A 和 B, 如图 4 (a) 所示, 两个峰的峰值位置分别对应于 $\sim 1\,696 \text{ cm}^{-1}$ 和 $\sim 796 \text{ cm}^{-1}$, 虽然与图 1 中的最强吸收峰位有所偏离, 这是由于在二维相关光谱处理中参考光谱是对不同温度下的透过率光谱取均值的结果. 从光谱强度变化来看, B 峰的自相关峰远高于 A 峰, 其光谱强度随温度变化最强, 说明 B 峰附近的光谱透过率对温度最为敏感; 对角线外 A 峰和 B 峰的交叉峰为负值, 这说明 A 峰和 B 峰的透过率随着温度的变化方向相反, B 峰的透过率随着温度增大而减小, 而 A 峰透过率随着温度增加而增加.

在 CVD 硫化锌材料中, A 峰值主要的非本征杂质是氢与锌的化合物, 它是在沉积过程中引入的杂质相^[7,8]. 温度的升高对于改善 A 峰附近的透过率有益, 在温度作用下有助于去除部分氢与锌的化合物杂相, 或者是由于加温而引起了缺陷的扩散; B 峰为硫化锌的声子振动吸收区, 在温度作用下透过率迅速下降. A 峰和 B 峰形成的物理机制不同, 两者之间没有化学偶联作用, 因此在同步谱里出现的交叉峰仅能说明光谱透过率与温度变化的关系是相反的. 在异步相关光谱中, A 峰和 B 峰并未出现明显的交叉峰, 但是 B 峰附近出现了交叉峰, 那么意味着

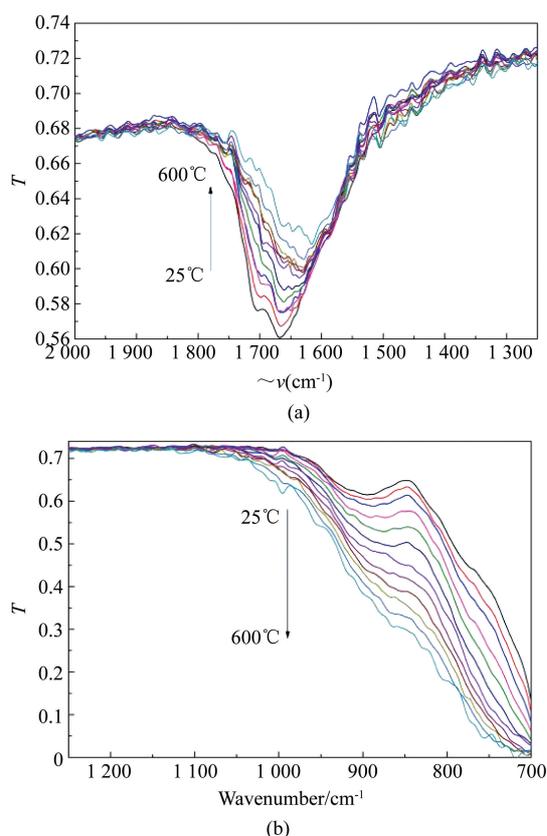


图3 CVD ZnS 的高温红外光谱透过率。(a) (2 000 ~ 1 250 cm^{-1}) 波数范围光谱; (b) (1 250 ~ 700 cm^{-1}) 波数范围光谱

Fig. 3 The spectral transmittance of CVD zinc sulfide at high temperature; (a) the wavenumber range from 2 000 cm^{-1} to 1 250 cm^{-1} ; (b) the wavenumber range from 1 250 cm^{-1} to 700 cm^{-1}

在 B 峰是多个吸收峰叠加而成的,异步相关光谱分析提高了长波红外波段内透过率光谱的分辨率,需对该峰进行细分研究。

下面重点对 B 峰进行分析。对波数 700 ~ 1 100 cm^{-1} 区间进行二维相关光谱分析。从同步光谱上看, B 峰由 B' 和 B'' 两个峰组成,在对角线上的自相关峰为正值,两者的交叉峰也为正值。这说明 B' 和 B'' 两个峰的光谱透过率随着温度增加同步变化,从图 1 中的光谱透过率变化也可以确认两者的变化方向是相同的。在异步光谱上看,在对角线上方的 B' 和 B'' 的交叉峰为负值, $\Psi(\omega_{B'}, \omega_{B''}) < 0$, 在对角线下方的 B' 和 B'' 的交叉峰为正值, $\Psi(\omega_{B'}, \omega_{B''}) > 0$, 说明 B'' 峰透过率的变化先于 B' 峰值,其中 $\omega_{B''}$ 为硫化锌的横向振动模式下 (TO) 的三次谐波频率, $\omega_{B'}$ 为硫化锌的纵向声学模式下 (LA) 的三次谐波频率,与 Hahn 等人^[3]对 CVD ZnS 高温声子

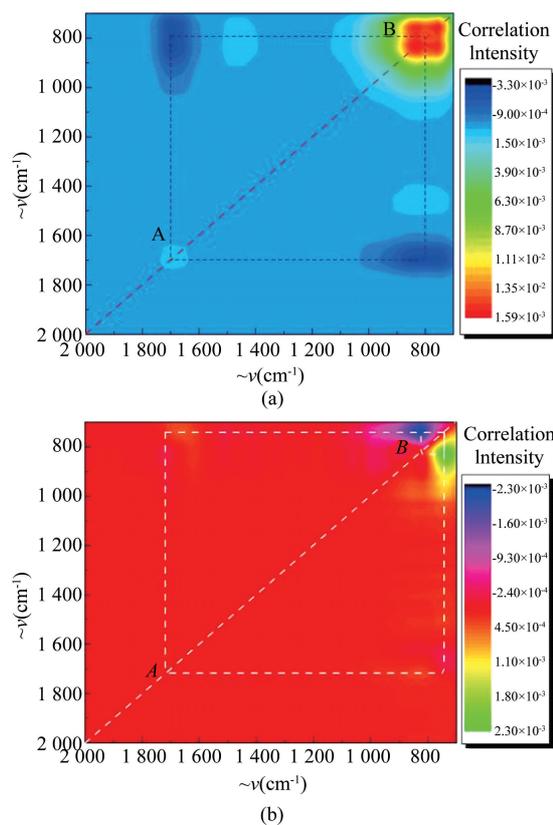


图4 CVD ZnS 的二维相关红外光谱 (a) 二维相关同步光谱, (b) 二维相关异步光谱

Fig. 4 The two-dimensional correlation infrared spectra of CVD ZnS (a) Two-dimensional correlation synchronous spectra, (b) two-dimensional correlation asynchronous spectra

特性研究的结果相同。

2.2 热压硫化锌 (HP ZnS)

热压方法制备硫化锌材料也是重要的制备技术之一,该技术借助模具对粉体 ZnS 材料用较高的压力和温度来实现硫化锌多晶结构的生长。该方法制备的硫化锌具有较高的硬度和断裂强度,但在短波波段的光学透过特性较 CVD ZnS 差。图 6 为 HP ZnS 在不同温度下的红外光谱透过率。在 2000 ~ 1250 cm^{-1} 波数范围内,随着温度的增加光谱透过率具有增加的趋势,但是由于测试误差影响导致变化规律并不显著。在 1250 ~ 700 cm^{-1} 波数范围内,可以清晰看出光谱透过率随着温度的增加而下降。从图 6 的透过率光谱计算出来在温度扰动下的二维相关光谱:2000 ~ 1250 cm^{-1} 波数范围内的二维相关光谱如图 7 所示,1250 ~ 700 cm^{-1} 波数范围内的二维相关光谱如图 8 所示。

首先看 1250 ~ 700 cm^{-1} 波数范围内的二维相关光谱。在同步相关光谱上,对角线上显著的自相

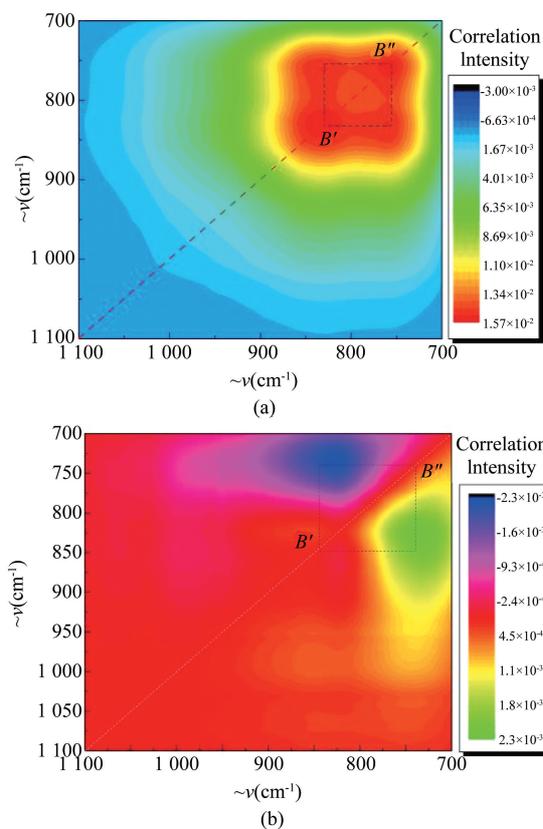


图5 CVD ZnS的B峰附近的二维相关红外光谱(a)二维相关同步光谱,(b)二维相关异步光谱

Fig. 5 Two-dimensional correlation infrared spectra near the B peak of CVD ZnS. (a) Two-dimensional correlation synchronous spectra; (b) two-dimensional correlation asynchronous spectra

关峰分别为A、B、C,峰值最大波数对应于 $\sim 793 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\sim 895 \text{ cm}^{-1}$ 和 $\sim 945 \text{ cm}^{-1}$,与图3给出的结果略有不同,也是由于参考光谱选择平均透过率光谱的原因.从图7(a)的同步谱对角线上看,三个峰值光谱透过率在不同温度下的变化从强到弱依次为B峰、A峰和C峰.在图7(b)同步交叉峰上看,三个峰值的交叉峰均为正值,说明三个峰之间存在相关作用,在温度作用下光谱透过率随着温度变化的方向一致.在异步谱上的对角线上方,A峰与B峰、B峰与C峰、A峰和C峰的交叉峰均为正值,在对角线下方交叉峰为负值,说明当温度作用下最先变化的峰值透过率变化的次序依次是A,其次是B,最后是C峰.

A峰、B峰和C峰表征了HP ZnS的多声子吸收特性,分别代表了ZnS的TO与LA振动模式下振动特性:A峰频率为LA模式下的三次谐波频率、B峰频率为TO模式下的三次谐波、C峰频率为LA模式下的四次谐波频率.由于C峰的振动较弱,在图6

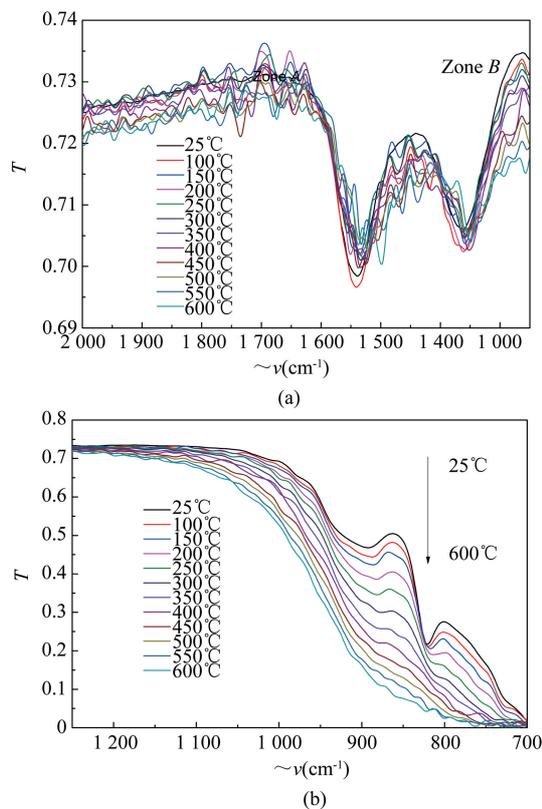


图6 HP ZnS的高温红外光谱透过率(a)(2000~1250 cm^{-1})波数范围光,(b)(1250~700 cm^{-1})波数范围光谱

Fig. 6 The spectral transmittance of HP zinc sulfide at high temperature (a) the wavenumber range from 2000 cm^{-1} to 1250 cm^{-1} , (b) the wavenumber range from 1250 cm^{-1} to 700 cm^{-1}

(b)的光谱特性中峰信号被淹没,而在二维相关光谱中则表现明显.也就是说对于HP ZnS,在温度作用下的ZnS长波声子在温度作用下的响应顺序依次是3LA、3TO和4LA.

在2000~1250 cm^{-1} 波数范围内的二维相关光谱如图8所示.在同步光谱上出现D峰($\sim 1330 \text{ cm}^{-1}$)和E峰($\sim 1550 \text{ cm}^{-1}$),D峰的自相关峰高于E峰,说明在温度作用下,D峰的光谱透过率变化大于E峰;在同步相关光谱上,两个峰的交叉峰为负, $\Phi(\omega_D, \omega_E) < 0$ 说明两个峰的透过率随温度的变化方向相反.在图8(b)异步相关光谱上,对角线上方的D和E的交叉峰为正值, $\Psi(\omega_D, \omega_E) < 0$,在对角线下方的D和E的交叉峰为负值, $\Psi(\omega_D, \omega_E) > 0$,这说明E峰的光谱透过率变化先于D峰.在热压硫化锌材料中,D峰和E峰应该是碳杂质振动吸收峰^[9],这是因为硫化锌热压成型过程中使用了碳模具带来了污染而导致.

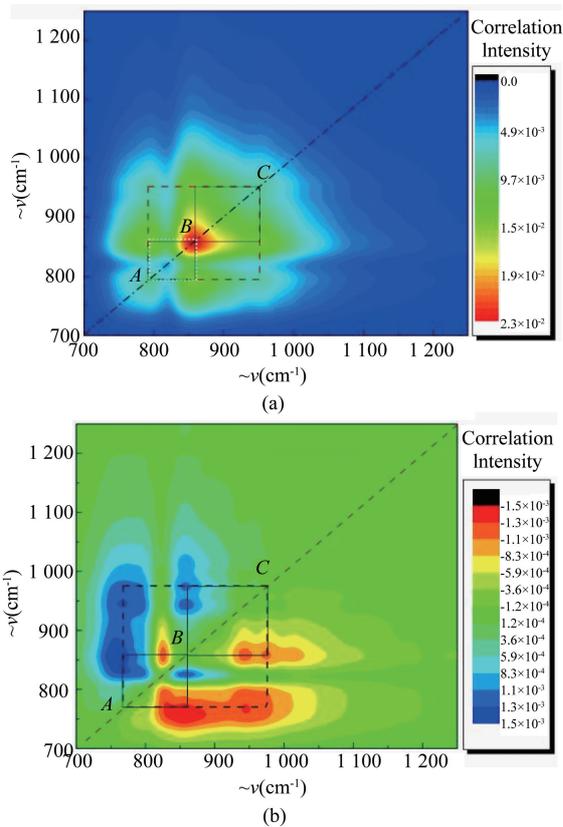


图7 HP ZnS 的二维相关红外光谱($1\ 250 \sim 700\ \text{cm}^{-1}$)
(a)二维相关同步光谱,(b)二维相关异步光谱
Fig.7 The two-dimensional correlation infrared spectra of HP ZnS in the range from $1\ 250\ \text{cm}^{-1}$ to $700\ \text{cm}^{-1}$ (a) Two-dimensional correlation synchronous spectra, (b) two-dimensional correlation asynchronous spectra

3 结论

通过该研究,将温度作为扰动条件,实现了CVD和HP工艺制备的硫化锌材料二维光谱相关分析.其中CVD硫化锌的声子频率为3TO和3LA,与国外研究的结果相同;而HP ZnS的声子频率为3TO、3LA和4LA,通过二维相关光谱的分析,在温度作用下HP ZnS的声子频率变化顺序依次为3LA、3TO和4LA.两种工艺制备的硫化锌材料均含有杂质,尽管杂质的成分不同而且随着温度变化规律不完全一致,但与其本征的声子无任何交互作用.本文的研究表明,使用温度作为扰动条件,通过二维相关光谱分析,有助于识别和判断硫化锌材料声子在热作用下的变化规律,也可通过进一步改变扰动条件实现二维相关光谱分析.

References

[1] Klein C A, Pappisj. ZnS, ZnSe, and ZnS/ZnSe windows: their impact on FLIR system performance [J]. *Optical Engineering*, 1986, **25**(4):254519.

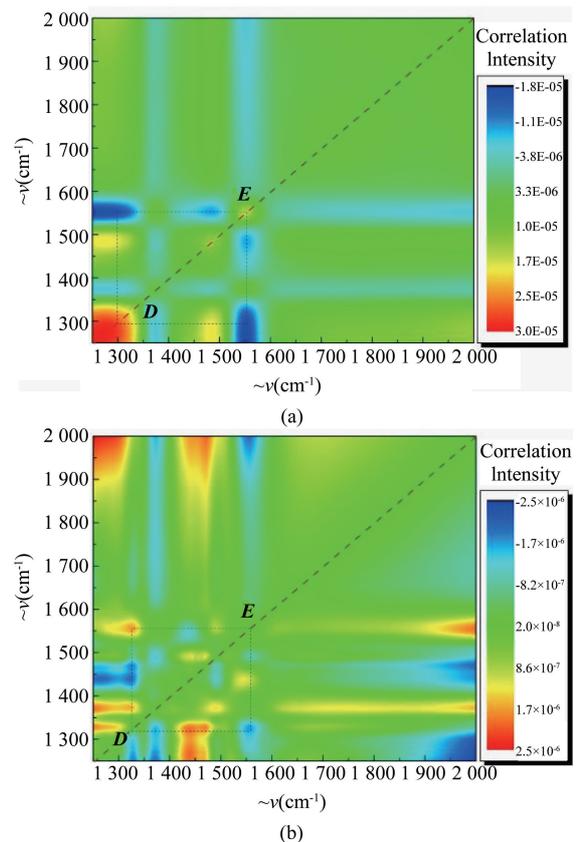


图8 HP ZnS 的二维相关红外光谱($2\ 000 \sim 1\ 250\ \text{cm}^{-1}$)
(a)二维相关同步光谱,(b)二维相关异步光谱
Fig.7 The two-dimensional correlation infrared spectra of HP ZnS in the range from $2\ 000\ \text{cm}^{-1}$ to $1\ 250\ \text{cm}^{-1}$ (a) Two-dimensional correlation synchronous spectra, (b) two-dimensional correlation asynchronous spectra

- [2] Blodgett D W, Thomas M E, Hahn D V and Kaplan S G. Longwave infrared absorption and scatter properties of ZnS and ZnSe [C]. *Proc. SPIE*, 2003, **5078**:137-147.
- [3] hahn D V, Thomas M E, Blodgett D W. Modeling of the frequency-and temperature-dependent absorption coefficient of long-wave-infrared ($2 \sim 25\ \mu\text{m}$) transmitting materials [J]. *Applied optics*, 2005, **44**(32):6913-6920.
- [4] Noda I. Two-Dimensional Infrared Spectroscopy [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1989, **111**(21):8116-8118.
- [5] Noda I. Generalized 2-dimensional correlation method applicable to infrared, Raman and other types of spectroscopy [J]. *Applied Spectroscopy*, 1993, **47**(9):1329-1336.
- [6] Noda I, Dowrey A E, Marcott C, et al. Generalized two-dimensional correlation spectroscopy [J]. *Applied Spectroscopy*, 2000, **54**:236A-248A.
- [7] Harris D C. Development of hot-pressed and chemical-vapor-deposited zinc sulfide and zinc selenide in the United States for optical windows[C]. *Proc. SPIE*, 2007, **6545**:654502.
- [8] Lewis K L, Arthur G S, Banyard S A. Hydrogen-related defects in vapour-deposited zinc sulphide [J]. *Journal of crystal growth*, 1984, **66**(1):125-136.
- [9] Thomas M E, Harker A B. Temperature dependence of absorption in CVD diamond [C]. *Proc. SPIE*, 1994, **2286**:544-551.