

基于硒化镓晶体差频效应的宽谱太赫兹系统

聂佳琪, 赵欢, 张岩*

首都师范大学物理系超材料与器件北京市重点实验室, 北京 100048

摘要 为解决已有太赫兹 (THz) 表征系统对样品性质表征不够全面的问题, 搭建了基于硒化镓 (GaSe) 晶体的宽谱 THz 系统, 利用飞秒脉冲激光泵浦 GaSe 晶体, 产生频谱范围为 10~20 THz 的宽谱 THz 波。搭建了迈克尔逊干涉仪对 THz 瞬态电场进行非相干表征, 用该系统测量了尿嘧啶等三种生物样品的高频吸收谱, 并通过密度泛函理论对生物分子的振动、转动情况进行了理论分析。测量结果与理论结果相吻合, 证明了该系统可快速获取样品的高频信息, 弥补了传统 THz 光谱系统在高频波段的信息缺失, 为搭建高频 THz 时域光谱系统打下坚实的基础。

关键词 宽谱太赫兹源; 差频效应; 迈克尔逊干涉

中图分类号 TN21

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP57.073001

Broadband Terahertz Spectroscopy System Based on Difference Frequency Generation in GaSe Crystal

Nie Jiaqi, Zhao Huan, Zhang Yan*

Beijing Key Laboratory of Metamaterials and Devices, Department of Physics, Capital Normal University, Beijing 100048, China

Abstract In order to solve the problem that the existing terahertz (THz) characterization system does not fully characterize the sample properties, a wide-spectrum THz system based on gallium selenide (GaSe) crystals is built. Femtosecond pulse laser is used to pump the GaSe crystals, and the generated THz radiation has a broad spectral range of 10 to 20 THz. A Michelson interferometer is built to perform non-coherent characterization of the THz transient electric field. The high-frequency absorption spectra of three kinds of biological samples such as uracil are measured by the system, and the vibration and rotation of biomolecules are analyzed theoretically with density functional theory. Experimental results are in agreement with the theoretical calculations, proving that the system can quickly obtain the high-frequency information of the sample. The system makes up for the lack of information in the high-frequency band of the traditional THz spectral system and lays a solid foundation for building a high-frequency THz time-domain spectral system.

Key words broadband terahertz source; difference frequency generation; Michelson interferometer

OCIS codes 300.6495; 260.3090; 190.7110

1 引言

太赫兹 (THz) 波^[1]是指频率在 0.1~30 THz 范围内的电磁波, THz 波段能够覆盖半导体、等离子体、有机体和生物大分子等物质的特征谱, 利用该频段可以拓展人类对物理学、化学、天文学、材料科学、生物医学和生命科学^[1-5]中一些基本科学问题的认识。THz 波的高频率和短脉冲 (ps 量级) 特性, 使其

具有较高的空间和时间分辨率。

THz 时域光谱技术的基本原理是利用飞秒脉冲产生并探测具有时间分辨的 THz 电场, 通过傅里叶变换获得被测物品的光谱信息。由于大分子的振动和转动能级大多位于 THz 波段, 通过其特征频率可以对这些物质的结构、物性进行分析和鉴定。但由于产生方式的限制, 目前 THz 时域光谱技术的光谱范围主要集中在 0~3 THz^[6], 丢失了大量的高频

收稿日期: 2019-10-08; 修回日期: 2019-11-04; 录用日期: 2019-11-08

基金项目: 国家自然科学基金 (11774243, 11774246)

* E-mail: yzhang@cnu.edu.cn

光谱信息,因此产生稳定、高效的高频 THz 波对 THz 光谱检测技术至关重要。

近年来,产生高频 THz 波的方法主要有两种:利用飞秒脉冲激光泵浦非线性晶体辐射 THz 波和利用空气等离子体产生 THz 波。2000 年,Huber 等^[7]利用平均功率为 1 W,中心波长为 780 nm,脉冲宽度为 10 fs,重复频率为 64 MHz 的飞秒脉冲激光,基于差频效应泵浦 GaSe 晶体,辐射出 0~41 THz 范围内连续可调的宽谱 THz 波。通过 10 fs 时间分辨率监测薄 GaSe 晶体中的 THz 瞬变电场,利用光电探测的方法,探测到宽带可调谐的 THz 瞬态电场。2003 年,Shen 等^[8]利用蓝宝石激光器产生平均功率为 300 mW,中心波长为 800 nm,重复频率为 76 MHz 的脉冲激光,并泵浦低温生长的 GaSe 晶体,得到频率范围为 0~30 THz 的宽谱 THz 波。这一技术扩展了可用于时间分辨 THz 光谱系统的光谱范围,提供了有关分子内和分子间振动模式的重要信息,为泵浦探测研究中红外和远红外频率范围内材料的载流子动态特性提供了独特的工具。2006 年,Dai 等^[9]利用能量为 800 μJ ,中心波长为 800 nm 的脉冲激光,诱导空气等离子体产生二次谐波,利用空气等离子体产生宽谱 THz 波,并进行相干探测。2008 年,Takayanagi 等^[10]提出了基于光纤激光系统的宽带相干 THz 辐射产生的方法,利用 17 fs 超短脉冲光纤激光器泵浦 4-(4-二甲氨基苯乙炔基)甲基吡啶对甲基苯磺酸盐晶体,获得了频谱范围为 0~20 THz 的宽带 THz 波。

上述产生宽谱 THz 波的方法中,利用空气等离子体或者金属等离子体产生的从低端到高端的 THz 波稳定性差、信噪比低,不利于实际应用。而 GaSe 晶体的二阶非线性系数较大($d_{22} = (54 \pm 12)$ pm/V),产生 THz 波的效率、强度高、稳定性高,且可以通过调节相位匹配角改变产生不同频率的 THz 波,是等离子体方法产生 THz 辐射的有益补充。本文提出的基于 GaSe 晶体差频效应的宽谱 THz 系统,利用脉冲宽度为 35 fs 的脉冲激光泵浦 GaSe 晶体辐射 THz 波,其频率最高能达到 20 THz。利用迈克耳孙干涉原理,对所产生的 THz 电场进行检测,减小了对探测晶体、探测光脉冲的依赖性。同时利用该系统测量了尿嘧啶等生物样品的高频吸收光谱,验证了该系统的良好性能,可弥补 THz 波检测的空白,为 THz 时域系统向高频波段的发展打下了基础。

2 宽谱太赫兹系统

2.1 基本原理

GaSe 晶体具有较大的二阶非线性系数和红外透明度,因此成为产生宽带 THz 波的优质材料。飞秒激光放大器泵浦非线性晶体可快速产生宽谱 THz 波^[11],即利用单个宽带激光脉冲的水平、竖直电场分量之间的差频效应产生宽谱 THz 波,通过 II 类相位匹配条件,使飞秒激光两个不同偏振方向的电场分量具有同步的载波包络相位,便于生成宽谱 THz 波^[11-13]。对于一组给定的泵浦光(ω_1, ω_2)和信号光 ω_3 ,通过调节光线的入射角度 θ_{int} 使其满足相位匹配条件。

$$\Delta k = k_1 - k_2 - k_3 = 0, \quad (1)$$

式中, k_1, k_2 和 k_3 分别为两束飞秒激光和产生的 THz 波的波数, Δk 为三束光波的波数差。II 类相位匹配条件 $k_1 = \frac{\omega_1 n_{1e}(\theta_{\text{int}})}{c}$, $k_2 = \frac{\omega_2 n_{2o}}{c}$, $k_3 = \frac{\omega_3 n_{3e}(\theta_{\text{int}})}{c}$,其中 $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ 分别为两束飞秒激光和产生的 THz 波的频率, $n_{ie}(\theta_{\text{int}})$ 为非寻常光折射率, i 可以等于 1 或 3, n_{2o} 为泵浦光中寻常光分量的折射率, $n_{3e}(\theta_{\text{int}})$ 为产生的 THz 波的折射率, c 为真空中的光速。非寻常光的折射率可表示为

$$\frac{1}{n_{ie}(\theta_{\text{int}})^2} = \frac{\sin^2(\theta_{\text{int}})}{n_{ie}^2} + \frac{\cos^2(\theta_{\text{int}})}{n_{io}^2}. \quad (2)$$

为了实现最广泛的相位匹配带宽,需要抑制群速度不匹配现象,并最小化群速度色散。在 II 类相位匹配中,对于给定的泵浦波长 $\lambda_1 = 0.78 \mu\text{m}$,可以通过调节泵浦光的入射角度,达到相位匹配,即 $\Delta k = 0$,使 THz 波的转化效率最高。

2.2 基于 GaSe 晶体差频效应的宽谱太赫兹系统

利用飞秒激光放大器产生的脉冲宽度为 35 fs 的脉冲激光泵浦 GaSe 晶体,通过在晶体内产生差频效应,辐射出 THz 电场。然后利用迈克耳孙干涉原理探测产生的 THz 瞬态电场。图 1 为基于 GaSe 晶体的宽谱 THz 系统示意图,图中 HWP 为半波片,L 为凸透镜,ITO 为氧化铟锡,PM 为抛物面镜,Si 为高阻硅,M1、M2 为两个反射镜。所用激光脉冲由美国光谱物理公司生产的 Spitrie Ace 放大器(型号为 ACE35F)产生,其中心波长为 780 nm,重复频率为 1 kHz,脉冲宽度为 35 fs,脉冲能量为 3 mJ。沿 x 方向偏振的泵浦光通过偏振方向与 x 轴成 45° 的二分之一波片,使泵浦光同时包含相等

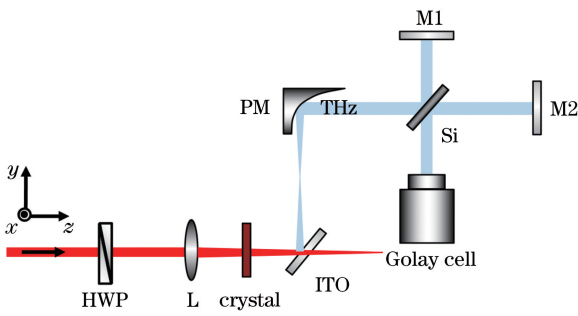


图 1 基于 GaSe 晶体的宽谱 THz 系统

Fig. 1 Broad-spectrum THz system based on GaSe crystal
强度的 o 光和 e 光。经过焦距为 200 mm 的凸透镜,入射到放置于旋转台的 GaSe 晶体上,通过旋转晶体的角度,可改变泵浦光的入射角度,从而调节相位匹配角。泵浦光在 GaSe 晶体中产生的二阶非线性效应,将飞秒激光进行频率下转换,进而辐射出 THz 脉冲。利用 ITO 反射 THz 波(反射率为 50%)

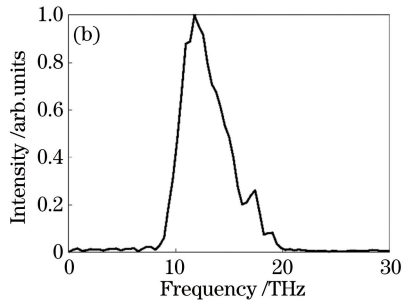
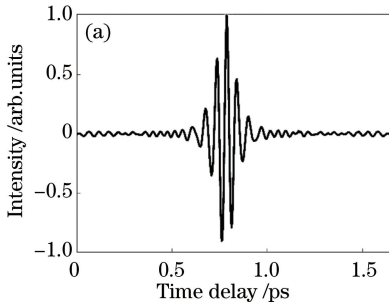


图 2 太赫兹瞬态电场的表征。(a)自相关信号;(b)相应的频谱

Fig. 2 Characterization of THz transient electric field. (a) Autocorrelation signal; (b) corresponding spectrum

为了表征系统的性能,将系统的信噪比定义为

$$R_{SN} = \frac{I_{max}}{I_{noise}}, \quad (3)$$

式中, I_{noise} 为 20~30 THz 之间傅里叶变换信号的系统噪声, I_{max} 为 10~20 THz 光谱范围内找到的信号最大值,利用图 2(b)中傅里叶变换得到的信号,计算出系统的信噪比为 478。之所以选取 20~30 THz 范围内的微小振动作为噪声,是由于 GaSe 晶体在差频效应的同时,依旧存在光整流效应,因此在 0~10 THz 范围内,光谱的微小振动并不完全是系统噪声。系统噪声主要来源于高莱探测器自身的噪声以及高阻硅引入的回波,而系统自身的测量误差可以通过多次测量取平均值来减小。

2.3 生物样品测试

尿嘧啶、5-溴尿嘧啶和胸腺嘧啶在遗传中起着重要作用^[17-19],实现这三种嘧啶的鉴别对研究遗传变异具有重要意义。2007 年,Rastogi 等^[20]通过密度泛函数(DFT)理论计算以及对傅里叶变换红外光谱的测

的同时滤除剩余的泵浦光,再使用焦距为 100 mm 的抛物面镜将 THz 脉冲转换为平行光束,通过高阻硅片将 THz 脉冲分为两束,分别经过金属镜反射,再次通过硅片合束,发生干涉。最后,利用高莱探测器(型号:GC-1P,产地:俄罗斯)收集干涉信号,移动平移台上的反射镜 M2 可获得 THz 辐射的自相关信号。

图 2(a)为利用高莱探测器收集到的 THz 电场的自相关信号,信号中间的主峰是干涉的主信号,旁边振动的小峰并不是系统的噪声,而是干涉信号的一部分。图 2(b)为将图 2(a)进行傅里叶变换后得到的 THz 光谱,太赫兹的频谱范围是 10~20 THz。可以发现,光谱中存在明显的吸收峰,其中 18.2 THz 附近的吸收峰是由于分束器硅片的吸收造成的^[14-15],其他的吸收峰是由于实验系统并未放置在完全干燥的环境中,水蒸气带来的吸收^[16]。

量,指出了 5-溴尿嘧啶在 10~20 THz 范围内具有丰富的振动信息。2012 年,Singh^[21]通过傅里叶变换红外光谱技术测量发现 5-卤素尿嘧啶在 10~20 THz 范围内也具有丰富的振动信息。为了测试基于 GaSe 晶体差频效应的宽谱 THz 系统的性能,实验选取了尿嘧啶、5-溴尿嘧啶和胸腺嘧啶三种生物样品,通过测量样品在 10~20 THz 范围内的吸收光谱,并与理论结果相比较来验证系统的性能。

实验中,首先将测量得到的双向拉伸聚丙烯薄膜(BOPP)的自相关信号作为参考,之后把样品粉末均匀涂抹在 BOPP 表面,再次测量样品的自相关信号,如图 3(a)所示为涂抹尿嘧啶样品与未涂抹样品的基底自相关信号。为了区分参考的自相关信号与样品的自相关信号,把样品信号向上平移了一个单位。图 3(b)为将图 3(a)中的自相关信号进行傅里叶变换得到的频谱。

通过对比参考和样品的透过谱,可以得到样品的吸收系数谱线^[22]

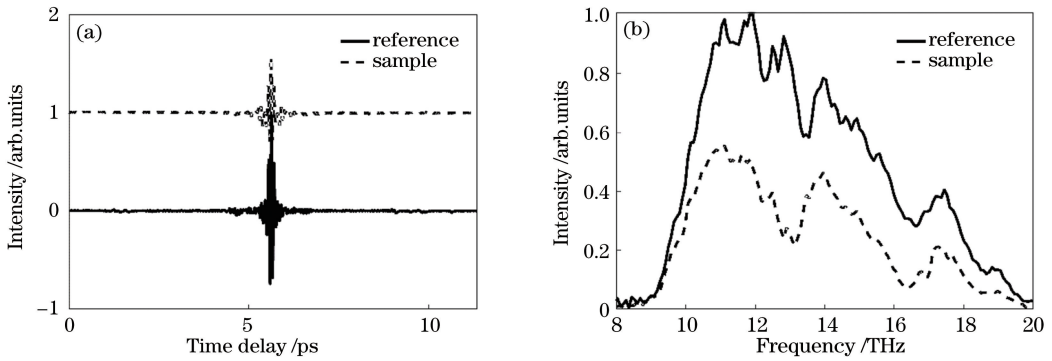


图3 涂抹尿嘧啶样品前后的信号对比。(a)自相关信号;(b)对应的频谱

Fig. 3 Comparison of signals before and after application of uracil samples. (a) Autocorrelation signal; (b) corresponding spectrum

$$\alpha(\omega) = \log \frac{I_{ref}(\omega)}{I_{sam}(\omega)}, \quad (4)$$

式中, $I_{ref}(\omega)$ 为参考基底的吸收谱, $I_{sam}(\omega)$ 为含有样品信息的吸收谱。实验获得的三种样品的吸收谱, 如图4中实线所示。为验证实验结果的可靠性, 利用高斯09软件的DFT工具包进行了模拟, 结果如图4中虚线所示。图4(a)、图4(b)、图4(c)分别

为尿嘧啶、5-溴尿嘧啶和胸腺嘧啶的吸收光谱, 可以看出, 在10~20 THz 范围内, 三种样品都具有明显的吸收峰, 尿嘧啶吸收峰值对应频率的实验结果为12.82、13.06、16.31、16.87 THz, 5-溴尿嘧啶吸收峰值对应频率的实验结果为12.54、13.33、16.33 THz, 胸腺嘧啶吸收峰值对应频率的实验结果为12.63、12.98、14.21、16.77 THz。

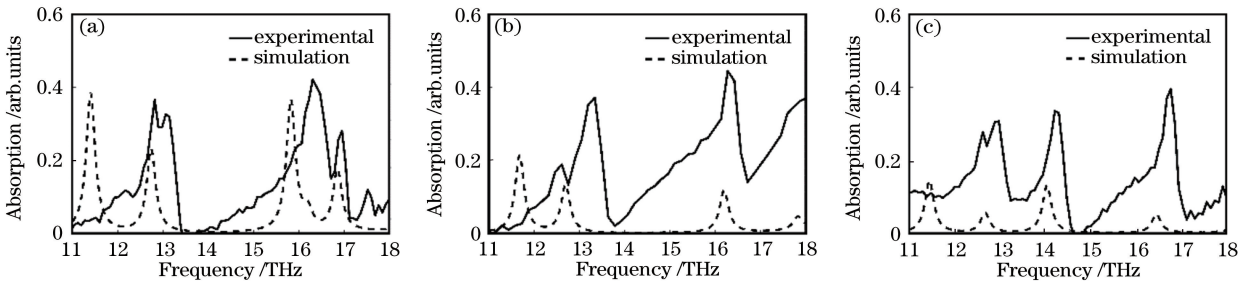


图4 样品的吸收光谱。(a)尿嘧啶;(b)5-溴尿嘧啶;(c)胸腺嘧啶

Fig. 4 Absorption spectra of samples. (a) Uracil, (b) 5-bromouracil; (c) thymine

实验中测量样品的自相关信号时域窗口宽度能达到14 ps, 光谱的分辨率可达到0.07 THz。三种样品在10~20 THz 范围内的实验结果和模拟结果相比都出现了蓝移现象, 这种频率差异主要是模拟与实验的温度差异造成的。模拟的环境温度为0 °C, 而实验是在室温下进行的, 温度升高使得激发态能级升高, 导致了吸收峰的蓝移。除此之外更高的温度会使吸收的能带变宽, 这与实验结果一致, 即随着温度的升高, 吸收带的半峰全宽值变大^[23]。

3 结 论

基于GaSe晶体差频效应搭建宽谱THz系统, 产生的THz频谱在10~20 THz范围。利用单束入射光照射GaSe晶体辐射THz波, 方式简单, 且利于系统调节。根据自相关原理进行THz波的探测, 不依赖探测晶体的厚度与产生THz波的脉宽。

此外, 通过测量生物样品的吸收谱验证了系统性能, 弥补了THz检测在高频区域的空白, 为探究生物分子的振动与分子间的相互作用提供平台, 为搭建宽谱THz时域系统打下了坚实的基础。

参 考 文 献

[1] Siegel P H. Terahertz technology [J]. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 2002, 50(3): 910-928.
 [2] Pickwell E, Wallace V P. Biomedical applications of terahertz technology [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2006, 39(17): R301-R310.
 [3] Wang Y Y, Ren Y C, Chen L Y, et al. Terahertz wave wide-beam imaging technology based on block compressive sensing theory [J]. Acta Optica Sinica, 2019, 39(4): 0407001.

王与焯, 任宇琛, 陈霖宇, 等. 基于分块压缩感知理

- 论的太赫兹波宽光束成像技术[J]. 光学学报, 2019, 39(4): 0407001.
- [4] Fang B, Qi C K, Deng Y Q, et al. Characteristics of highly absorptive coatings used in terahertz radiometry[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(6): 0614020.
方波, 戚岑科, 邓玉强, 等. 宽频段太赫兹辐射计高吸收率涂层的特性[J]. 中国激光, 2019, 46(6): 0614020.
- [5] Wang Y Y, Chen L Y, Xu D G, et al. Three-dimensional reconstruction of rat brain trauma based on terahertz imaging[J]. Acta Optica Sinica, 2019, 39(3): 0317002.
王与焯, 陈霖宇, 徐德刚, 等. 基于太赫兹波成像的鼠脑创伤三维重构[J]. 光学学报, 2019, 39(3): 0317002.
- [6] Grischkowsky D, Keiding S, van Exter M, et al. Far-infrared time-domain spectroscopy with terahertz beams of dielectrics and semiconductors[J]. Journal of the Optical Society of America B, 1990, 7(10): 2006-2015.
- [7] Huber R, Brodschelm A, Tauser F, et al. Generation and field-resolved detection of femtosecond electromagnetic pulses tunable up to 41 THz[J]. Applied Physics Letters, 2000, 76(22): 3191-3193.
- [8] Shen Y C, Upadhyaya P C, Linfield E H, et al. Ultrabroadband terahertz radiation from low-temperature-grown GaAs photoconductive emitters[J]. Applied Physics Letters, 2003, 83(15): 3117-3119.
- [9] Dai J, Xie X, Zhang X C. Detection of broadband terahertz waves with a laser-induced plasma in gases[J]. Physical Review Letters, 2006, 97(10): 103903.
- [10] Takayanagi J, Kanamori S, Suizu K, et al. Generation and detection of broadband coherent terahertz radiation using 17-fs ultrashort pulse fiber laser[J]. Optics Express, 2008, 16(17): 12859-12865.
- [11] Carr G L, Martin M C, McKinney W R, et al. High-power terahertz radiation from relativistic electrons[J]. Nature, 2002, 420(6912): 153-156.
- [12] Yeh K L, Hoffmann M C, Hebling J, et al. Generation of 10 μJ ultrashort terahertz pulses by optical rectification[J]. Applied Physics Letters, 2007, 90(17): 171121.
- [13] Reimann K, Smith R P, Weiner A M, et al. Direct field-resolved detection of terahertz transients with amplitudes of megavolts per centimeter[J]. Optics Letters, 2003, 28(6): 471-473.
- [14] Johnson F A. Lattice absorption bands in silicon[J]. Proceedings of the Physical Society, 1959, 73(2): 265-272.
- [15] Saito H, Shirai H. Baseline variations near the carbon impurity vibration band in infrared spectra of silicon[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2000, 147(3): 1210-1212.
- [16] Sun J, Hu F, Lucyszyn S. Predicting atmospheric attenuation under pristine conditions between 0.1 and 100 THz[J]. IEEE Access, 2016, 4: 9377-9399.
- [17] Longo M C, Berninger M S, Hartley J L. Use of uracil DNA glycosylase to control carry-over contamination in polymerase chain reactions[J]. Gene, 1990, 93(1): 125-128.
- [18] Benzer S, Freese E. Induction of specific mutations with 5-bromouracil[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 1958, 44(2): 112-119.
- [19] Nielsen P, Egholm M, Berg R, et al. Sequence-selective recognition of DNA by strand displacement with a thymine-substituted polyamide[J]. Science, 1991, 254(5037): 1497-1500.
- [20] Rastogi V K, Palafox M A, Mittal L, et al. FTIR and FT-Raman spectra and density functional computations of the vibrational spectra, molecular geometry and atomic charges of the biomolecule: 5-bromouracil[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2007, 38(10): 1227-1241.
- [21] Singh J S. FTIR and Raman spectra and fundamental frequencies of 5-halosubstituted uracils: 5-*X*-uracil (*X*=F, Cl, Br and I)[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2012, 87: 106-111.
- [22] Wang Y Y, Wang L P, Li T, et al. Terahertz characteristic absorption spectrometric analysis of homocysteine[J]. Acta Optica Sinica, 2019, 39(10): 1030003.
王莹莹, 汪丽平, 李恬, 等. 同型半胱氨酸的太赫兹特征吸收光谱分析[J]. 光学学报, 2019, 39(10): 1030003.
- [23] Hoshina H, Morisawa Y, Sato H, et al. Polarization and temperature dependent spectra of poly(3-hydroxyalkanoate)s measured at terahertz frequencies[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, 13(20): 9173-9179.