

石英玻璃太赫兹光学参数测量的误差分析

杨晓杰¹, 李向军^{1,2}, 刘建军²

(1. 中国计量学院 信息工程学院, 浙江 杭州 310018;

2. 中国计量学院 太赫兹技术与应用研究所, 浙江 杭州 310018)

摘要: 测量液体或气体样品的太赫兹光学参数时,常采用石英玻璃作为容器,因此在计算样品的折射率和吸收率时需要考虑石英玻璃太赫兹光学参数的影响。文中利用太赫兹时域谱技术测量了石英玻璃的太赫兹时域光谱,根据测量模型计算了太赫兹波段的折射率和吸收率,并利用误差传播理论分析了这些光学参数的误差。结果发现折射率误差在 0.2~2.0 THz 范围内基本保持不变,而吸收率误差则随频率增大而呈指数增大。这对于提高测量石英玻璃容器中的气体及液体样品太赫兹光学参数的准确性具有重要价值。

关键词: 太赫兹时域谱; 折射率; 吸收率; 误差分析

中图分类号: O433.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2015)06-1827-05

Error analysis of quartz glass terahertz optical parameter measurement

Yang Xiaojie¹, Li Xiangjun^{1,2}, Liu Jianjun²

(1. The College of Information Engineering, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China;

2. Centre for THz Research, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: When the THz optical parameters of gas or liquid samples in quartz glass container were measured in the most cases, the influence of THz optical parameters quartz glass should be considered. The time domain spectroscopy of quartz glass was measured, then it's the refractive index and absorption coefficient in THz band were calculated by the analytical formula. At last the error of its optical parameters was analyzed by the theory of error propagation. It is found that the error of the refractive index is almost invariable in 0.2-2.0 THz, and the error of the absorption coefficient is exponentially increasing with frequency increasing. The result is significant for improving the accuracy of THz optical parameters of gas or liquid samples in quartz glass container.

Key words: terahertz time-domain spectroscopy; refractive index; absorption coefficient; error analysis

收稿日期: 2014-10-05; 修订日期: 2014-11-05

基金项目: 浙江省科学技术厅公益性技术应用研究计划(2013C31088)

作者简介: 杨晓杰(1988-), 女, 硕士生, 主要从事 THz 光学常数误差分析等方面的研究。Email: 1308100014@cjlu.edu.cn

导师简介: 李向军(1976-), 男, 副教授, 博士, 主要从事 THz 生物信号检测, THz 生物传感器等方面的研究。

Email: xiangjun_li@cjlu.edu.cn

0 引言

太赫兹时域光谱 (Terahertz time domain spectroscopy, THz-TDS) 技术是 20 世纪 90 年代发展起来的一门新兴的光谱技术。太赫兹波段处于微波和红外光之间, 频谱正好对应于电子输运等物理过程, 以及许多化学和生物分子的振动和转动能级。因此人们对于 THz-TDS 在物理、生物、化学和医学领域的应用颇为关注^[1-4]。比如, Y. M. Zhu 等用 THz-TDS 研究了砷化镓电子非平衡传输时间的温度依赖性^[5], S. Q. Du 等用 THz-TDS 研究了抗糖尿病药物的 THz 波段振动频率^[6]。此外, THz-TDS 技术具有很好的相干性, 并能直接测量 THz 电场的振幅和相位信息^[7], 可用于直接研究超材料或异向介质对 THz 波的操控效果^[8], 可以方便地同时测量出样品的折射率和吸收系数等 THz 波段的光学参数^[9-10]。

对于固体样品人们可以通过压片技术, 使用 THz-TDS 的透射测量方式得到其 THz 光学参数。而对于常温为液体或气体样品来说, 测量时必须放在容器中进行测量。研究中经常采用的容器材料有高阻硅、石英玻璃、聚乙烯和聚四氟乙烯等材料。高阻硅在 THz 波段吸收非常小, 折射率也基本不变, 但价格较为昂贵, 且难以加工。聚乙烯和聚四氟乙烯等塑料材料吸收小, 但强度和硬度都较差, 容易变形。而石英玻璃从紫外、可见光到红外、太赫兹频段都具有较小的吸收率, 通用性很强。此外, 石英玻璃硬度高, 具有很好地可加工性能, 是作为测量液体或气体样品 THz 光谱容器的理想材料。

M. Naftaly 等人^[11]利用 THz-TDS 在 0.1~2.5 THz 波段获得了多晶熔融石英玻璃和无定型二氧化硅折射率和吸收系数, 但没有给出测量误差。由于 THz-TDS 直接测量通过样品电磁场幅度的时域波形, 所以要得到 THz 光学参数的测量误差需要误差传播理论进行分析, 进而从时域波形误差计算得到频域的光学参数误差。Abbott 等^[12]全面分析了 THz-TDS 系统测量过程的系统误差和随机误差, Havenith 等^[13]从严格物理模型和 Fourier 变换的误差传播过程研究了测量随机误差对材料 THz 光学参数提取的影响。

文中用测量模型和传播误差模型研究了熔融石英玻璃太赫兹光学参数的测量误差。具体过程是根

据测量模型和傅里叶变换性质, 把直接测量单层石英玻璃样品时域信号的误差转换成折射率和吸收率等光学参数的误差。测量并计算得到的石英玻璃 THz 光学参数和相应的测量误差对于精确测量在石英玻璃容器中的液体或气体的 THz 光学参数有重要意义。

1 THz-TDS 系统与光学参数测量模型

文中采用美国 Zome ga 公司的 Z-2 型桌面 THz-TDS 系统测量石英玻璃 THz 光学参数^[14]。该系统的 THz 脉冲由低温砷化镓光电天线激发, 探测由 ZnTe 晶体和平衡探测光电二极管完成, 信号送入锁相放大器进行放大并被电脑记录。

单层石英玻璃的 THz 光学参数可以采用 Koch 等人^[15]使用的方法计算。通过没有样品时纯氮气的太赫兹脉冲作为参考信号, 垂直通过单层石英玻璃样品的太赫兹脉冲作为样品信号。将时域信号进行快速傅里叶变换得到频域参考信号 $\tilde{E}_r(\omega)$ 和样品信号 $\tilde{E}_s(\omega)$, 两者相除可以得到传递函数 $\tilde{H}(\omega)$:

$$\tilde{H}(\omega) = \frac{\tilde{E}_s(\omega)}{\tilde{E}_r(\omega)} = \frac{4n}{(1+n)^2} e^{-j\frac{\omega d}{c}(n-1)} = \rho(\omega) e^{-j\varphi(\omega)} \quad (1)$$

式中: $\tilde{n} = n - ik$ 代表样品的复折射率; n 为折射率; k 为消光系数; ω 代表频率; d 表示样品厚度; $\rho(\omega)$ 为 $\tilde{H}(\omega)$ 的振幅; $\varphi(\omega)$ 为 $\tilde{H}(\omega)$ 的相位。经过数学推导可以得到样品的光学参数如折射率 $n(\omega)$ 、消光系数 $k(\omega)$ 、吸收系数 $\alpha(\omega)$ 为:

$$n(\omega) = \varphi(\omega) \frac{c}{\omega d} + 1 \quad (2)$$

$$k(\omega) = \ln \left[\frac{4n(\omega)}{\rho(\omega)(n(\omega)+1)^2} \right] \frac{c}{\omega d} \quad (3)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega}{c} k(\omega) = \frac{2}{d} \ln \left[\frac{4n(\omega)}{\rho(\omega)(n(\omega)+1)^2} \right] \quad (4)$$

从公式(2)、(3)和(4)得到光学参数不包含误差, 而时域输入误差不能直接反映到这些频域的结果上, 还需要考虑傅里叶变换对误差的传播作用。

2 误差传播理论与光学参数误差公式

要把直接测量单层石英玻璃样品的时域信号误差转换成折射率和吸收率等光学参数的误差, 不仅需要考虑测量模型, 还需要考虑傅里叶变换的作用,

这需要利用误差传播理论。首先需要考察离散时域信号在傅里叶变换过程中的误差传播过程^[16]。假设时域进行 M 次,每次为 N 点的时域测量,得到均值为 $\bar{f}(t_i)(i=0, \dots, N-1)$, 噪声的标准差为 $\sigma(t_i)$, 当对其进行傅里叶变换时:

$$\bar{f}(\omega) = \bar{f}_R + j\bar{f}_I(\omega) = \sum_{k=0}^{N-1} e^{-j(\omega\Delta t) \cdot k} \bar{f}(\Delta t \cdot k) \Delta t \quad (5)$$

式中: Δt 为时域样本间隔。首先假设 $\bar{f}_R(\omega)$ 和 $\bar{f}_I(\omega)$ 为独立的随机变量, 它们的标准差分别为:

$$\sigma_{\bar{f}_R(\omega)} = \left(\sum_{k=0}^{N-1} (\Delta t \cos(\omega\Delta t \cdot k))^2 \sigma_{\bar{f}(\Delta t \cdot k)}^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

$$\sigma_{\bar{f}_I(\omega)} = \left(\sum_{k=0}^{N-1} (\Delta t \sin(\omega\Delta t \cdot k))^2 \sigma_{\bar{f}(\Delta t \cdot k)}^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

另外 $\bar{f}_R(\omega)$ 和 $\bar{f}_I(\omega)$ 不是独立随机变量时其协方差为:

$$\sigma_{\bar{f}_R \bar{f}_I(\omega)} = -\frac{1}{2} \sum_{k=0}^{N-1} (\Delta t)^2 \sin(2\omega\Delta t \cdot k) \sigma_{\bar{f}(\Delta t \cdot k)}^2 \quad (8)$$

由以上频域随机误差的实部虚部表示形式可以推导出幅度和相位标准差为:

$$\sigma_{|\bar{f}(\omega)|} = \frac{1}{|\bar{f}(\omega)|} \left[\bar{f}_R^2 \sigma_{\bar{f}_R(\omega)}^2 + \bar{f}_I^2 \sigma_{\bar{f}_I(\omega)}^2 + 2\bar{f}_R \bar{f}_I \sigma_{\bar{f}_R \bar{f}_I(\omega)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

$$\sigma_{\phi(\omega)} = \frac{1}{|\bar{f}(\omega)|^2} \left[\bar{f}_R^2 \sigma_{\bar{f}_R(\omega)}^2 + \bar{f}_I^2 \sigma_{\bar{f}_I(\omega)}^2 - 2\bar{f}_R \bar{f}_I \sigma_{\bar{f}_R \bar{f}_I(\omega)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

式中: $\phi(\omega)$ 是 $f(\omega)$ 的相位。

将以上时域到频率的误差传播理论应用于公式(1)所表示的测量模型还需进一步进行推导, 可记

$$\tilde{H}(\omega) = \frac{E_{sR}(\omega) + iE_{sI}(\omega)}{E_{rR}(\omega) + iE_{rI}(\omega)} = \frac{|\tilde{E}_s(\omega)| e^{i\phi_s(\omega)}}{|\tilde{E}_r(\omega)| e^{i\phi_r(\omega)}} \quad (11)$$

根据参考文献[13]传递函数 $\tilde{H}(\omega)$ 相位和幅度标准差可以由下式得到:

$$\sigma_{\phi_r} = \sqrt{\sigma_{\phi_s}^2 + \sigma_{\phi_r}^2} \quad (12)$$

$$\sigma_{|\tilde{H}|} = |\tilde{H}| \sqrt{\left(\frac{\sigma_{|\tilde{E}_s|}}{|\tilde{E}_s|} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{|\tilde{E}_r|}}{|\tilde{E}_r|} \right)^2} \quad (13)$$

式中: σ_{ϕ_s} 、 σ_{ϕ_r} 、 $\sigma_{|\tilde{E}_s|}$ 和 $\sigma_{|\tilde{E}_r|}$ 分别为参考信号与样品信号在频域的相位和幅度标准差。

为了得到样品光学参数的误差, 还需要把样品厚度的误差 σ_d 考虑进去, 特别是对于较薄和高吸收

率的样品来说尤其必要。经过推导^[13]可以得到样品折射率和吸收率的标准差为:

$$\sigma_n = \frac{\phi_H}{k_0 d} \sqrt{\left(\frac{\sigma_{\phi_n}}{\phi_H} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_d}{d} \right)^2} \quad (14)$$

$$\sigma_\alpha = \frac{2}{d} \sqrt{\left(\frac{\sigma_{|\tilde{H}|}}{|\tilde{H}|} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_d \ln|\tilde{H}|}{d} \right)^2} \quad (15)$$

其中 $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$ 。

3 实验结果与讨论

石英玻璃样品厚度为 1.2451 μm 。实验中测量温度为 25.1 $^\circ\text{C}$, 对参考信号和样品信号各测量了 8 次, 然后计算得到时域信号的均值(如图 1 所示)和标准差(如图 2 所示)。可以看到在时域信号中 THz 脉冲位置的测量误差的绝对值是比较大的。总体上参考

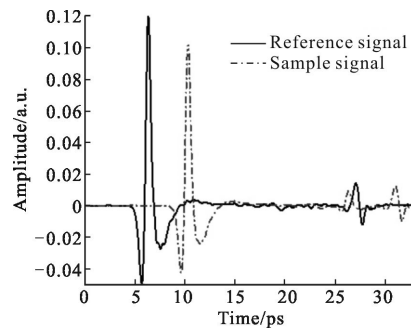


图 1 时域参考信号和样品信号的均值

Fig.1 Means of time-domain reference signal and sample signal

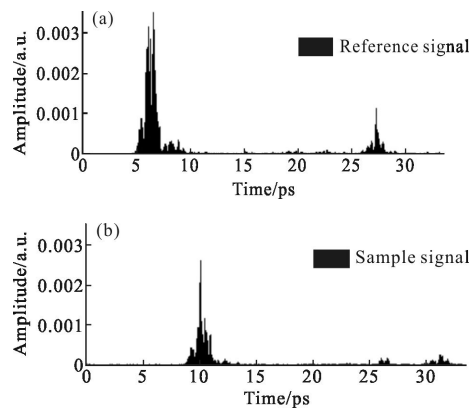


图 2 时域参考信号和样品信号的标准差

Fig.2 Standard deviation of time domain reference signal and sample signal

信号的测量误差比较大, 不只在 5~10 ps 的主峰位置, 在 15~25 ps 的峰后区间也比样品信号大。将参考

信号和样品信号的均值代入公式(2)和(4)得到石英玻璃折射率和吸收率的均值(如图 3 和图 4 的实心圆所示)。可以看到石英玻璃的折射率在 0.2~2.0 THz 范围内的波动很小,在 1.945~1.950 之间。吸收率在 0.2~0.6 THz 之间很小,不到 0.5 cm^{-1} 。而在 0.6~2.0 THz 之间呈指数函数缓慢上升,在 1.9 THz 左右达 10 cm^{-1} 以上。

接下来,将重点讨论石英玻璃光学参数的测量误差是如何得到的。首先通过公式参考信号和样品信号时域误差代入公式(6)到(10)分别得到样品和参考信号的幅度和相位标准差,然后代入公式(12)和(13)分别得到测量传递函数的相位和幅度标准差,最后代入公式(14)和(15)分别得到石英玻璃折射率和吸收率标准差(如图 3 和图 4 短线所示)。从图 5 中可以更清楚地看出光学参数误差随频率变化的趋势,即折射率误差随频率变化较小,基本在 7.5×10^{-4} 左右波动,而吸收率的误差随频率增大呈指数方式增加。

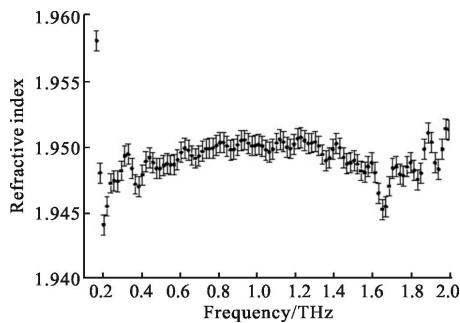


图 3 石英玻璃折射率均值及标准差

Fig.3 Quartz glass refractive index mean value and standard deviation

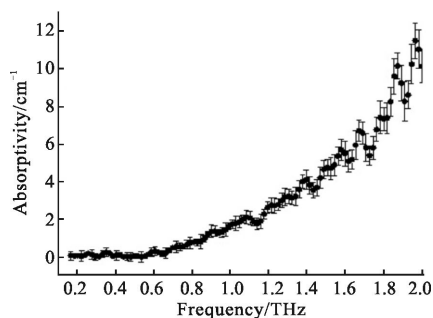


图 4 石英玻璃吸收率均值及标准差

Fig.4 Quartz glass absorption rate mean and standard deviation

总体来说石英玻璃在 THz 波段的折射率非常稳定,而且吸收率较小,可作为测量液体及气体 THz 谱较为理想的容器。

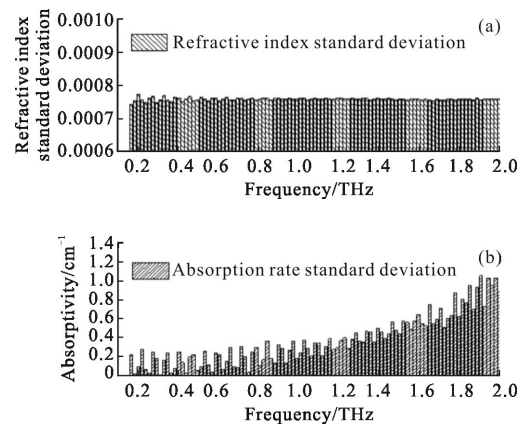


图 5 石英玻璃折射率和吸收率标准差

Fig.5 Quartz glass refractive index and absorption rate standard deviation

4 结论

石英玻璃从紫外、可见光到红外、太赫兹频段都具有较小的吸收率,而且硬度高,具有很好地可加工性能,是作为测量液体或气体样品 THz 光谱容器的理想材料。文中用测量模型和传播误差理论计算了熔融石英太赫兹光学参数的随机误差。在单层透射 THz-TDS 测量系统的基础上,考虑傅里叶变换对误差传播的影响,把直接测量的单层石英玻璃样品的时域信号随机误差转换成折射率和吸收率等光学参数的随机误差。具体过程是在对参考信号和样品信号各测量 8 次以后,用时域均值计算出石英玻璃的折射率和吸收率,并将时域信号的测量误差根据误差传播公式进一步计算得到折射率和吸收率的误差。结果发现,折射率误差在 0.2~2 THz 范围内基本保持不变,而吸收率则随频率增大而呈指数增大。如果使用石英玻璃作为容器,在计算液体和气体样品光学参数误差时,也需要考虑容器材料本身的光学参数误差,这样结果才能更为精确。文中结果对于精确测量石英玻璃容器中液体或气体的 THz 光学参数有重要意义。

参考文献:

- [1] Smye S W, Chamberlain J M, Fitzgerald A J, et al. The interaction between terahertz radiation and biological tissue [J]. *Physics in Medicine and Biology*, 2001, 46(9): R101.
- [2] Gorenflo S, Tauer U, Hinkov I, et al. Dielectric properties of oil-water complexes using terahertz transmission spectroscopy

- [J]. *Chemical Physics Letters*, 2006, 421(4): 494–498.
- [3] Fischer B M, Walther M, Jepsen P U. Far -infrared vibrational modes of DNA components studied by terahertz time-domain spectroscopy [J]. *Physics in Medicine and Biology*, 2002, 47(21): 3807.
- [4] Zhang R, Cui Y, Sun W, et al. Polarization information for terahertz imaging[J]. *Applied Optics*, 2008, 47(34): 6422–6427.
- [5] Zhu Y M, Chen L, Peng Y, et al. Temperature dependence of nonequilibrium transport time of electrons in bulk GaAs investigated by time-domain terahertz spectroscopy [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(2): 022111.
- [6] Du S Q, Li H, Xie L, et al. Vibrational frequencies of anti-diabetic drug studied by terahertz time-domain spectroscopy [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(14): 143702.
- [7] 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.
- [8] Zang X F, Li Z, Shi C, et al. Rotatable illusion media for manipulating terahertz electromagnetic waves [J]. *Optics Express*, 2013, 21(21): 25565–25572.
- [9] Dorney T D, Baraniuk R G, Mittleman D M. Material parameter estimation with terahertz time-domain spectroscopy [J]. *JOSA A*, 2001, 18(7): 1562–1571.
- [10] Sun Wenfeng, Wang Xinke, Zhang Yan. Measurement of refractive index for high reflectance materials with terahertz time domain reflection spectroscopy [J]. *Chinese Physics Letters*, 2009, 26(11): 114210.
- [11] Naftaly M, Miles R E. Terahertz time-domain spectroscopy: A new tool for the study of glasses in the far infrared [J]. *Journal of Non-crystalline Solids*, 2005, 351 (40): 3341–3346.
- [12] Withayachumnankul D W, Fischer B M, Lin H, et al. Uncertainty in terahertz time-domain spectroscopy measurement [J]. *JOSA B*, 2008, 25(6): 1059–1072.
- [13] Krüger M, Funkner S, Bründermann E, et al. Uncertainty and ambiguity in terahertz parameter extraction and data analysis [J]. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, 2011, 32(5): 699–715.
- [14] Li X, Hong Z, He J, et al. Precisely optical material parameter determination by time domain waveform rebuilding with THz time-domain spectroscopy [J]. *Optics Communications*, 2010, 283(23): 4701–4706.
- [15] Pupeza I, Wilk R, Koch M. Highly accurate optical material parameter determination with THz time-domain spectroscopy [J]. *Optics Express*, 2007, 15(7): 4335–4350.
- [16] Forniés-Marquina J M, Letosa J, Garcia-Gracia M, et al. Error propagation for the transformation of time domain into frequency domain [J]. *Magnetics, IEEE Transactions on*, 1997, 33(2): 1456–1459.