文章编号 1004-924X(2011)02-0354-06

掺硫硒化镓晶体在太赫兹波段的光学特性

罗志伟[1],古新安[1],朱韦臻[1],唐维聪[1],ANDREEV YURY[2],
LANSKII Grigory[2], MOROZOV Alexander[2], ZUEV Vladimir[2]
(1. 交通大学 电子物理系,中国 新竹 30010;2. Institute of Monitoring of Climatic and Ecological Systems of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Tomsk Russia)

摘要:利用太赫兹时域光谱技术测量了掺硫硒化镓($GaSe_{1-x}S_x$)晶体在太赫兹波段的光学参数,包括折射系数、吸收系数等。使用自由空间电光取样法获得了太赫兹电磁波的脉冲波形,对不同硫掺杂量的硒化镓晶体进行了研究,在硫的掺杂量为 0, 0.01, 0.14, 0.26, 0.37 时,在 0.2~2.0 THz 测得了 $GaSe_{1-x}S_x$ 的折射系数、吸收系数等光学参数。此外还在吸收光谱上观察到 $E'^{(2)}$ 和 $E''^{(2)}$ 两个声子振动模态,其强度与频率会随着硫的掺杂量而改变,且即使是微量的硫掺杂也会影响吸收光谱上的声子振动模态。最后,在相位匹配 ee-e 的条件下,模拟了利用锁模钛蓝宝石激光使此类晶体产生太赫兹辐射的可能性。

关 键 词:掺硫硒化镓晶体;太赫兹辐射;太赫兹时域光谱
中图分类号:TN304.2 **文献标识码**:A **doi**:10.3788/OPE.20111902.0354

Optical properties of GaSe∶S crystals in terahertz frequency range

LUO Zhi-wei[1], GU Xin-an[1], ZHU Wei-chen[1], TANG Wei-cong[1], ANDREEV YURY[2], LANSKII Grigory[2], MOROZOV Alexander[2], ZUEV Vladimir[2]

(1. *Department of Electrophysics, Chiao-Tung University, Hsinchu* 30010 *China*; 2. *Institute of Monitoring of Climatic and Ecological Systems of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Tomsk* 634000, *Russia*)

Abstract: The frequency-dependent optical constants of GaSe∶S crystals, refractive indexes, and obsorption conficients, were measured by using the terahertz time-domain spectroscopy. By the temporal-profile measurements of the terahertz pulse, the ordinary refractive index and absorption coefficients of $GaSe_{1-x}S_x$ (x=0, 0.01, 0.14, 0.26, 0.37) crystals in the range of 0.2—2.0 THz were obtained directly. The vibration modes of two phonons ($E'^{(2)}$ and $E''^{(2)}$) on the absorption spectra were measured, in which their intensities and frequencies change with the doped amounts of sulfur. Furthermore, for the first time to our knowledge, the possibility of ee-e down-conversion in the THz range was demonstrated by a simulation.

Key words: sulfur-doped GaSe crystals; THz radiation; terahertz time-domain spectroscopy

收稿日期:2010-10-08;**修订日期**:2010-10-31.
基金项目:国际合作计划资助项目(No. NSC96-2923-M-009-001-MY3)

1　引　言

近年来，人们对太赫兹电磁波（T-rays）在光谱学、影像、通讯、信号处理以及量子信息等方面的应用愈来愈感兴趣。因此，如何得到好的太赫兹光源便成了重要的课题。目前，太赫兹电磁波可利用半导体表面[1]、偶极天线[2]、光激发气体激光[3]、自由电子激光[4]以及量子级联激光[5]等方式产生。以上的方法各有优缺点，例如：用微波灯可以产生宽带辐射，但却无法同调输出；自由电子激光可以得到宽带辐射以及高能量输出，但对大部分的实验室而言仪器体积非常庞大且昂贵。相比之下，较为精简、低廉且具有同调性的太赫兹光源是利用非线性晶体的非线性转换产生的，GaSe、CdSe 与 $ZnGeP_2$ 等非线性晶体都能做此转换。在这些非线性晶体中，层状结构的 p 型及 ε 类 GaSe 晶体具有很多良好的物理特性。根据文献[6-7]，在 10.6 μm 具有高达 54 pm/V 的 d_{eff} 以及宽的透射范围（0.62～20 μm）。即便 GaSe 晶体拥有能够在中红外、远红外与太赫兹波段都产生电磁波辐射的优点[8]，却不易在任意方向被切割、抛光。因此，在光学应用上，如何强化 GaSe 晶体的机械性质与光学特性一直被视为首要的研究议题。其中，在 GaSe 晶体里掺入其它元素是最经济有效的方法。最新的晶体生长技术显示 GaSe 可以掺杂铒（Er）[9]、铝（Al）[10]、铟（In）[11]、硫（S）[12]以及碲（Te）[12]元素以增进结构强度并且改变光学特性。以掺硫 GaSe 晶体为例，二次谐波产生的相位匹配特性已被相继报导[10,13-14]，但在太赫兹波段的特性则尚未被详细研究，亦无文献报导太赫兹波段的折射系数与吸收光谱。本文将利用太赫兹时域光谱技术研究掺硫 GaSe 晶体 $GaSe_{1-x}S_x$（$x=0,0.01,0.14,0.26,0.37$）的折射系数与吸收光谱。

2　样品备制及光学特性

在本项研究中，p 型、ε 类 $GaSe_{1-x}S_x$ 单晶是以布里兹曼-斯托克巴杰（Bridgman-Stockbarger）方法[15]生长的，实验所用样品直接由单晶劈开而成，之后并未做任何其它加工，如研磨、抛光等。样品厚度控制在 0.6～1.34 mm。晶体结构经由 X 光绕射图形鉴定为 $\overline{62}$ m 晶系。透过电子微探仪可得知硫在各个样品中的比例分别为 0，0.01，0.14，0.26，0.37，随着掺硫量的增加，晶体颜色逐渐从红色变成黄色，如图 1 所示。此外，从吸收光谱中吸收边界的陡峭变化可看出本项研究所使用的晶体质量极佳。

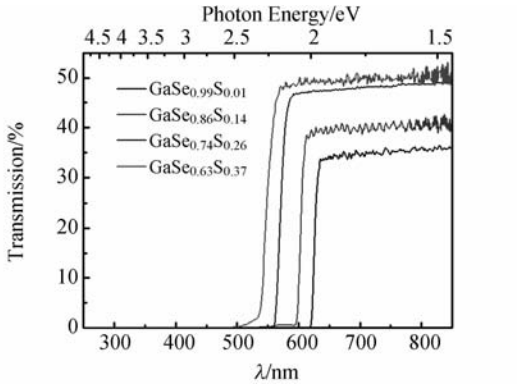

图 1　掺硫 AsGa 晶体的可见光透射光谱

Fig. 1　Transmission spectra in $GaSe_{1-x}S_x$ crystals

3　太赫兹时域光谱测量系统的架构

本研究所使用的自制太赫兹时域光谱量测系统如图 2 所示。以波长 800 ns（1.55 eV）及脉冲宽度 50 fs 的锁模钛蓝宝石激光为激发光源，当 InP 偶极天线[16]受重复频率 80 MHz 的飞秒脉冲

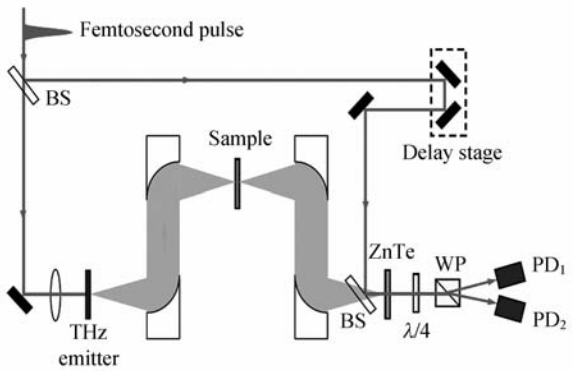

图 2　太赫兹时域光谱量测系统架构图，WP：偏振棱镜，PD_1 和 PD_2：组成一对平衡式的光强度探测器

Fig. 2　Schematic of the THz-TDS. BS: Beam splitter. WP: Wollaston polarizer. DP_1 and PD_2: Photodiode 1 and photodiode 2, respectively.

激发后，在其背面将产生一脉冲形式的太赫兹电磁波辐射。此太赫兹电磁波经过第一个离轴抛物面镜后形成一平行光束；接着利用第二个离轴抛物面镜将太赫兹电磁脉冲聚焦在样品上，在样品上的太赫兹电磁波光点直径约为 4 mm，小于样品的大小，穿过样品的太赫兹电磁脉冲被聚焦在 ZnTe 晶体(110)轴向上。透过自由空间电光取样技术[16]，可测量出太赫兹电磁波的脉冲波形。另外，为避免水汽在太赫兹波段的强烈吸收，整个量测系统被置于密闭的压克力箱中并通入氮气，使箱内湿度保持在 5.0%以下。

4　实验结果与分析

图 3 为穿过空气或样品的典型太赫兹电磁脉冲信号。穿过 $GaSe_{1-x}S_x$ 晶体后，太赫兹电磁脉冲不仅强度减弱，时间也向后延迟。相对只穿过空气的太赫兹参考信号(图 3 的粗实线)，时间延迟 Δt 是由 $GaSe_{1-x}S_x$ 晶体厚度与折射率所造成的。即由 Δt 的测量，$GaSe_{1-x}S_x$ 晶体的群折射率(n_g)可由公式 $n_g=1+(c\Delta t/d)$ 算出，其中 d 为样品厚度，c 为真空中的光速。以最薄的样品(约 600 μm 厚的 GaSe)为例，其群折射率为 $n_g=3.22$，此值符合图 4 中 0.7～1.2 THz 的折射率。另外，由于实验时，太赫兹电磁波行进的方向与样品光轴平行(如图 3 中插图所示)，因此，由实验数据求得 $GaSe_{1-x}S_x$ 晶体折射率为寻常折射率(n_o)。

图 3 为太赫兹电磁脉冲频谱，是直接将太赫兹时域信号经快速傅里叶变换而得。在转换过程中，为了除去二次反射对频谱的调变，实验只对主要脉冲做傅里叶变换。对不同频率(ν)下的折射率可由公式 $n(\nu)=1+(c\Delta\theta/2\pi\nu d)$ 计算获得；而吸收系数则以公式 $\alpha(\nu)=-(1/d)\ln[\eta\cdot P_s(\nu,d)/P_r(\nu,d)]$ 进行计算，其中 η 是电磁波在不同介质间透射的修正系数，$P_s(\nu,d)$ 与 $P_r(\nu,d)$ 分别为穿过样品后与穿过样品前(参考信号)的太赫兹脉冲强度[17]。由以上算式可以精确地得到 $GaSe_{1-x}S_x$ 晶体在不同频率下的折射率及吸收系数，如图 4 与图 5 所示。

由图 4 可看出，掺杂微量硫的 GaSe 晶体($GaSe_{1-x}S_x$，$x\leqslant 0.14$)折射率几乎与纯的 GaSe 晶体相同，然而，当硫的掺杂量较多时($x>0.14$)，折射率明显小于纯的 GaSe 晶体与掺杂微量硫的 GaSe 晶体。另外，从 X 光绕射图形所得的 c 轴晶格常数也展现类似的特性，如图 4 所示，$GaSe_{1-x}S_x$ 晶体的 c 轴晶格常数在 $x\leqslant 0.14$ 时维持在 1.595 nm 左右，但当 $x>0.14$ 时却大幅下降，这是由以原子半径较小的硫原子来取代原子半径较大的硒原子所致[18]。由此可知，掺杂微量硫原子入 $GaSe_{1-x}S_x$，并不会改变晶体的结构与折射率。相反地，当硫的掺杂量增加则会使大部

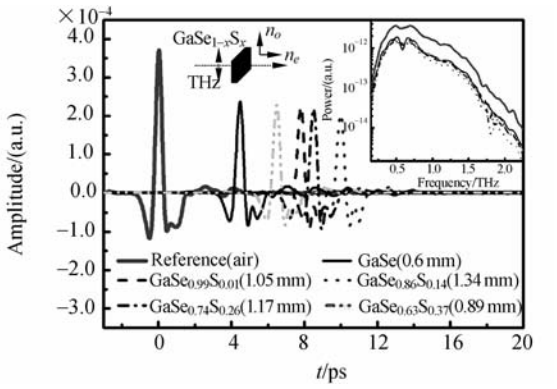

图 3　太赫兹电磁波穿过空气或样品的时域脉冲信号。右图表示太赫兹脉冲波的频域光谱；左图为太赫兹电磁波穿过样品的示意图

Fig. 3　Temporal profiles of the THz pulse transmitting through $GaSe_{1-x}S_x$ crystals and air. The right inset shows the power spectra of the THz pulse transmitting through $GaSe_{1-x}S_x$ crystals and air. The left one illustrates the setup between samples and THz beam

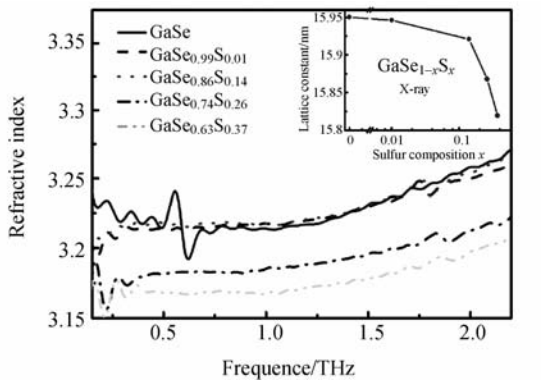

图 4　$GaSe_{1-x}S_x$ 晶体在太赫兹波段的折射率。插图为 $GaSe_{1-x}S_x$ 晶体的 c 轴晶格常数

Fig. 4　Refractive index of $GaSe_{1-x}S_x$ crystals in THz range. The inset shows the lattice constant of c-axis in $GaSe_{1-x}S_x$ crystals

分的硒原子被取代而重整晶体结构，或部分直接形成 GaS 的结晶并镶嵌在原 GaSe 晶体中[19]，从而造成折射系数与晶格常数大幅下降[15,20]。

虽然在掺杂微量硫时，太赫兹波段的折射率差异不大，但是吸收系数即与硫的掺杂量密切相关。对纯的 GaSe 晶体而言，不论是折射率（图 4）或是吸收系数（图 5）都能在 0.58 THz 处存在一个明显的吸收峰，此吸收峰一般称为刚性层振动模态[21]。所谓刚性层振动模态（$E'^{(2)}$）指的是发生在较低频的声子振动模态，因其振动方式为整个单位原子层一起移动（由两个镓原子与两个硒原子所组成的刚性单位层），如图 5 插图所示。除了本研究外，此0.58 THz的刚性层振动模态也被交大潘犀灵教授的研究小组观察到[22]。反观掺硫的 GaSe 晶体，在吸收光谱中并没有观察到 0.58 THz 的刚性层振动模态，不过却在较高频处（1.78～1.90 THz）发现另一声子振动模态（$E''^{(2)}$）。这是由于较轻的硫原子取代了硒原子，原本的单位原子层中出现了较轻的硫原子，破坏了刚性层振动模态 $E'^{(2)}$，使得振动模态变成 $E''^{(2)}$ 模态，也就是在单位原子层中产生一个相对位移（如图 5 插图所示）。对 $x=0.01$ 的 $GaSe_{1-x}S_x$ 晶体而言，$E''^{(2)}$ 声子振动模态约在 1.78 THz 出现。而且，此声子振动模态主导了吸收光谱，从图 5 的虚线可知，$E''^{(2)}$ 声子模态随着掺硫量增加而出现蓝移的现象。此外，因为掺硫量的增加会造成晶体结构趋向硫化镓，$E''^{(2)}$ 声子模态的强度在 $x>0.14$ 后逐渐被抑制，即 $GaSe_xS_{1-x}$ 晶体的声子模态与硫的掺杂量有密切关系。

实验表明硫的掺杂确实可以改变 GaSe 晶体的光学特性，不论是折射系数或是吸收系数，在太赫兹波段均有所改变。在吸收光谱中，可清楚观察到不同声子振动模态的变化，这说明不管 GaSe 晶体是掺硫或掺杂其它元素，利用太赫兹时域光谱技术都可对其浓度进行检测。另一方面，在太赫兹波段，折射系数在掺杂微量硫（$x\leqslant 0.14$）的 GaSe 晶体中并未有太大的改变，这意味除了硬度改善外，光学性质亦能保持与纯 GaSe 晶体同样的质量，这有利于太赫兹电磁波的产生与探测。

此外，本文利用 ee-e 的相位匹配条件模拟锁模钛蓝宝石激光在中心波长为 800 nm 及频宽为 30 nm 的混频效应，发现此类晶体可在 ee-e 的相位匹配下产生太赫兹辐射，如图 6 所示。而且，透过晶体相位匹配角的改变，可以进一步控制太赫兹辐射的波长。

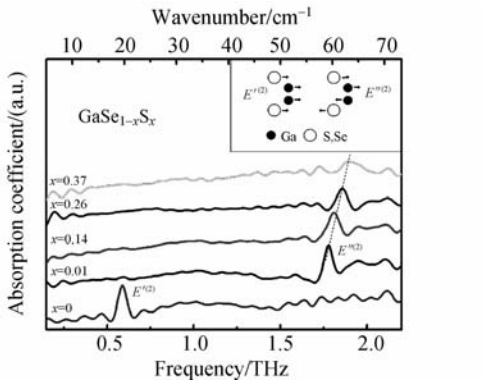

图 5　吸收系数在太赫兹波段的频谱，插图表示 $GaSe_{1-x}S_x$ 晶体中主要晶格的原子振动模态

Fig. 5　Power absorption coefficient spectra of the $GaSe_{1-x}S_x$ crystals in THz range. The inset shows the vibrational displacements of atoms in a primitive unit cell for normal modes in the $GaSe_{1-x}S_x$ crystals、

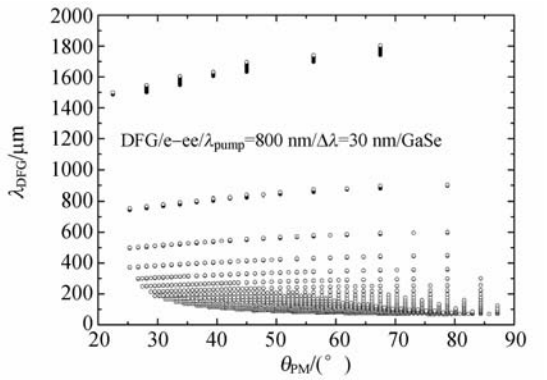

图 6　利用宽带谱钛蓝宝石激光为光源，模拟 ee-e 相位匹配下的混频

Fig. 6　Phase matching diagrams for frequency mixing of wideband Ti：sapphire laser（$\lambda=800$ nm，$\Delta\lambda=30$ nm）spectral components

5　结　论

本文对掺硫 SeGa 晶体 $GaSe_{1-x}S_x$（$0<x\leqslant 0.37$）在太赫兹波段的光学特性做了详细的研究，发现 GaSe 晶体的折射系数在掺微量硫时没有太大的改变，但多量掺杂时，则会使折射系数与纯的 SeGa 晶体明显不同。这暗示着掺杂微量硫的

GaSe晶体($x\leqslant 0.14$)其电导率几乎不变,而多量掺硫的GaSe晶体($x>0.14$)其电导率则随掺硫量的增加而下降。通过吸收光谱分析可知,硫的掺杂对GaSe晶体在太赫兹波段的声子振动模态有关键性的影响。除此之外,混频产生的仿真结果亦显示此类晶体在太赫兹波段极有应用潜力。

参考文献:

[1] ZHANG X C, HU B B, DARROW J T, *et al*.. Generation of femtosecond electromagnetic pulses from semiconductor surfaces [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1990,56:1011-1013.

[2] DAVIES A G, LINFIELD E H,JOHNSTON M B. The development of terahertz sources and their applications [J]. *Phys. Med. Biol.*, 2002,47:3679-3689.

[3] KLAPPENBERGER F, RENK K F. Transient-pulse nonlinear spectroscopy with the radiation of a multimode THz gas laser [J]. *Int. J. of Infrar. and Millim. Waves*, 2003,24:1405-1414.

[4] CARR G L, MICHAEL C M, WAYNE R M, *et al*.. High-power terahertz radiation from relativistic electrons [J]. *Nature*,2002, 420:153-156.

[5] KOEHLER R,TREDICUCCI A, BELTRAM F, *et al*.. Terahertz semiconductor-heterostructure laser [J]. *Nature*, 2002, 417:156-159.

[6] DMITRIEV V G, GURZADYAN G G, NIKOGOSYAN D N. *Handbook for Nonlinear Crystals* [M]. Berlin:Springer,1997:166-182.

[7] FERNELIUS N C. Properties of gallium selenide single crystal [J]. *Prog. Cryst. Growth and Charact.*, 1994, 28:275-353.

[8] SHI W, DING Y J. A monochromatic and high-power terahertz source tunable in the ranges of 2.7-38.4 and 58.2-3540 μm for variety of potential applications [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004,84:1635-1637.

[9] HSU Y K,CHANG C S, HSIEH W F. Photoluminescence study of GaSe doped with Er [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2003, 42:4222-4225.

[10] DAS S, GHOSH C, VOEVODINA O G, *et al*.. Modified GaSe crystal as a parametric frequency converter [J]. *Appl. Phys. B*, 2005,82:43-46.

[11] SUHRE D R, SINGH N B, BALAKRISHNA V, *et al*.. Hopkins improved crystal quality and harmonic generation in GaSe doped with indium [J]. *Opt. Lett.*, 1997,22:775-777.

[12] TIKHOMIROV A A, ANDREEV Y M, LANSKII G V, *et al*.. Doped GaSe nonlinear crystal [J]. *SPIE*, 2006, 6258:625809-1-625809-9.

[13] HSU Y K, CHEN C W,HUANG J Y, *et al*.. Erbium doped GaSe crystal for mid-IR applications [J]. *Opt. Express*, 2006,14:5484-5491.

[14] ZHANG H Z, KANG Z H, JIANG Y, *et al*.. SHG phase matching in GaSe and mixed $GaSe_{1-x}S_x$, $x\leqslant 0.412$, crystals at room temperature [J]. *Opt. Express*, 2008,16:9951-9957.

[15] ANDREEV Y M, ATUCHIN V V, LANSKII G V, *et al*.. Growth, real structure and applications of $GaSe_{1-x}S_x$ crystals [J]. *Mater. Sci. and Eng. B*, 2006, 128:205-210.

[16] WU Q, ZHANG X C. Free-space electro-optic sampling of terahertz beams [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 67:3523-3525.

[17] YU B L,ZENG Z,XING Q,*et al*.. Probing dielectric relaxation properties of liquid CS_2 with terahertz time-domain spectroscopy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 82:4633-4635.

[18] HO C H,WU C C, CHENG Z H. Crystal structure and electronic structure of $GaSe_{1-x}S_x$ series layered crystal [J]. *J. Cryst. Growth*, 2005, 279:321-328.

[19] HO C H, HUANG K W. Visible luminescence and structural property of $GaSe_{1-x}S_x$ ($0\leqslant x\leqslant 1$) series layered crystals [J]. *Solid State Comm.*, 2005,136:591-594.

[20] MANFREDOTTI C, MANCINI A M, RIZZO A, *et al*.. Electrical properties of GaS_xSe_{1-x} solid solutions [J]. *Phys. Stat. Sol.* A, 1978, 48: 293-296.

[21] YOSHIDA H, NAKASHIMA S,MITSUISHI A. Phonon Raman spectra of layer compound GaSe [J]. *Phys. Stat. Sol. B*,1973,59:655-666.

[22] CHEN C W, TANG T T, LIN S L, *et al*.. Optical properties and potential applications of ε-GaSe at terahertz frequencies [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2009,26:58-65.

作者简介：

罗志伟(1975－)，男，中国台湾苗栗人，副教授，1998 年、2003 年于交通大学分别获得学士学位、博士学位，主要从事超快光学及强关联电子材料方面的研究。E-mail：cwluo@mail.nctu.edu.tw

古新安(1985－)，男，中国台湾桃园人，博士研究生，2007 年、2009 年于交通大学分别获得学士、硕士学位，主要从事超快光学方面的研究。E-mail：ksa7471@hotmail.com

朱韦臻(1986－)，女，中国台湾台中人，硕士研究生，2009 年于交通大学获得学士学位，主要从事超快光学方面的研究。E-mail：s.daffodil@hotmail.com

唐维聪(1985-)，男，中国台湾彰化人，硕士研究生，2008 年于交通大学获得学士学位，主要从事超快光学方面的研究。E-mail：martinducktang@yahoo.com.tw

Gregory Lanskii（1980－），男，俄罗斯托木斯科人，研究员，2002 年于托木斯科州立大学获得硕士学位，2007 年于 Institute of Atmospheric Optics SB RAS 获得博士学位，主要从事非线性光学与计算机仿真方面的研究。E-mail：lansky@yandex.ru

Alexander Morozov（1953－），男，俄罗斯 Altaiskyi krai 人，研究员，2002 年于托木斯科州立大学获得硕士学位，1991 年于 Siberian Physical and Technical Institute of TSU 获得博士学位，主要从事非线性光学与材料科学方面的研究。E-mail：anmorozov@yandex.ru

Yury Andreev（1946－），男，俄罗斯托木斯科人，研究员，1972 年于托木斯科州立大学获得硕士学位，主要从事激光与高功率光学方面的研究。E-mail：yuandreev@yandex.ru

Vladimir V. Zuev（1956－），男，俄罗斯托木斯科人，研究员，1978 年于托木斯科州立大学获得硕士学位，1992 年于 Institute of Atmospheric Optics of SB of RAS 获得博士学位，主要从事非线性光学晶体方面的研究。