

文章编号:1001-5078(2007)12-1241-04

基于差频产生太赫兹的中远红外非线性光学晶体

段延敏^{1,2},朱海永¹,张戈¹,邱怡申²,黄呈辉¹,魏勇¹,黄凌雄¹

(1. 中国科学院福建物质结构研究所,福建 福州 350002;2. 福建师范大学物光学院,福建 福州 350007)

摘要:文章介绍了ZnGeP₂, GaSe, CdSe, GaAs, GaP, DAST等几种用于太赫兹辐射的中远红外非线性光学晶体的非线性性能,总结了利用它们通过非线性光学差频产生太赫兹方面的最近进展。最后给出了获得较高转换效率和能量的太赫兹波输出的非线性光学晶体应具备的条件。

关键词:太赫兹;非线性光学晶体;差频;相位匹配

中图分类号:073 **文献标识码:**A

Nonlinear Optics Crystal for Generating THz Based on Frequency Difference

DUAN Yan-min^{1,2}, ZHU Hai-yong¹, ZHANG Ge¹, QIU Yi-shen², HUANG Cheng-hui¹, WEI Yong¹, HUANG Ling-xiong¹

(1. Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China;

2. School of Physics and Opto-Electronics Technology, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Abstract: Several important mid-infrared nonlinear optical crystals (ZnGeP₂, GaSe, CdSe, GaAs, GaP, DAST) are introduced in this paper. The nonlinear optical properties have been displayed and compared. The recently progress of THz radiation based on nonlinear optical difference frequency generation (DFG) are summarized. Finally, the basic condition of DFG crystals for the excellent performance in THz radiation is given out.

Key words: THz; nonlinear optics crystal; difference frequency generation; phase matching

1 引言

太赫兹(0.1~10.0THz)是介于毫米波与红外光之间的电磁辐射区域,波长从30μm到3mm,具有其他电磁波段所不具有的特性,在材料研究、太赫兹成像、生物医学、加工、空间探测、国防工业和反恐等领域具有重要的应用价值^[1]。由于缺少有效的太赫兹波辐射源和检测方法,人们对太赫兹波段的特性了解较少,是电磁波谱中最后一个有待全面深入研究的频率段。目前用于产生太赫兹波辐射的方法主要有^[2~3]:气体激光器;半导体量子级联激光器;利用飞秒激光照射半导体材料表面产生;通过施加偏置电压,用激光脉冲激发光电导偶极天线产生;由自由电子激光器(目前获得太赫兹最高输出功率的方法);非线性光学效应的光整流;差频过程获得太赫兹波等。差频产生太赫兹主要通过波长比较接近的抽运光和信号光在非线性晶体中差频获得相干的

太赫兹波输出,它具备没有阈值、可实现宽的可调谐输出、设备相对简单紧凑并可实现全固化等优点^[4]。

选用合适的非线性晶体是差频产生太赫兹的关键。目前被用于产生太赫兹波的非线性光学晶体是一些在中远红外波段具有较好非线性特性的晶体。本文着重对这些中远红外非线性光学晶体性能进行比较,并对差频产生太赫兹波的现状进行了介绍。

2 几种中远红外非线性光学晶体

目前,用于太赫兹产生的非线性晶体主要有ZnGeP₂, GaSe, CdSe, GaAs, GaP, DAST, LiNbO₃,

作者简介:段延敏(1983-),女,光学工程专业硕士研究生,主要从事固体激光器的研究。E-mail: hyzhu@fjirsm.ac.cn; dym012@eyou.com

收稿日期:2007-05-15;修订日期:2007-08-01

LiTaO_3 等中远红外非线性光学晶体,由于它们各自独特的物理性能,在太赫兹波段得到应用。这些晶体用于太赫兹产生的主要制约因素之一是吸收较大。图 1 给出了它们在太赫兹波段的吸收系数^[5-6]。在太赫兹波段, GaSe 晶体的吸收系数最低,其次是 ZnGeP_2 , GaAs 等。其中, LiNbO_3 , LiTaO_3 的吸收系数非常大,需通过适当的结构设计,使太赫兹波从侧面耦合输出;它们较多的被用于光参量振荡来产生太赫兹。

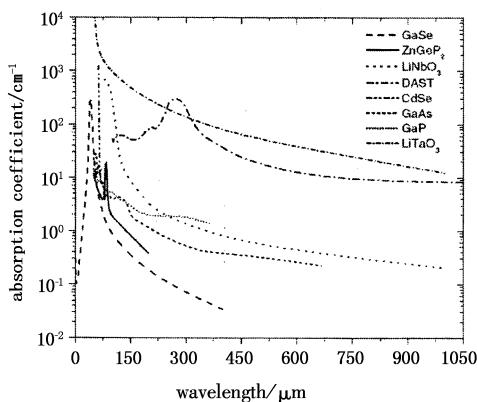


图 1 用于太赫兹电磁波产生的非线性晶体的吸收系数

2.1 ZnGeP_2 , GaSe , CdSe ^[5-7]

ZnGeP_2 , GaSe , CdSe 都属于光学各向异性晶体,具有较大的非线性系数和双折射效应,可根据晶体的双折射效应和正常色散方程,在较宽的波长范围实现相位匹配,并且他们在中远红外波段到 THz 波段具有相对较小的吸收系数。它们的部分性能参数比较如表 1 所示。

表 1 ZnGeP_2 , GaSe , CdSe 性能参数比较

晶体	点群	透光波段 / μm	非线性系数 / (pm · V⁻¹)	能隙 / eV	表面损伤阈值 / (W · cm⁻²)
ZnGeP_2	$\bar{4}2\text{m}$	$0.74 \sim 12$	$d_{36} = 75$	2.1	$3\text{M}(1.064\mu\text{m}, 10\text{ns})$
GaSe	$\bar{6}2\text{m}$	$0.62 \sim 20$	$d_{22} = 54$	2.09	$30\text{M}(1.064\mu\text{m}, 10\text{ns})$
CdSe	6mm	$0.74 \sim 25$	$d_{31} = 18$	1.7	$50\text{M}(2.36\mu\text{m}, 35\text{ns})$

磷化锗锌(ZnGeP_2)晶体在近红外区域(1 ~ 2 μm)具有毫无规则的大的吸收系数(1.064 μm 处吸收系数达到 5.63cm^{-1})。在文献[6]中通过退火处理,在该范围的吸收系数可以得到显著的降低,降至吸收系数 0.75cm^{-1} 。非线性系数 d_{36} 达到 75pm/V ,是 KDP 晶体的 160 倍,是所有已知的无机非线性光学晶体中非线性系数最大的晶体之一。因而被认为是非常有吸引力的红外非线性材料,在外倍频、混频和光参量振荡等方面都有很好的应用前景。硒化镓(GaSe)晶体有很多作为非线性材

料应具备的优异特性:很大的非线性系数和较宽的透过波段;较宽的相位匹配波段;它是 THz 波和亚毫米波段吸收损耗最小的无机材料,在 $0.65 \sim 18\mu\text{m}$ 吸收系数小于 1cm^{-1} 。 GaSe 晶体已被确定为用于工作在 $0.7 \sim 18\mu\text{m}$ 光谱范围的非线性材料。另外, GaSe 晶体具有良好的热学、机械特性,有利于中红外波段非线性频率的变换。硒化镉(CdSe)晶体的非线性系数相对前两个晶体较小,但透过波段较宽。它的吸收系数较小,但是到目前为止所测定的数据限定在 $72\mu\text{m}$ 内。

2.2 GaAs , GaP ^[8-9]

GaP 和 GaAs 晶体都是具有闪锌矿结构的半导体化合物,属于立方晶系, $\bar{4}3\text{m}$ 点群。这两种晶体都具有大的非线性系数和比较低的吸收系数。 GaP 透过的波长范围为 $0.6 \sim 10\mu\text{m}$,非线性系数为 $d_{14} = 37\text{pm/V}$ 。 GaAs 透过的波长范围为 $0.9 \sim 17\mu\text{m}$,非线性系数为 $d_{14} = 94\text{pm/V}$ 。根据理论计算,发现对于 GaP 和 GaAs 晶体,混频波长分别在 $0.9958 \sim 1.034\mu\text{m}$ 范围和 $1.2551 \sim 1.3339\mu\text{m}$ 范围内才可实现共线相位匹配差频,所以可以分别采用掺 Yb 的固体激光器发射的 $1.031\mu\text{m}$ 激光和掺 Nd 的固体激光器输出的 $1.3\mu\text{m}$ 附近的激光作为泵浦源。在室温下,它们的直接跃迁能隙分别为 2.78eV 和 1.43eV 。其中, GaP 晶体以 $1.031\mu\text{m}$ 的波长作为泵浦光时,双光子吸收系数趋近于 0,可以实现更高功率和强度的 THz 波输出。

虽然是各向同性的立方结构,不存在任何双折射,但它仍然可以满足相位匹配条件,这是因为在太赫兹区域存在着反常色散,如图 2 所示。利用反常色散来达到补偿色散的方法实现差频相位匹配 $n_p\omega_p - n_s\omega_s = n_T\omega_T$ 。并且,该晶体仅通过改变泵浦波长即可实现输出波长的可调谐,不需要旋转便于操作。

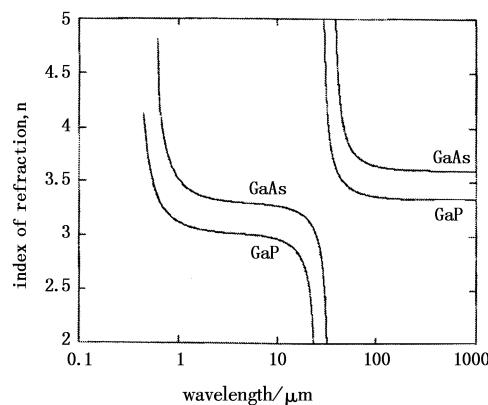


图 2 半导体 GaAs , GaP 的色散曲线

2.3 DAST^[10~12]

DAST(organic salt trans- 4'-(dimethylamino) -N-methyl- 4-stilbazolium tosylate) 是一种有机光电材料,有最大的二阶非线性光学系数 $d_{11} = 290\text{pm/V}$ 、较大的电光系数和较低的介电常数,并且具有较长的相干长度和较快的响应时间,这不但十分有利于差频相位匹配以及太赫兹波的产生,而且还十分适合用作对太赫兹波辐射的快速调制和探测。但是高质量、大尺寸的 DAST 材料的生长比较困难;国内中科院理化所通过水溶液法生长了 DAST 多晶,并应用于太赫兹的产生,计算的折射率和吸收系数如图 3 所示。

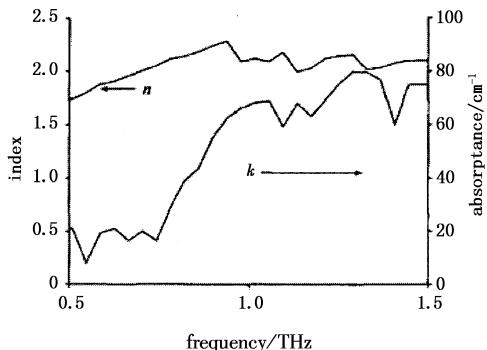


图 3 有机晶体 DAST 的折射率和吸收吸收曲线

从图 3 中可以看出 DAST 的折射率以及吸收情况:在小于 1THz 时,DAST 晶体具有较低的吸收损耗,在大于 1THz 时,吸收系数较大。有机晶体 DAST 是一种高效率的太赫兹产生晶体,优化生长条件后将可得到更高的非线性转换效率,是迄今产生太赫兹效率最高的非线性晶体。此外,研究表明 DAST 也是一种高性能的太赫兹探测晶体。

3 差频产生太赫兹电磁波的最近实验结果

Y. J. Ding 等采用 Nd: YAG 激光输出的脉宽 10ns 的 1.0642 μm 激光和其三倍频 355nm 参量振荡得到的 1 μm 附近的信号光差频实现了可调谐的太赫兹输出。实验中采用 ZnGeP₂, GaSe, GaP 等晶体,得到了几乎覆盖整个太赫兹波段的较强的相干 THz 波输出^[13~14]。他们的实验代表了采用这几种非线性晶体差频得到太赫兹波的最高输出峰值的报道,如表 2 所示。

采用 ZnGeP₂ 晶体时,有 oe-e 和 oe-o 两种类型的相位匹配情况,它们的有效非线性系数分别为 $d_{\text{eff}}^{(\text{oe}-\text{e})} = d_{36} \sin 2\theta \cos 2\varphi$, $d_{\text{eff}}^{(\text{oe}-\text{o})} = d_{36} \sin \theta \sin 2\varphi$ 。由于前者非线性系数大于后者,采用 oe-e 匹配获得了更高峰值输出。采用 GaSe 晶体时,通过两种匹配获

得了中远红外乃至毫米波段的宽带可调谐。对比这三种晶体,采用 GaSe 获得的峰值功率最高。

表 2 基于 ZnGeP₂, GaSe, GaP 晶体
产生太赫兹波的实验结果

晶体	匹配方式	输出波长范围/μm	最高峰值功率/W
ZnGeP ₂	oe-e	83.1~1642	134(237 μm)
	oe-o	80.2~1416	90(196 μm)
GaSe	oe-e	2.7~38.4	2364(5.87 μm)
	oe-o	58.2~3540	209(196 μm)
GaP	反常色散补偿	71.1~2830	15.6(173 μm)

对于 GaP 晶体,两混频波长接近于 1.064 μm 时,差频过程的相干长度仍然足够长,仍可认为此差频过程满足相位匹配条件。日本科学家 T. Tanabe 采用类似系统在 GaP 晶体通过非共线相位匹配实现了(0.5~3) THz 的可调输出,在 1.3 THz 处达到 480 mW 的峰值功率输出^[15]。在这种非共线相位匹配中,虽然获得了更宽的调谐范围,但由于太赫兹波与两束抽运光在晶体中夹角大,减小了三束波的空间重叠性,大大降低了三波转换效率。所以,Y. J. Ding 等采用共线相位匹配,使三束参量光的空间重叠最大,从而可使太赫兹波输出功率更高。

2005 年,加州大学的 S. Ya. Tochitsky 利用 250ps 脉宽的 CO₂ 脉冲激光器输出的在 10 μm 附近的两束激光,通过 GaAs 晶体非线性相位匹配,产生了(0.1~3) THz 范围的可调输出,在 0.897 THz 的峰值功率达到 2 MW^[16]。

采用 DAST 晶体差频产生太赫兹电磁波辐射的也较多。1999 年 K. Kawase 等利用电可调的 Ti:Al₂O₃ 双波长激光在 DAST 晶体差频获得了最高峰值功率 2.5 μW,脉宽 32ns 的 1.4 THz 的输出^[17]。当他们用 LiNbO₃, LiTaO₃, KTiOPO₄ 和 GaP 替换 DAST 进行差频时,未探测到太赫兹波的输出,表明 DAST 有更高的转化效率。2004 年, T. Taniuchi 等利用 1300~1450 nm 范围内的共线双波长激光,在 DAST 晶体中获得了(2~20) THz 的宽调谐输出,泵浦脉冲能量为 0.6 mJ,获得了 4.4 THz 的 12 nJ 和 19 THz 的 152 nJ 脉冲能量的输出;加上先前他们利用 1.064 μm 附近的 KTP-OPO 经过 DAST 晶体的非线性差频实现了(0.2~6.5) THz 的电磁波输出,所以 DAST 有机材料可以实现频宽达(0.2~20) THz 的电磁波输出^[18]。高质量结晶的 DAST 可使太赫兹产生的功率更高,频带更宽。

4 分析和总结

对于目前的中远红外非线性晶体应用于太赫兹波频段,要想获得较高转换效率和能量的太赫兹波输出,非线性晶体应具备的条件:

1)具有大的非线性系数 d_{eff} 。如有机非线性材料DAST由于具有远大于无机非线性晶体的非线性系数,可获得高转化效率输出。但其吸收大及生长困难的缺点限制了它的应用。在无机非线性晶体中,ZnGeP₂和GaAs等晶体具有较高的非线性系数。

2)在太赫兹波段具有小的吸收系数。以上给出的几种非线性晶体中,GaSe和ZnGeP₂在太赫兹波具有较低的吸收系数。虽然ZnGeP₂的非线性系数大于GaSe,但由于其在太赫兹波段的吸收系数相对GaSe偏大,限制了产生的太赫兹波的有效输出,所以吸收系数是目前影响太赫兹输出的重要因素之一。

3)具有高的激光抗损伤阈值。对于有较高的激光抗损伤阈值晶体,可以通过提高激光功率密度来实现高的非线性转换效率。

4)相位匹配性能优良,具有宽的位相匹配范围。GaSe等晶体可以获得较宽太赫兹波段的可调谐输出。跟一般近红外和可见光波段的非线性频率变换不同,在远红外乃至太赫兹波段,一些光学各向同性晶体(如GaP,GaAs)由于存在反常色散,虽然不具有双折射,但是可以采用反常色散补偿来实现相位匹配,它们和其他非线性晶体比较可以在不旋转晶体的情况下获得调谐的太赫兹输出,在实验中利用非共线相位匹配,可以在更宽的波段实现相位匹配。

参考文献:

- [1] Bradley Ferguson,张希成.太赫兹科学与技术研究回顾[J].物理,2003,32(5):286-293.
- [2] 曹俊诚.太赫兹辐射源与探测器研究进展[J].功能材料与器件学报,2003,9(2):111-117.
- [3] 姚建铨,路洋,张百钢,等.THz辐射的研究和应用新进展[J].光电子·激光,2005,16(4):503-510.
- [4] Zhipeng Wang. Generation of terahertz radiation via nonlinear optical methods[J]. IEEE Trans. Geosci. Remote Sensing,2002,1(1):1-5.
- [5] E D Palik. Handbook of optical constants of solids[M]. New York: Academic Press, Vol. I (1985); Vol. II (1991); and Vol. III,1998.
- [6] Y J Ding, W Shi. Widely-tunable, monochromatic, and high-power terahertz sources and their applications [J]. J. Nonlinear Opt. Phys. Mater. ,2003,12(4):557-585.
- [7] Y J Ding, I B Zotova. Second-order nonlinear optical materials for efficient generation and amplification of temporally-coherent and narrow-linewidth terahertz waves [J]. Opt. Quant. Electron. ,2000,32:531-552.
- [8] Y J Ding. Investigation of limits on peak powers and conversion efficiencies for quasi-single-cycle THz pulses based on phase-matched difference-frequency generation: review[C]//SPIE,2005,5727:32-43.
- [9] Messaoud Bahoura, et al. Terahertz wave source via difference-frequency mixing using cross-reststrahlen band dispersion compensation phase matching:a material study [C]//SPIE,2000,3928:132-140.
- [10] S Brahadeeswaran, et al. Growth of high-quality DAST crystals for THz applications [J]. J. Cryst. Growth, 2006,292:441-444.
- [11] M Walther, K Jensby, S R Keiding. Far-infrared properties of DAST[J]. Opt. Lett. ,2000,25(12):911-913.
- [12] 李昆,李春,胡章贵,等.利用国内生长的有机晶体DAST作为THz源的研究[J].光谱学与光谱分析,2006,26(10):1777-1780.
- [13] W Shi, Y J Ding. 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(10):1635-1637.
- [14] Y J Ding, W Shi. Widely tunable monochromatic THz sources based on phase-matched difference-frequency generation in nonlinear-optical crystals:a novel approach [J]. Laser Physics,2006,16(4):562-570.
- [15] T Tanabe, et al. Frequency-tunable high-power terahertz wave generation from GaP [J]. J. Appl. Phys. ,2003,93(8):4610-4615.
- [16] Tochitsky S Y, et al. Generation of megawatt-power terahertz pulses by noncollinear difference-frequency mixing in GaAs[J]. J. Appl. Phys. ,2005,98:026101-1/3.
- [17] Kawase K, et al. Difference frequency terahertz wave generation from DAST by using an electronically tuned Ti:sapphire laser[J]. Opt. Lett. ,1999,24 (15):1065-1067.
- [18] T Taniuchi, S Okada, H Nakanishi. Widely-tunable THz-wave generation in 2-20 THz range from DAST crystal by nonlinear difference frequency mixing[J]. Electron. Lett. ,2004,40(1):60-62.