

文章编号:1001-5078(2024)09-01455-07

· 光学技术 ·

常用衬底材料的宽谱太赫兹透射特性研究

李恩恩^{1,2,3,4,5}, 王天武^{1,2,3,4,5}, 方广有^{1,2,3,4,5}

(1. 中国科学院空天信息创新研究院, 北京 100094; 2. 中国科学院电磁辐射与探测技术重点实验室, 北京 100190;
3. 中国科学院大学电子电气与通信工程学院, 北京 100049; 4. 广东大湾区空天信息研究院, 广东 广州 510700;
5. 广东省太赫兹量子电磁学重点实验室, 广东 广州 510700)

摘要: 宽谱透射式太赫兹时域光谱技术在材料载流子动力学、指纹谱识别等研究领域中有重要作用。由于低维材料需要衬底的支撑, 在太赫兹波与低维材料相互作用的研究中衬底的透射特性十分重要。为了研究不同衬底材料在太赫兹波段的光学特性, 首先测试了三种常见的衬底材料的太赫兹透射信号, 然后在有效频谱范围内计算各自的折射率和吸收系数。结果表明, CVD 金刚石在 1 THz ~ 18 THz 频率范围内保持较小色散特性的折射率和吸收系数 (小于 10 cm^{-1}), 因此非常适合用于宽谱太赫兹时域系统, 而熔融石英和氧化镁晶体在宽谱太赫兹波段色散较为严重, 透射时域信号出现较大展宽, 仅适用于低频范围内 (小于 3 THz) 的太赫兹时域光谱系统研究。该结果为基于宽谱太赫兹时域光谱技术的研究提供重要的参考。

关键词: 太赫兹时域光谱; CVD 金刚石; 熔融石英; 氧化镁晶体; 色散; 透射特性

中图分类号: O441; TN213 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1001-5078.2024.09.017

Research on wideband terahertz transmission characteristics of commonly used substrate materials

LI En-en^{1,2,3,4,5}, WANG Tian-wu^{1,2,3,4,5}, FANG Guang-you^{1,2,3,4,5}

(1. Aerospace Information Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100094, China;
2. Key Laboratory of Electromagnetic Radiation and Sensing Technology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;
3. School of Electronic, Electrical and Communication Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
4. GBA branch of Aerospace Information Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510700, China;
5. Guangdong Provincial Key Laboratory of Terahertz Quantum Electromagnetics, Guangzhou 510700, China)

Abstract: Broadband transmission terahertz time-domain spectroscopy plays a significant role in research fields such as material carrier dynamics and fingerprint spectrum identification. Due to the support required for low-dimensional materials, the transmission characteristics of substrates are crucial in the study of the interaction between terahertz waves and low-dimensional materials. To investigate the optical properties of different substrate materials in the terahertz range, the terahertz transmission signals of three common substrate materials are tested at first. The refractive index and absorption coefficient of each material are then calculated within the effective spectral range. The results show that CVD diamond maintains small-dispersion refractive index and absorption coefficients (less than 10 cm^{-1}) in the

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 6198810212274424); 科技部重点研发计划项目 (No. 2022YFA1203500); 广东省重点研发计划项目 (No. 2019B090917007); 广东省科技计划项目 (No. 2019B090909011) 资助。

作者简介: 李恩恩 (1996 -), 男, 研究生, 主要研究方向为太赫兹光谱技术及太赫兹波与物质相互作用研究。E-mail: liene19@mails.ucas.ac.cn

通讯作者: 王天武 (1984 -), 男, 博士生导师, 主要从事太赫兹超时空分辨成像, 宽谱太赫兹、强场太赫兹技术及太赫兹波与物质相互作用的研究。E-mail: wangtw@aircas.ac.cn

收稿日期: 2024-01-23

frequency range of 1 THz ~ 18 THz, making it suitable for use in broadband terahertz time-domain systems. While, fused quartz and magnesium oxide crystals exhibit significant dispersion in the broadband terahertz range, leading to a broadening of the transmitted time-domain signals, and they are only suitable for terahertz time-domain spectroscopy system studies in the low-frequency range (less than 3 THz). Thus, the results provide an important reference for research based on broad-spectrum terahertz time-domain spectroscopy.

Keywords: terahertz time-domain spectroscopy; CVD diamond; fused quartz; MgO crystal; dispersion; transmission characteristics

1 引言

太赫兹波 (THz waves) 处于远红外与毫米波之间, 波长在 0.03 ~ 3 mm (对应于频谱范围 10 THz ~ 0.1 THz), 也被称为亚毫米波。太赫兹波的光子能量低 (1 THz 对应 4.1 meV), 与 X 射线相比不会对生物组织造成损伤, 适合用于活体检测; 对非极性物质具有良好的穿透性, 可用于快速安检仪; 频谱范围包含了分子转动、振动能级, 可用于特征峰识别。在基础研究领域, 自从太赫兹时域光谱技术发明以来, 太赫兹技术被广泛的应用于载流子动力学、凝聚态体系中元激发和准粒子的超快演化和瞬态相变等研究中^[1-6]。太赫兹时域光谱 (Terahertz Time-Domain Spectroscopy, THz-TDS) 技术包含基于超快激光的太赫兹波产生与相干探测技术。产生技术包括光整流、光电导天线、自旋源和空气等离子体等; 探测技术包括电光采样、光电导天线、塞曼转矩采样和空气偏压相干探测等^[7-8]。其中, 空气等离子体太赫兹源结合空气偏压相干探测 (Air Biased Coherent Detection, ABCD) 可以覆盖整个太赫兹波段^[9]。

在太赫兹波与低维材料相互作用的研究中, 往往需要将无法自支撑的低维材料转移到合适的衬底上开展研究。此外, 由于太赫兹波对极性水分子的敏感性, 太赫兹时域光谱通常需要在干燥环境下工作, 所以合适的太赫兹窗口材料十分重要^[10-11]。因此衬底 (窗口) 材料的透射特性对于利用太赫兹时域光谱开展光与低维材料相互作用的研究十分关键^[12]。基于以上背景, 本文使用超快激光诱导的空气等离子体宽波段太赫兹时域光谱系统对常见的 CVD 金刚石、熔融石英和氧化镁衬底 (窗口) 材料开展了研究。结果表明, 熔融石英和氧化镁晶体的太赫兹透射信号都表现出时域展宽和较强的吸收作用, 而 CVD 金刚石在整个探测范围内表现出较小色散的吸收系数。该结果可为太赫兹时域光谱应用中衬底材料、窗口材料的选择提供有意义的参考。

2 实验装置及样品

2.1 实验装置

实验所用的系统为自主搭建的空气等离子体太赫兹时域光谱系统, 工作模式为透射模式。其光路的示意图和实物图分别为如图 1(a) 和 (b) 所示, 美国光谱物理公司生产的 Solstice Ace 放大器产生的 0.6 mJ, 35 fs, 1 kHz 的 800 nm 激光依次经过焦距 300 cm 的平凸透镜、厚度为 0.1 mm 的 BBO 后聚焦到氮气中将氮气分子电离, 并形成 2 cm 左右的等离子体丝。800 nm 激光电离氮气所生成的等离子体在 400 nm 激光调制下产生瞬态电流, 进而沿着等离子体丝方向辐射出太赫兹波^[13]。太赫兹波经第一个离轴抛物面镜收集后先穿过 1 片 0.5 mm 厚的高阻硅片用以滤除 800 nm 和 400 nm 激光, 然后再经第二个离轴抛物面镜聚焦到样品上。透射过样品的太赫兹信号经过第三、四个离轴抛物面镜的收集与聚焦后和采样光一起进入 3 kV 交流电压调制的 ABCD 探测器中, 经由太赫兹波产生过程的逆过程产生 400 nm 的紫外光信号^[14], 并由雪崩光电二极管 (Avalanche Photodiode, APD) 记录紫外光信号的强度。该紫外光信号的强度正比于太赫兹电场强度, 根据等效采样原理使用高精度延迟线 (美国 Newport 公司生产的型号为 ILS - BPP 的延迟线) 控制太赫兹波与采样光的时延, 由此实现太赫兹波的相干探测。空载时系统的光谱范围为 0.5 THz ~ 30 THz^[15], 由于光路中高阻硅片在 18 THz 的声子吸收^[16], 系统动态范围相对较高的波段为 1 THz ~ 18 THz。

2.2 样品

实验所用的样品均经过双面抛光处理, 形状大小分别为: 熔融石英, 10 mm × 10 mm × 1 mm, 氧化镁晶体, 10 mm × 10 mm × 0.5 mm, CVD 金刚石, 10 mm × 10 mm × 0.5 mm。其中对于氧化镁晶体而言, 太赫兹入射方向沿材料 [001] 晶向。上述三种

材料常用作太赫兹时域系统的光学透光窗口或者支撑低维材料的衬底。在太赫兹波段,熔融石英和氧化镁晶体常被用于低维材料研究中的衬底材料,而

大面积的自然金刚石价格昂贵,目前仍较少使用^[6,17-18]。随着大面积 CVD 金刚石的制作工艺的成熟,其在太赫兹领域的应用也在逐渐增加。

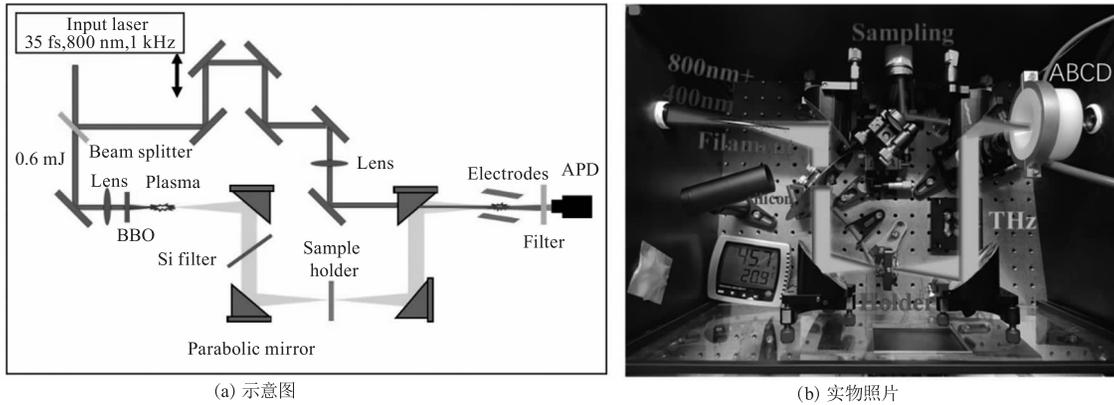


图1 基于空气等离子体的太赫兹时域光谱系统

Fig. 1 Air-plasma based terahertz time-domain spectroscopy system

3 数据处理

实验时,整个光路放置在密闭盒中,并充满氮气以消除空气中水的吸收带来的影响。样品架(holder)空载情况下记录参考信号的时域波形为 $E_{\text{reference}}(t)$,样品放置在光路中时记录样品信号的时域波形为 $E_{\text{sample}}(t)$ 。实验中,采取多次测量取平均值的方式来提高信号的动态范围。在样品内部的反射回波由时域窗口过滤掉的情况下,样品的复透射信号可以写作^[19]:

$$\frac{\tilde{E}_{\text{sample}}(\omega)}{\tilde{E}_{\text{reference}}(\omega)} = \tilde{T}(\omega) = |T| e^{i\Delta\phi}$$

$$= \frac{4n}{(n+1)^2} e^{-\alpha d/2} e^{i\omega(n-1)d/c} \quad (1)$$

其中, c 是真空中光速; d 是样品的厚度; n 是样品的折射率; α 是样品的吸收系数; $\tilde{E}_{\text{sample}}(\omega)$ 和 $\tilde{E}_{\text{reference}}(\omega)$ 分别是样品信号 $E_{\text{sample}}(t)$ 和参考信号 $E_{\text{reference}}(t)$ 的傅里叶变换。根据公式(1),推导出折射率和吸收系数的计算公式如下:

$$\begin{cases} n(\omega) = 1 + \frac{c\Delta\phi}{\omega d} \\ \alpha(\omega) = -\frac{2}{d} \ln\left(\frac{(n+1)^2}{4n} |T|\right) \end{cases} \quad (2)$$

一旦折射率和吸收系数已知,样品的各种光学常数如复电导率、复介电函数和复折射率都可以通过数学运算得到^[3]。折射率和吸收系数的计算中,样品透射信号的相位 $\Delta\phi$ 的提取最为关键,按照如下步骤进行相位提取:

① 记录样品、参考信号扫描起点的时间差 $t_{\text{begin},0}$ 以及两者时域信号峰值所在的时间 $t_{\text{sample},0}$ 和 $t_{\text{reference},0}$;

② 添加时间窗口滤除回波并计算时域样品信号 $E_{\text{sample}}(t)$ 和参考信号 $E_{\text{reference}}(t)$ 的傅里叶变换;

③ 将样品和参考信号的相位谱展开:

$$\begin{cases} \phi_{\text{sample}}(\omega) = \text{unwrap}(\text{phase}(\tilde{E}_{\text{sample}}(\omega))) \\ \phi_{\text{reference}}(\omega) = \text{unwrap}(\text{phase}(\tilde{E}_{\text{reference}}(\omega))) \end{cases} \quad (3)$$

计算相位差, $\Delta\phi(\omega) = \phi_{\text{sample}}(\omega) - \phi_{\text{reference}}(\omega) + \phi_{\text{begin},0}$, 其中 $\phi_{\text{begin},0} = \omega \cdot t_{\text{begin},0}$;

④ 对比 $\Delta\phi(\omega)$ 信噪比最高的部分与 $\omega \cdot \Delta t = \omega \cdot (t_{\text{sample},0} - t_{\text{reference},0})$, 并消除 $\Delta\phi(\omega)$ 的纵向偏置^[20]。

4 结果与讨论

CVD 金刚石的时域信号如图 2(a) 所示,插图所示为将样品透射信号与参考信号峰值移到同一时刻的情况,从透射信号主峰与参考信号主峰的对比可知,宽波段太赫兹脉冲经过 CVD 金刚石的时域信号虽然峰值强度下降 24%,但未发生时域上的展宽。从图 2(b) 的频谱看出,由于高阻硅片的吸收,空载时太赫兹频谱在 18 THz 出现一个局域极小值。这个极小值是高阻硅片中声子的共振吸收,且超过 18 THz 的信号由于受到硅片色散的作用,影响光学常数的提取。CVD 金刚石的太赫兹透射频谱形状与空载保持一致,说明其在太赫兹波段吸收率稳定。图 2(c)、(d) 分别为展开前后的相位谱,使用第 2 节的算法将相位谱展开可以发现,金刚石的相位谱几乎在整个有效频段内保持线性。计算 CVD 金刚石的折射率和吸收系数如图 3 所示。

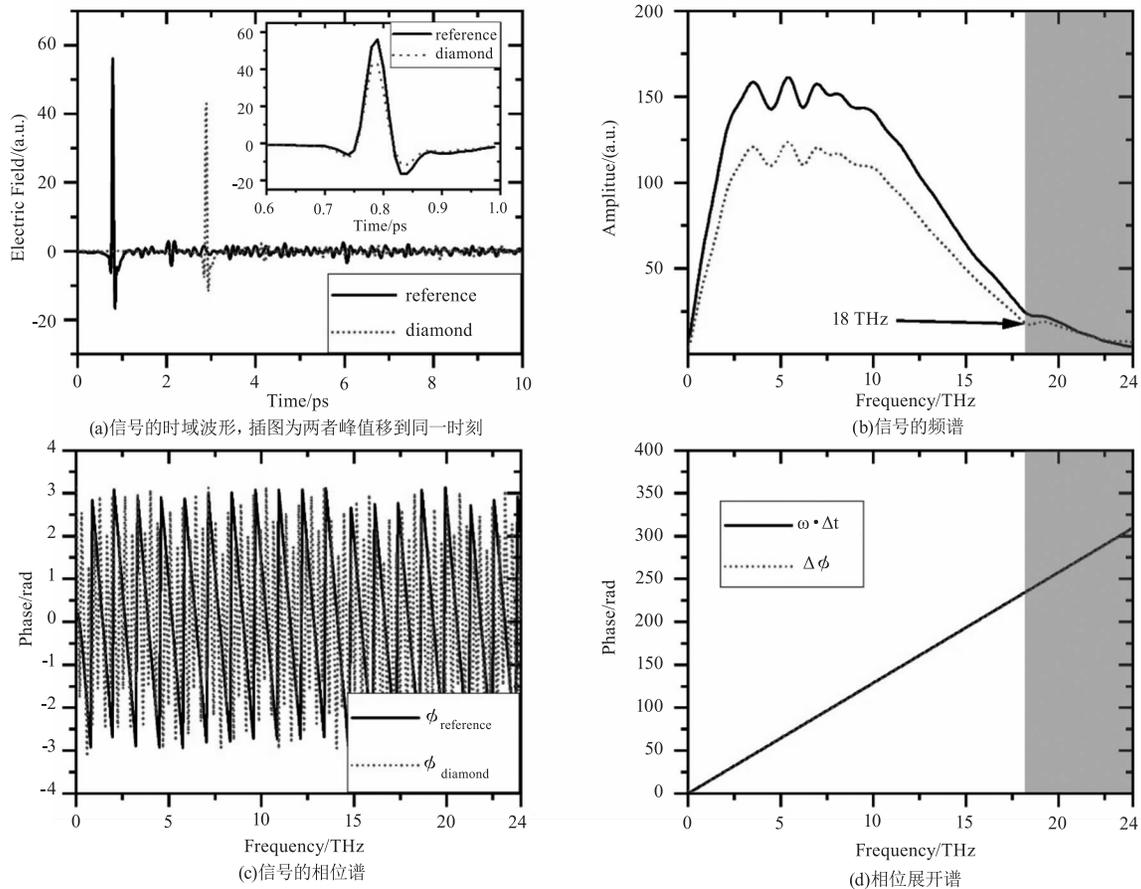


图 2 CVD 金刚石的太赫兹信号

Fig. 2 The terahertz signal of CVD diamond

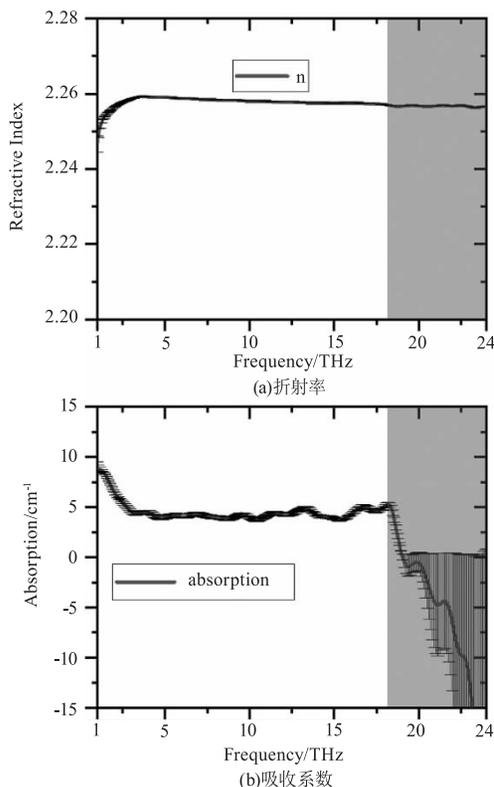


图 3 CVD 金刚石折射率和吸收系数

Fig. 3 Refractive index and absorption coefficient of CVD diamond

图 3 表明 CVD 金刚石的折射率在 1 THz ~ 18 THz 范围内保持在 2.26 附近, 吸收系数保持在小于 10 cm^{-1} 的范围。以上折射率和吸收系数的稳定性由 CVD 金刚石在 1 THz ~ 18 THz 范围内声子共振吸收的缺失所导致。图 4(a)、(b) 表明熔融石英在 1 THz ~ 18 THz 对太赫兹波具有强烈的吸收, 有效透射频谱范围小于 7.5 THz。从图 4(c)、(d) 看出, 熔融石英的折射率在 1 THz ~ 7.5 THz 范围保持在 1.95 ~ 2.0 的范围, 且折射率随着频率的增加而缓慢增加。吸收系数在 1 THz ~ 7.5 THz 范围内随着频率的增加而增加, 且 1 THz ~ 3.8 THz 范围内吸收系数随频率的增加缓慢增加, 只是从 1 THz 的 10 cm^{-1} 增加到了 3.8 THz 的 20 cm^{-1} , 3.8 THz ~ 7.5 THz 范围内吸收系数随频率的增加快速增加, 从 3.8 THz 处的 20 cm^{-1} 增加到了 7.5 THz 处的 100 cm^{-1} 。氧化镁晶体是立方晶系, 空间群为 $Fm\bar{3}m$, 具有高对称性。为了测试氧化镁晶体的折射率、吸收系数和系统的可靠性, 对单晶氧化镁样品开展了不同方位角的太赫兹波透射特性研究。考虑到氧化镁晶体在太赫兹波入射方向具有各项同性, 选取 0° 与 45° 为太赫兹偏振方向与晶

体[100]方向的夹角开展实验。太赫兹偏振方向与晶体的[100]方向夹角为 0° 、 45° 的太赫兹透射结果如图5所示,可以看出氧化镁晶体对太赫兹波的吸收整体上强于熔融石英,在1 THz~6 THz范围内具有最低 10 cm^{-1} 和最高 200 cm^{-1} 的吸收系数。图5(c)表明氧化镁晶体对太赫兹折射率随着频率增加而增加,并保持在3.18~3.4之间。图5(d)显示氧化镁晶体在3.2 THz处存在吸收峰。3.2 THz处的吸收峰与文献中报道的3.16 THz声子模式符合较好,由多声子共振吸收导致^[21]。由于空气等离子体辐射的太赫兹能量集中在2.5 THz~12.5 THz(图2(b),全半高宽)^[13],其在低频范围内信噪比较低,所以1 THz~

2 THz范围内吸收系数随着频率增加而减少可能由低频范围内系统的低动态范围导致。这与文献[21]使用空气等离子体系统的测量结果是一致的。另外,图5的实验结果表明太赫兹偏振方向与氧化镁晶体[100]方向的夹角为 45° 的太赫兹透射结果在数值和曲线趋势上与 0° 的情况一致,证明了数据的可靠性。

从图4(a)与图5(a)的时域信号可以得到,太赫兹波在透过熔融石英和氧化镁晶体样品后,其时域信号明显展宽,这是由于熔融石英的和氧化镁的晶体的折射率存在较大的色散,太赫兹波的不同频率成分经过样品后出现时间延迟,进而导致透射太赫兹波形的时域展宽。

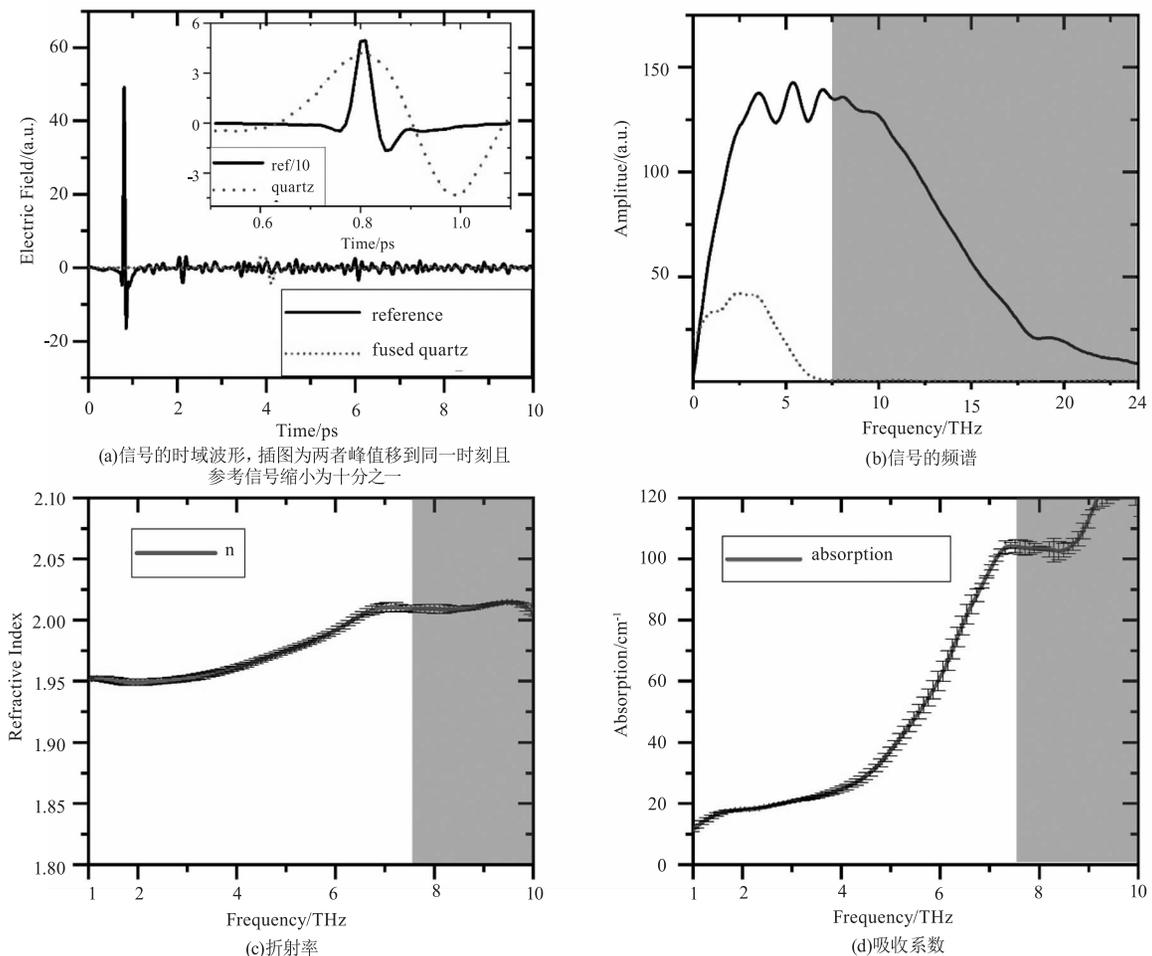


图4 熔融石英的太赫兹信号、折射率和吸收系数

Fig. 4 Terahertz signal, refractive index, and absorption coefficient of fused quartz

由以上分析,CVD 金刚石在宽波段太赫兹范围内具有稳定的折射率和吸收系数,并且吸收系数保持在 10 cm^{-1} 以内,可作为优异的太赫兹波窗口和衬底材料。此外,金刚石具有5.4 eV的大带隙^[22],难以被抽运光激发出载流子,可避免使用时间分辨

的太赫兹时域光谱开展研究的过程中光生载流子的影响^[6,23]。此外,熔融石英和氧化镁衬底在低频段太赫兹范围内(小于3 THz)也有着较小的吸收系数(分别小于 20 cm^{-1} , 50 cm^{-1})。两者在低频段太赫兹时域光谱中也适合用于窗口和衬底材料。

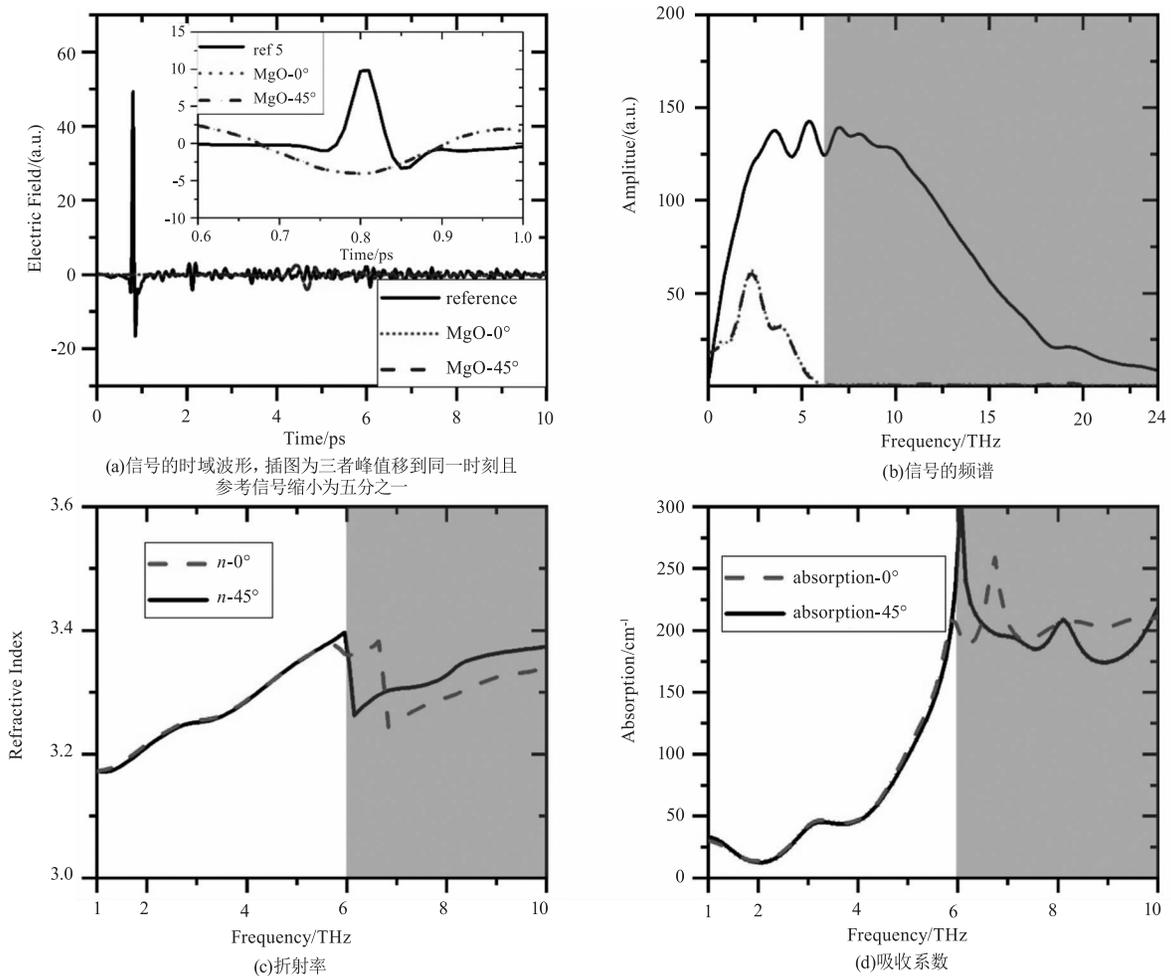


图5 太赫兹偏振与氧化镁[100]晶向夹角 0° 、 45° 的太赫兹信号、折射率和吸收系数

Fig. 5 Terahertz signal, refractive index, and absorption coefficient of MgO crystal where the angles between terahertz polarization and [100] crystal orientation are 0° and 45°

5 结论

CVD 金刚石在系统有效太赫兹波段(1 THz ~ 18 THz)内由于声子模式的缺失和大电子带隙的特点,保持着较小色散的吸收系数(小于 10 cm^{-1})。可见光波段内的抽运光不能引起金刚石电子的带间跃迁,避免了光生载流子对太赫兹波的吸收作用。随着大尺寸 CVD 金刚石生长工艺日趋成熟,其在宽太赫兹波段的应用逐渐增加。在低频段太赫兹范围内(小于 3 THz,常见的非线性晶体:碲化锌和铌酸锂的产生与探测带宽),作为常用的窗口和衬底材料的熔融石英和氧化镁晶体具有相对较小的色散和吸收系数(小于 20 cm^{-1} 和 50 cm^{-1})也适用于太赫兹时域光谱。然而在更高频段范围,两者的吸收系数快速增加,而且由于色散效应透过的太赫兹波形严重展宽。综合以上分析,CVD 金刚石在宽波段太赫兹范围内具有优异的光学性质,适合用于制作太

赫兹窗口和支撑低维材料的衬底。

参考文献:

- [1] LEEY S. Principles of terahertz science and technology [M]. Berlin:Springer Science & Business Media,2009.
- [2] Zhang Xicheng, XU Jingzhou. Introduction to THz wave photonics [M]. Berlin:Springer,2010.
- [3] Dexheimers L. Terahertz spectroscopy: principles and applications [M]. Florida: CRC press, 2017.
- [4] Sie E J, Nyyby C M, Pemmaraju C D, et al. An ultrafast symmetry switch in a Weyl semimetal [J]. Nature, 2019, 565(7737): 61-65.
- [5] Lan Y, Dringolib J, Valverd D A, et al. Ultrafast correlated charge and lattice motion in a hybrid metal halide perovskite [J]. Science Advance, 2019, 5(5): eaaw5558.
- [6] Huber R., Tauser F, Brodschelm A, et al. How many-particle interactions develop after ultrafast excitation of an electron-

- hole plasma[J]. *Nature*,2001,414(6861):286–289.
- [7] Leitenstorfer A, Moskalenko A S, Kampfrath T, et al. The 2023 terahertz science and technology roadmap[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2023, 56(22):223001.
- [8] Chekhov A L, Behovits Y, Martens U, et al. Broadband spintronic detection of the absolute field strength of terahertz electromagnetic pulses[J]. *Physical Review Applied*,2023,20(3):034037.
- [9] Chen Yuxuan, He Yuhang, Liu Liyuan, et al. Plasma-based terahertz wave photonics in gas and liquid phases[J]. *Photonics Insights*,2023,2(3):R06–R06.
- [10] Han Jianlong, Qiu Guihua, Zhang Ruirong, et al. Photoelectric properties of conductive polyaniline in terahertz band[J]. *Laser & Infrared*,2013,43(3):302–305. (in Chinese)
韩建龙,邱桂花,张瑞蓉,等. 导电聚苯胺在太赫兹波段的光电性能研究[J]. *激光与红外*,2013,43(3):302–305.
- [11] Liu Wei, Deng Hu, Liu Quancheng, et al. Research on water content detection method of ethylene glycol based on terahertz spectrum[J]. *Laser & Infrared*,2023,53(10):1579–1585. (in Chinese)
刘伟,邓琥,刘泉澄,等. 基于太赫兹光谱的乙二醇含水率检测方法研究[J]. *激光与红外*,2023,53(10):1579–1585.
- [12] Cinquanta E, Pogna E AA, Gatto L, et al. Charge carrier dynamics in 2D materials probed by ultrafast THz spectroscopy[J]. *Advances in Physics: X*, 2023, 8(1):2120416.
- [13] Zhao Hang, Zhao Yuejin, Zhang Liangliang, et al. Research progress on intense, broadband, terahertz wave radiation[J]. *Acta Optica Sinica*,2023,43(15):1532001–1532022. (in Chinese)
赵航,赵跃进,张亮亮,等. 强场宽带太赫兹波辐射的研究进展[J]. *光学学报*,2023,43(15):1532001–1532022.
- [14] Dai Jianming, Xie Xu, Zhang Xicheng. Sensing pulsed THz waves with ambient air[J]. *Physics*,2007,36(3):191–194. (in Chinese)
戴建明,谢旭,张希成. 利用空气来探测脉冲太赫兹波[J]. *物理*,2007,36(3):191–194.
- [15] Li Enen, Yang Jin, Zhang Kai, et al. Systematic study of two-color air plasma broadband THz-TDS[J]. *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*,2023,13(5):476–484.
- [16] Johnson F A. Lattice absorption bands in silicon[J]. *Proceedings of the Physical Society*,1959,73(2):265–272.
- [17] Jin Zuanming, Peng Yan, Fang Yuqing, et al. Photoinduced large polaron transport and dynamics in organic-inorganic hybrid lead halide perovskite with terahertz probes[J]. *Light: Science & Applications*,2022,11(1):209.
- [18] Krewer K L, Mics Z, Arabski J, et al. Accurate terahertz spectroscopy of supported thin films by precise substrate thickness correction[J]. *Optics Letters*, 2018, 43(3):447–450.
- [19] Jepsen P U, Cooke D G, Koch M. Terahertz spectroscopy and imaging-modern techniques and applications[J]. *Laser & Photonics Reviews*,2011,5(1):124–166.
- [20] Jepsen P U. Phase retrieval in terahertz time-domain measurements:a “how to” tutorial[J]. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, 2019, 40:395–411.
- [21] Ren Guanhua, Zhao Hongwei, Zhang Jianbing, et al. Terahertz dielectric properties of single-crystal MgO[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2017, 46(8):08250011–08250015. (in Chinese)
任冠华,赵红卫,张建兵,等. 氧化镁单晶在太赫兹波段的介电特性[J]. *红外与激光工程*,2017,46(8):08250011–08250015.
- [22] Saslow W, Bergstresser T K, Cohen M L. Band structure and optical properties of diamond[J]. *Physical Review Letters*,1966,16(9):354–356.
- [23] Li Gaofang, Li Dong, Jin Zuanming, et al. Photocarriers dynamics in silicon wafer studied with optical-pump terahertz-probe spectroscopy[J]. *Optics Communications*, 2012,285(20):4102–4106.