

# 利用差頻效應在硒化鎵晶體中產生連續可調之兆赫輻射技術及其應用

## Tunable Terahertz-Radiation by Difference Frequency Generation in GaSe Crystal

徐裕奎、陳晉璋、張振雄、潘犀靈

Yu-Kuei Hsu, Ching-Wei Chen, Chen-Shiung Chang, Ci-Ling Pan

超快雷射技術的迅速發展，以及非線性光學晶體成長技術的成熟，極快地促進了非線性光學轉換頻率技術的成熟，更拓展了兆赫輻射的研究和應用技術的發展。利用硒化鎵晶體在兆赫輻射的低吸收係數以及相當大的二階非線性係數，藉由非線性光學差頻技術可以產生具同調性且連續可調波長的兆赫輻射光源。除此之外，在本文也介紹此差頻技術所產生光源之基本特性以及相關的應用。

Recent developments in nonlinear optical materials and laser technology have led to the development of terahertz radiation sources based on nonlinear optical technique. Based on phase-matched collinear different-frequency generation in a single GaSe crystal, coherent terahertz radiation sources can be efficiently generated and tuned in extremely wide ranges. This is due to the fact that GaSe has the lowest absorption coefficient and large nonlinear optical coefficient. Moreover, the characteristics and applications of coherent terahertz radiation sources will be introduced in this paper.

### 一、簡介

現今探測凝態物質特性的電磁波波源有微波、紅外光、可見光、紫外光及 X-ray 等，其中兆赫輻射 (terahertz radiation) 通常指的是波長在 1–0.03 mm 區間 (300 GHz–10 THz) 的電磁輻射，光子能量也由 1–40 meV，其波段位於微波和紅外光之間。然而，物質在此頻率範圍內的光譜 (包括發射、反射和透射) 包含有豐富的物理和化學資訊，

如凝態物質的光模聲子 (optical phonon)、半導體中的受體 (acceptor)、施體 (donor) 及光激子 (exciton) 之束縛態、超導體能隙、甚至在生物醫學的 DNA 束縛態、皮膚癌的檢測以及大分子 (包括蛋白質等生物分子) 的振動光譜均在兆赫波段有許多特徵峰。但是在產生兆赫輻射方面，不管是由電子振盪元件如電子調速管 (klystron)、行波管 (traveling wave tube, TWT)、耿氏二極體 (Gunn diode) 及雪崩暫態二極體 (impact avalanche transit time, IMPATT

diode)，在頻率高達 100 GHz 以上時，已很難加以發射與偵測。在靠近紅外一邊最常被拿來應用的即為黑體輻射源，但由於此光源之同調性不佳且無法涵蓋至 1.2 THz 以下的頻譜，致使由電子振盪方式及黑體輻射方式都無法涵蓋全部的兆赫頻段。因此如何產生能涵蓋所需的頻譜、具有足夠功率、連續可調且具有窄線寬的兆赫輻射源，已成為一個引人注意的研究領域。其中利用非線性光學頻率轉換來產生兆赫輻射的技術能滿足上述波源的需求，相較傳統上昂貴且難以維護的自由電子雷射，非線性光學頻率轉換技術具有小體積、操作容易等優點，也可作為高時間解析時域量測的波源。

1961 年 Franken 首先利用高功率雷射在石英晶體中觀察到倍頻產生的非線性現象後，在 1962 年 Armstrong 和 Bloembergen 提出了非線性光學頻率轉換的概念，一直到 1970 年基礎理論才接近完成，這也開啟了非線性光學頻率轉換技術的研究。由於最初沒有適合的非線性晶體及足夠功率的雷射，直到 90 年代早期這 20 年間非線性光學轉換頻率技術一直進展緩慢。然而近十幾年來超快雷射技術的迅速發展，以及非線性光學晶體成長技術的成熟，極快地促進了非線性光學轉換頻率技術的成熟，更拓展了兆赫輻射源的研究和應用技術的發展。在 2002 年美國 Lehigh 大學之 Wei Shi 等研究群<sup>(1)(2)</sup>，成功地利用非線性光學差頻技術在硒化鎵非線性光學晶體中產生了可調範圍為 2.7–38.4  $\mu\text{m}$  及 58.2–3540  $\mu\text{m}$  且具同調性的脈衝式兆赫輻射光源。這是由於硒化鎵晶體在兆赫輻射範圍內的吸收係數遠較於一般現今常用的非線性光學晶體如  $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{LiTaO}_3$ 、 $\text{ZnGeP}_2$ 、DAST、 $\text{CdSe}$ 、 $\text{GaP}$  及  $\text{GaAs}$  等來得低，因為非線性光學轉換效率是被有效吸收長度所決定，因此在兆赫頻段越低的吸收係數才會有越高的轉換效率。另一方面，由於硒化鎵晶體本身具有很大的雙折射係數，使得在連續可調兆赫輻射範圍內的相位匹配條件都能滿足。因此利用非線性光學頻率轉換技術應用在硒化鎵中，可將雷射光源拓展從近紅外到兆赫輻射範圍，這也足以證明了硒化鎵晶體在作為頻率轉換器上具有很大的潛力。本文中即以硒化鎵非線性光學晶體利用非線性光學頻率轉換技術產生兆赫輻射光源作一介紹。

## 二、原理

### 1. 硒化鎵晶體基本特性

硒化鎵是一種 III-VI 族的層狀半導體材料，屬於六面體結構，在單層中是以共價鍵鍵結，層與層間則是以微弱的凡得瓦力連結。因此硒化鎵晶體容易由 (001) 方向劈裂開來，其自然的劈裂面具有光學平整度的表面，無需再加工研磨和拋光，圖 1 為晶體示意圖。硒化鎵是屬於負光軸的單軸晶體 ( $n_o > n_e$ )，其光軸則為自然劈裂面的法線方向，由於晶體的摩氏硬度為 3，很弱的機械性質使其無法選取所需的角角度來切割，是它的缺點。除此之外，此晶體具備的優點如下：<sup>(3)</sup>

1. 具有很寬的通光範圍 (0.65–18  $\mu\text{m}$ )，而在這穿透範圍中光吸收係數不超過  $1 \text{ cm}^{-1}$ ，請見圖 2。
2. 相當大的二階非線性光學係數 ( $d_{22} \geq 72 \pm 6 \text{ pm/V}$ )，在所有非線性光學晶體中排至前五名之內。
3. 具有相當大的雙折射係數，因此很容易就可以辦到 Type I & Type II 的相位匹配，可用於 SHG、DFG、OPO 等等的非線性光學應用。

至於硒化鎵晶體成長，大致上有兩種成長方式，首先是氣相傳輸法<sup>(4)</sup> (vapor transport)，此方式是以碘蒸汽為傳播媒介，生長出的晶體大多具有針狀的複晶結構，無法獲得品質較好、尺寸較大的硒化鎵單晶，所以在應用方面，此種方式並不適合用來成長作為元件的晶體。目前一般最常用來成長硒化鎵晶體的方式為布氏長晶法<sup>(5)</sup> (Bridgman method)，利用控制高溫爐爐體內的溫度分布、晶體成長速

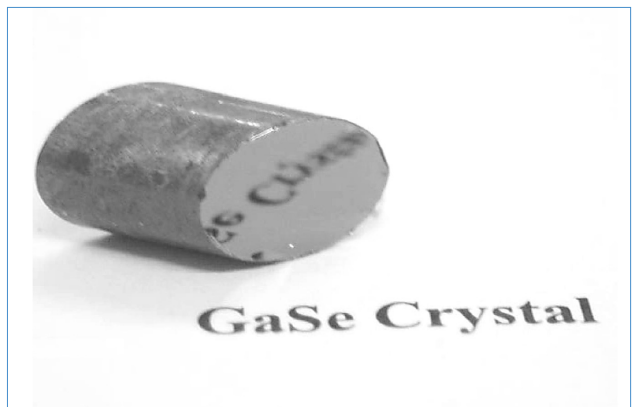


圖 1. 硒化鎵晶體。

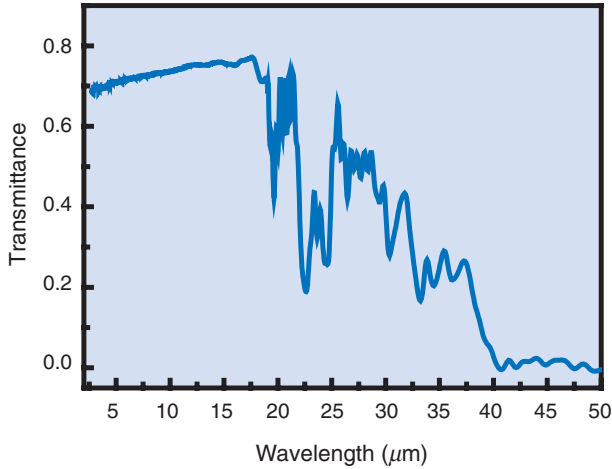


圖 2. 碲化鎂晶體紅外穿透光譜。

度、坩鍋口徑與形狀以及爐體降溫過程等參數，可獲得高透光率且結構佳的碲化鎂晶體。

## 2. 非線性光學頻率轉換技術原理

非線性光學效應不同於一般線性光學現象，亦即利用很強的電磁光場與具有非中心對稱之非線性光學介質進行交互作用，此光場會在非線性光學介質中誘發一電耦極距  $P$ ，其與入射光場關係式表示如下：

$$P(t) = \epsilon_0 [\chi^{(1)}E(t) + \chi^{(2)}E(t)^2 + \chi^{(3)}E(t)^3 + \dots] \quad (1)$$

從式中可知，藉由強光場下誘發的電耦極距可產生不同頻率的光場，而不再是線性情形下入射光和輸出光的頻率相同。頻率轉換的發生主要是由於二階非線性項  $\chi^{(2)}$  的作用，而一般  $\chi^{(2)}$  的數量級在  $10^{-12}$  m/V，所以入射光場強度要足夠大，非線性現象才會顯著。由於二階非線性項  $\chi^{(2)}$  的作用是使三個頻率的光互相影響，因此這三道光的頻率必須滿足能量守恆的關係，故在非線性光學介質內的光場  $E$  可表示成：

$$E(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + c.c \quad (2)$$

此光場和誘發電耦極距在非線性介質中則可以由 Maxwell 波動方程式來描述：

$$\nabla^2 E = \mu_0 \epsilon \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} + \mu_0 \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} \quad (3)$$

將 (2) 式帶入 (1) 式，可獲得差頻效應之電耦極距項  $P(\omega_1 - \omega_2) = 2\chi^{(2)}E_1E_2$ ，亦即表示入射兩不同頻率  $\omega_1$  和  $\omega_2$  光場進入具有  $\chi^{(2)}$  之非線性光學介質中進行交互作用，在滿足能量及動量守恆的相位匹配條件下可以產生出具有  $\omega_1 - \omega_2$  的光波，達到頻率轉換的目的。一般在差頻轉換過程中入射兩光波頻率能量較高的定義為幫浦光 (pump wave,  $\omega_p$ )，較低能量的稱之為信號光 (signal wave,  $\omega_s$ )，其兩光波差頻產生之光波稱之為閒頻光 (idler wave,  $\omega_i$ )，其交互作用示意圖如圖 3 所示。

由於碲化鎂晶體為一雙折射材料，因此偏振光方向與晶體光軸相對應之尋常光和非尋常光折射率之色散關係表示如下：<sup>(6)</sup>

$$n_o^2 = 7.443 + \frac{0.405}{\lambda^2} + \frac{0.0186}{\lambda^4} + \frac{0.0061}{\lambda^6} + \frac{3.1485\lambda^2}{\lambda^2 - 2194} \quad (4)$$

$$n_e^2 = 5.76 + \frac{0.3879}{\lambda^2} - \frac{0.2288}{\lambda^4} + \frac{0.1223}{\lambda^6} + \frac{1.855\lambda^2}{\lambda^2 - 1780} \quad (5)$$

為了要能滿足能量和動量守恆的相位匹配條件，則可以根據單軸晶體的折射橢球公式：

$$\frac{1}{n_e^2(\theta)} = \frac{\cos^2 \theta}{n_o^2} + \frac{\sin^2 \theta}{n_e^2} \quad (6)$$

利用轉動入射光波與晶體光軸的夾角，來改變入射光相對應的折射率，使其滿足相位匹配條件，其所對應的角度稱之為相位匹配角度 (phase matching angle)。由於碲化鎂晶體為負單軸晶體，因此不同

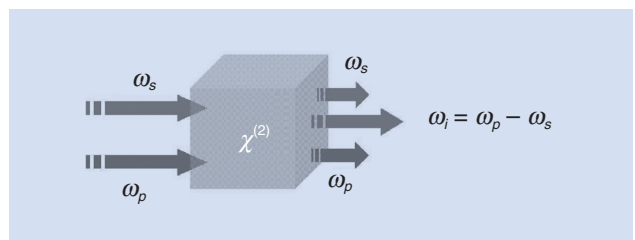


圖 3. 差頻轉換過程示意圖。

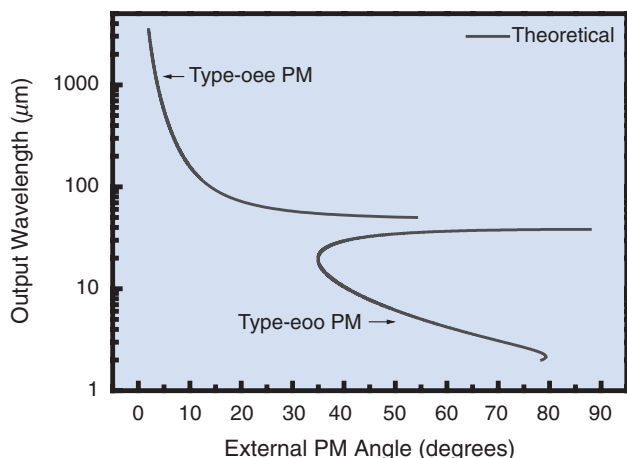


圖 4. 在不同的相位匹配條件下，所對應的輸出波長與外角的關係圖。

偏振之入射光方向所能滿足相位匹配條件可分兩類，對應之等效二階非線性係數表示如下：<sup>(7)</sup>

$$\text{Type I: } d_{\text{eff}} = -d_{22} \cos \theta \sin 3\varphi \quad (7)$$

$$\text{Type II: } d_{\text{eff}} = -d_{22} \cos^2 \theta \sin 3\varphi \quad (8)$$

其中若  $\omega_s$  頻率的光波與  $\omega_i$  的光波具有相同的偏振時，則為 I 類的相位匹配，一般表示方式為：o-e+e 和 e-o+o；反之，光波  $\omega_s$  與光波  $\omega_i$  具有正交的偏振，此時的相位匹配則為 II 類的相位匹配。從 (7) 和 (8) 式得知，等效二階非線性係數  $d_{\text{eff}}$  與晶體之  $\theta$  角和  $\varphi$  角有關，由於非線性頻率轉換效率和  $d_{\text{eff}}$  的平方成正比，因此為了能獲得更有效率的頻率轉換，除了使  $\theta$  位在相位匹配角度上外，還需旋轉  $\varphi$  角使其滿足  $|\sin 3\varphi| = 1$  或  $|\cos 3\varphi| = 1$ ，用以獲得最佳化的  $d_{\text{eff}}$  值，進而使輸出的差頻光功率提升。

### 三、特性

在兆赫輻射波段，我們可以利用在硒化鎵晶體內以 Type-I (o-e+e) 共線式相位匹配條件產生差頻效應來完成。藉著改變相位匹配角以及相對應的激發光源波長來調制兆赫輻射的頻率。國外研究報告指出<sup>(8)</sup>，目前同調且波長可調範圍寬達 58.2–3540  $\mu\text{m}$  (對應頻率為 0.0848–5.15 THz) 已可成功地建構完成，除了自由電子雷射之外，這是目前可以達到最

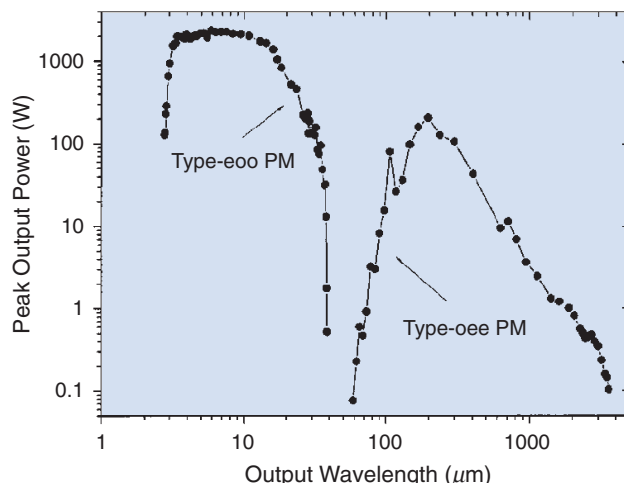


圖 5. 在不同的相位匹配條件下，所對應的輸出波長與其尖峰功率的關係圖。

寬的波長可調範圍。附帶一提，若利用同一塊硒化鎵晶體，改變相位匹配的條件為 Type-I (e-o+o) 共線式的實驗架構，則波長可調範圍可以延伸至中紅外及遠紅外波段，已有研究報導波長 2.7–38.4  $\mu\text{m}$  (7.81–111 THz) 的同調光源亦成功地建構。差頻效應在不同的相位匹配條件下所產生的輸出波長與外角的關係，如圖 4 所示。如此一來，在硒化鎵晶體內利用非線性光學差頻效應的原理，可成功地完成非常寬的兆赫輻射波長可調範圍，而且此頻率範圍包含了所定義的兆赫輻射波段 (0.1–10 THz)。

目前國外學者研究報告<sup>(8)</sup>所完成的差頻兆赫輻射輸出光源，其脈衝寬度約為奈秒等級 (~5 ns)，脈衝重複率為 10 Hz，利用壓電偵測器 (pyroelectric detector) 及熱偵測器 (bolometer) 來量測所產生的兆赫輻射脈衝能量，目前所能達到的最大尖峰功率在中紅外波段，其波長 5.87  $\mu\text{m}$  (51 THz) 時約為 2364 W，此時對應的輸出功率轉換效率為 0.75 %；另外，在兆赫輻射波段，其波長在 196  $\mu\text{m}$  (1.53 THz) 時尖峰功率約為 209 W，此時對應的輸出功率轉換效率約為 0.055%。差頻效應在不同的相位匹配條件下所產生的輸出波長與其尖峰功率的關係，如圖 5 所示。相較於以前已報導的兆赫輻射其他產生方式 (光導天線與光整流方式)，如此的輸出功率和轉換效率，已明顯地獲得改善及提昇。若將此產生的兆赫輻射加以強聚焦，則在對應波長 196  $\mu\text{m}$  之

處，其強度可達  $\text{MW}/\text{cm}^2$  等級，相信如此高的強度已足夠用來從事在兆赫波段一系列基礎地、新穎地非線性的同調效應研究。

值得一提的是，硒化鎵的等效非線性係數  $d_{\text{eff}} = d_{22}\cos^2\theta\cos3\varphi$ ，當適當選擇  $\varphi$  角使  $\cos3\varphi$  最大後，則相位匹配角  $\theta$  越小時，則等效非線性係數越大，因此利用 Type-I (o-e+e) 方式所產生的兆赫輻射其相位匹配角很小（外角約為  $0-50^\circ$ ），如此可大大地增加等效非線性係數的值，而且也大大地提升了此差頻效應的轉換效率。更進一步，在兆赫輻射波段  $70-2000 \mu\text{m}$  ( $0.15-4.29 \text{ THz}$ ) 這個範圍內，其尖峰功率亦都可高於  $1 \text{ W}$  以上。所以同調性佳、可調範圍如此寬並且具備高的輸出尖峰功率的兆赫輻射光源，已可利用硒化鎵晶體共線式相位匹配條件產生差頻效應來完成，並且可以利用來從事一系列有潛力的應用與研究。

另有國外研究報告<sup>(9)</sup> 利用 Fabry-Perot 干涉儀來量測差頻效應所產生的兆赫輻射的穿透功率。數據指出兆赫輻射的對應頻率經由測量約為  $1.765 \text{ THz}$ ，兩鏡面之間的相對位移為  $170 \mu\text{m}$ ，完全符合兆赫輻射的頻率。並且進一步地指出差頻效應產生兆赫輻射的線寬小於  $3.5 \text{ GHz}$  ( $0.12 \text{ cm}^{-1}$ )。量測數據如圖 6 所示。

圖 7(a) 和 7(b) 中分別指出兆赫輻射強度的水平和垂直的空間分布，此時測量的頻率是在  $1.765$

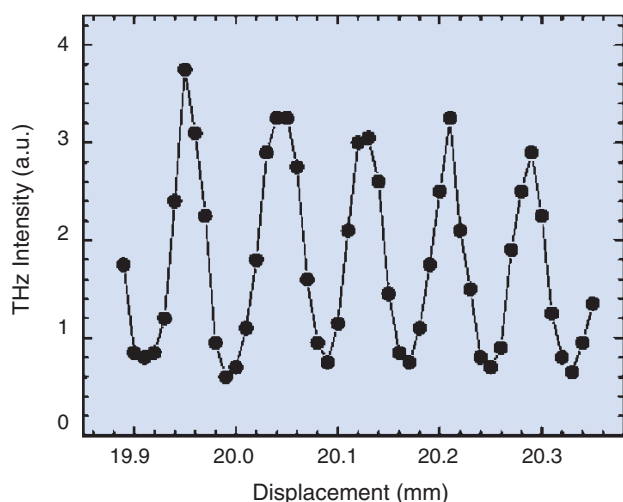


圖 6. 利用 Fabry-Parot 干涉儀來量測差頻效應用產生的兆赫輻射頻率與線寬。

$\text{THz}$ 。在硒化鎵晶體和偵測器之間的距離設定在  $28 \text{ mm}$  和  $58 \text{ mm}$ ，這些距離的情況下測量，水平分布則在強度比率  $(1/e)$  時，分別是  $3.31 \text{ mm}$  和  $5.56 \text{ mm}$ ；垂直分布是  $5.27 \text{ mm}$  和  $9.12 \text{ mm}$ 。這些結果指出兆赫輻射從硒化鎵晶體產生射出後，是以橢圓形的型態傳播。水平和垂直的發散角分別是  $2.1^\circ$  以及  $3.7^\circ$ 。

#### 四、應用

波長可調的單色兆赫輻射光源是目前許多研究應用所必需的關鍵工具，諸如生物醫學的診斷、兆赫輻射光譜學和物理及化學方面的鑑定。兆赫輻射亦可直接用來探測 DNA 鍵結組態和偵測皮膚癌等研究。更進一步，可以應用在生物大分子的研究和

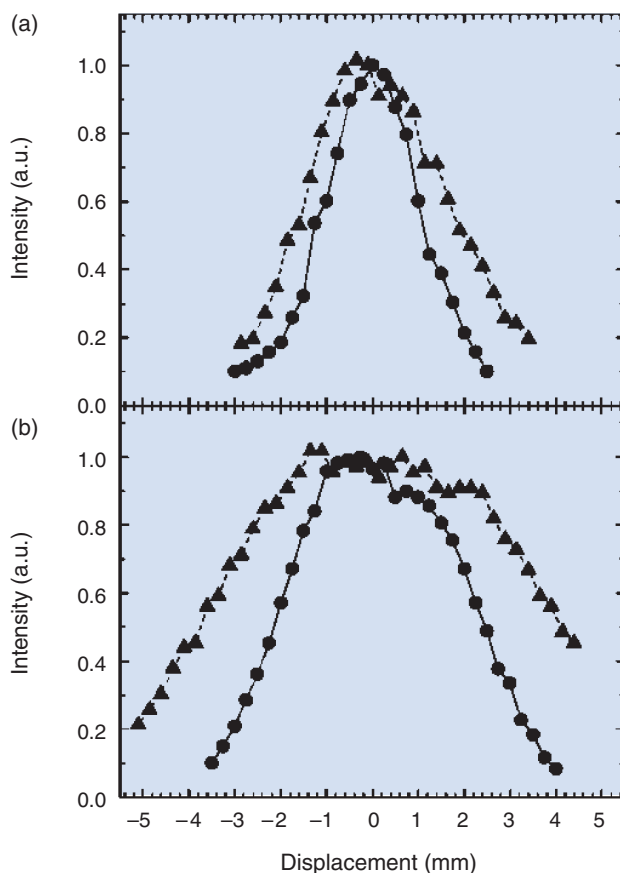


圖 7. 兆赫輻射強度的 (a) 水平和 (b) 垂直的空間截面分佈。硒化鎵晶體和偵測器之間的距離設定在  $28 \text{ mm}$  (●) 和  $58 \text{ mm}$  (▲)。

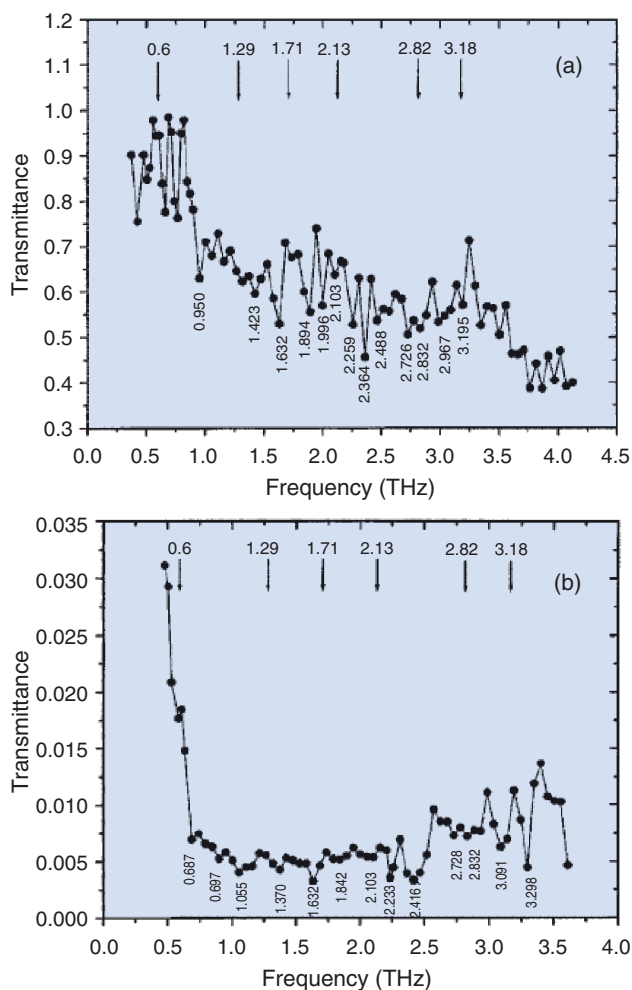


圖 8. 直接測量的兆赫輻射穿透光譜，穿透率與頻率的關係。(a) Herring DNA，(b) Salmon DNA。箭頭所指之處乃理論預測的振動模態之峰值位置。

天文氣體放射光譜形態學的研究。諸如此類研究，若能具備一個寬廣波長可調範圍的兆赫輻射光源，則對直接檢測兆赫輻射波段的分子特徵振動態就占有很大的優勢。除了具有寬廣的可調範圍外，兆赫輻射光源也極力地致力於開發窄線寬、易於操作調整、穩定的輸出能量以及體積小不占空間的設備，以期能取代自由電子雷射產生兆赫輻射的種種不便利性和缺失。

除自由電子雷射以外，高功率的兆赫輻射波亦可經由迴旋加速器中的同步輻射產生。目前還有另一種較有吸引力的產生方法是基於半導體異質結構中能帶的躍遷來產生。但以上種種產生方式，至目

前為止還是具有許多的限制，因此利用光學參數過程例如在非線性晶體  $\text{LiNbO}_3$  和 DAST 差頻效應產生 (DFG) 是十分具有潛力和發展性的。不過， $\text{LiNbO}_3$  和 DAST 在兆赫輻射波段大的吸收係數導致過低的轉換效率及限制其波長調整能力。所以目前在眾多非線性晶體中，以硒化鎵晶體在產生兆赫輻射波段是最優良的選擇之一。

近年來，已有研究群實現了以硒化鎵晶體利用差頻效應產生一可調的兆赫輻射光源<sup>(2)</sup>，其可調範圍在  $56.8 - 1618 \mu\text{m}$  ( $0.18 - 5.27 \text{ THz}$ )。尖峰輸出功率在波長  $196 \mu\text{m}$  達到  $69.3 \text{ W}$ ，這相當於  $0.018\%$  的功率轉換效率，並在這個的實驗過程裡，已經獲得  $0.77 \mu\text{m}$  的線寬 ( $6000 \text{ MHz}$ )。而且利用此種已產生的兆赫輻射光源，並成功地在 DNA 大分子和蛋白質上直接測量兆赫輻射的穿透光譜 (terahertz transmission spectra)，如圖 8(a) 與 8(b) 所示為 herring DNA 和 salmon DNA 的穿透光譜，由圖中數據得知，除了一些常見的聲子振動模態外 ( $1.632$ 、 $2.728$ 、 $2.832 \text{ THz}$ )，還可發現一系列的振動模態，這些振動頻率和理論的預測相當符合<sup>(10)</sup>，此外，也和 FTIR 測量方法的結果相呼應<sup>(11)</sup>。由以上實驗可證明，由非線性光學中差頻效應所產生的波長可調兆赫輻射光源具有相當大的潛能和重要的應用。

## 五、結論

利用非線性光學效應差頻技術來產生兆赫輻射光源已被許多研究團體證實，此種方法在硒化鎵晶體中頻率轉換所產生的兆赫輻射具有窄頻寬、同調性、高功率、可連續波長可調且容易架設等優點，相較現今其他方法所產生的兆赫光波輻射具有很大的優勢。此光源目前除了被應用於 DNA 大分子和蛋白質上的檢測分析上，將來也可更進一步應用在凝態物質能階的探討與生物醫學的領域上。

## 參考文獻

1. W. Shi, Y. J. Ding, and X. Mu, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 3889 (2002).
2. W. Shi, Y. J. Ding, N. Fernelius, and K. L. Vodopyanov, *Opt. Lett.*, **27**, 1454 (2002).

3. N. C. Fernelius, *Prog. Crystal Growth and Charact.*, **24**, 275 (1994).
4. T. Ishii and N. Kambe, *J. Crystal Growth*, **76**, 489 (1986).
5. N. B. Singh, *Prog. Crystal Growth and Charact.*, **37**, 47 (1998).
6. K. L. Vodopyanov and L. A. Kulevskii, *Opt. Commun.*, **118**, 375 (1995).
7. V. G. Dmitriev, G. G. Gurzadyan, and D. N. Nikogosyan, *Handbook of Nonlinear Optical Crystals*, 2nd ed., Berlin: Springer, 166 (1999).
8. W. Shi and Y. J. Ding, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 1635 (2004).
9. T. Tanabe, K. Suto, J.-I. Nishizawa, and T. Sasaki, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **37**, 155 (2004).
10. M. Bykhovskaia, B. Gelmont, T. Globus, D. L. Woolard, A. C. Samuels, T. Ha-Duang, and K. Zakrzewska, *Theor. Chem. Acc.*, 106, 22 (2001).
11. J. W. Powell, G. S. Edwards, L. Genzel, F. Kremer, A. Wittlin, W. Kubasek, and W. Peticolas, *Phys. Rev.*, A **35**, 3929 (1987).

- 
- 徐裕奎先生為國立交通大學光電工程研究所博士班學生。
  - 陳晉璋先生為國立交通大學光電工程研究所博士班學生。

- 張振雄先生為美國馬里蘭大學電機博士，現任國立交通大學光電工程研究所教授。
- 潘犀靈先生為美國科羅拉多州立大學物理博士，現任國立交通大學光電工程學系教授兼系主任。
- Yu-Kuei Hsu is a Ph.D. student in the Department of Photonics & Institute of Electro-Optical Engineering at National Chiao Tung University.
- Ching-Wei Chen is a Ph.D. student in the Department of Photonics & Institute of Electro-Optical Engineering at National Chiao Tung University.
- Chen-Shiung Chang received his Ph.D. in electrical engineering from Maryland University, USA. He is currently a professor in the Institute of Electro-Optical Engineering at National Chiao Tung University.
- Ci-Ling Pan received his Ph.D. in physics from Colorado State University, USA. He is currently a professor and chairperson in the Department of Photonics & Institute of Electro-Optical Engineering at National Chiao Tung University.