PÉCSI TUDOMÁNYEGYETEM

Fizika Doktori Iskola Nemlineáris optika és spektroszkópia program

Oxidkristályok lineáris terahertzes spektroszkópiai vizsgálata

PhD értekezés

Unferdorben Márta

Témavezető:

Dr. Pálfalvi László

egyetemi docens



PÉCS, 2016

Tartalomjegyzék

Bevezetés
1. Tudományos előzmények7
1.1 A LiNbO3 alkalmazása a terahertzes tudományban9
1.2. A LiNbO ₃ kristály tulajdonságai13
1.3. A TeO ₂ alkalmazása a terahertzes tudományban25
1.4. A TeO ₂ kristály tulajdonságai26
2. Célkitűzések
3. A vizsgálati módszer
3.1. Az elrendezés: Tera K8 (Menlo Systems) spektrométer
3.2. Adatfeldolgozás
3.2.1. Homogén plánparalel minták adatainak feldolgozása reflektált impulzusok nélkül41
3.2.2. Többszörösen reflektált impulzusok az időbeli jelben
3.2.3. Többrétegű struktúrák adatainak feldolgozása47
3.3. A vízgőz THz-es abszorpciója
3.4. A THz-TDS összehasonlítása a FIR FT spektroszkópiai eljárással
4. Tudományos eredmények55
4.1. A LiNbO ₃ THz-es törésmutatójának és abszorpciós együtthatójának meghatározása55
4.2. Az α -TeO ₂ THz-es törésmutatójának és abszorpciós együtthatójának meghatározása.70
4.2.1. A minták és a kiértékelési módszer70
4.2.2. A kiértékelés eredményei77
4.2. A LiTaO ₃ THz-es törésmutatójának és abszorpciós együtthatójának meghatározása85
5. Összefoglalás
5.1. Tézispontok
6. Summary90
6.1. Preliminaries and objects90
6.2. Methods
6.3. New scientific achievements
7. Publikációk
Irodalomjegyzék

Bevezetés

A THz-es tudomány az utóbbi évtizedekben látványos fejlődésen ment keresztül. Míg korábban – a 0,1-30 THz frekvenciatartományon sugárzó, nagy impulzusenergiájú források hiányában – a mikrohullámú és infravörös közötti, távoli infravörös tartomány úgynevezett THz-es "rés" volt, manapság az egyre növekvő energiájú THz-es impulzusok keltésére alkalmazható berendezéseknek köszönhetően a THz-es sugárzás újabb alkalmazási lehetőségei merültek fel. Az anyagok nagy részén, amelyek látható sugárzás számára áthatolhatatlanok (papír, fa, műanyag), a THz-es hullámok képesek áthaladni, ezáltal a látható sugárzásnál szélesebb körű képalkotási és spektroszkópiai alkalmazási lehetőségekkel bírnak, többek között a biztonságtechnikában, az orvosi diagnosztikában, a gyógyszeriparban és az élelmiszeriparban.

Az elmúlt néhány évtizedben a THz-es források gyors fejlődésének köszönhetően az előállított THz-es impulzusok energiája 7 nagyságrenddel növekedett. A nagyobb energiának köszönhetően új alkalmazások sora vált lehetővé [1]. A fJ nagyságrendű energiával és ennek megfelelő néhány száz V/cm elektromos térerősséggel rendelkező THz-es impulzusok lineáris THz-es spektroszkópiában alkalmazhatók. Az impulzusok energiáját µJ nagyságrendűre, térerősségét néhány száz kV/cm nagyságrendűre növelve alkalmazhatóvá váltak a nemlineáris THz-es spektroszkópiában [1]. A néhány tíz mJ energiájú és néhány száz MV/cm térerősségű impulzusokat extrém nagy energiájú impulzusoknak nevezzük, alkalmazási lehetőségük széles körű, többek között relativisztikus elektroncsomagok gyorsításában, összenyomásában, undulációjában játszhatnak szerepet a későbbiekben. Ezen elektroncsomag-manipulációs eljárások attoszekundumos impulzusok előállítására [2] alkalmazhatók. Az extrém nagy térerősségű THz-es impulzusokkal lehetővé válik a lézerrel keltett proton- és ioncsomagok

3

utógyorsítása és monokromatizálása [3], ez a tudományos eredmény a hadronterápiában alkalmazható.

THz-es impulzusok többféle eljárás segítségével kelthetők, például félvezető alapú fotovezető kapcsolókban, plazmában vagy nemlineáris optikai anyagokban egy frekvencia konverziós folyamat, az optikai egyenirányítás segítségével. Ultrarövid impulzusokkal megvilágított fotovezető kapcsolókkal kezdetben nagyobb energiájú [4] és nagyobb átlagos teljesítményű [5] THz-es impulzusokat lehetett előállítani, de az ilyen módon előállított THz-es impulzusok spektrális csúcsa 1 THz alatti, míg optikai egyenirányítással [6] sokkal szélesebb spektrumú impulzusok állíthatók elő [7], az előállított impulzusok spektrális maximuma néhány tíz THz [8].

Extrém nagy energiájú, közel egyciklusú THz-es impulzusok keltésére közeli infravörös ultrarövid lézerimpulzusok nemlineáris optikai közegben történő optikai egyenirányítása bizonyult megfelelőnek. Az optikai egyenirányításra alkalmazható anyagok például a CdTe, GaAs, GaP, ZnTe, és a LiNbO₃ (LN). Ezen anyagok optikai egyenirányítással történő THz keltésért felelős nemlineáris optikai együtthatója nagy, és a LN kivételével kis THz-es tartománybeli abszorpciós együtthatóval rendelkeznek [9]. A LN nemlineáris optikai együtthatója viszont kiemelkedően nagy, és abszorpciós együtthatója különböző módszerekkel csökkenthető, például a kristály összetételének, sztöchiometriájának változtatásával, vagy a kristály hűtésével valamint adalékolásával [10].

A THz-es impulzusok keltése akkor a leghatékonyabb, ha a keltő (optikai) impulzus és a keletkező (THz-es) impulzus együtt halad a nemlineáris közegben. Ennek feltétele az optikai impulzus csoportsebességének és a THz-es impulzus fázissebességének egyenlősége, más néven a sebességillesztés. Ha az optikai impulzus csoportsebességének és a THz-es impulzus fázissebességének vektora egymással párhuzamos, akkor kollineáris

4

sebességillesztés történik, ez valósul meg például ZnTe kristályban történő optikai egyenirányítás esetén is [11]. Az olvan anyagoknál, melyeknek a közeli infravörös és THzes tartományra vonatkozó törésmutatója között nagy a különbség – például a LN esetében -, nemkollineáris sebességillesztési technikát kell alkalmazni. Ezek közül a korábban alkalmazott Cserenkov-típusú [12, 13] sebességillesztéssel szemben а döntött impuzusfrontú sebességillesztés [14] sokkal nagyobb hatékonyságú kedvezőbb geometriája és a sebességillesztés előzőnél nagyobb felületen való megvalósulása miatt. A döntött módszer alapja a pumpáló impulzus intenzitásfrontjának impuzusfrontú (ún. impulzusfront) a fázisfronthoz képest y szöggel történő megdöntése. Ennél a módszernél a sebességillesztési feltétel annyiban módosul a kollineáris sebességillesztéshez képest, hogy az optikai impulzus v_{opt}^{cs} csoportsebességének vetülete lesz egyenlő a THz-es impulzus v_{THz}^{f} fázissebességével:

$$v_{opt}^{cs} \cos \gamma = v_{THz}^f \,. \tag{1}$$

Az impulzusfront megdöntése szögdiszperzióval rendelkező optikai eszközök pl. rácsok segítségével valósulhat meg. A döntött impulzusfrontú gerjesztés egyik legnagyobb előnye a THz-es frekvencia hangolhatósága az impulzusfront dőlésszögének változtatásával és az energia skálázhatósága [9]. A sebességillesztés megvalósításához szükséges a nemlineáris optikai anyag törésmutatójának előzetes ismerete a látható és a THz-es tartományon egyaránt. A THz-es impulzusok keltésére alkalmazható berendezések tervezéséhez az adott anyag abszorpciós együtthatójának frekvenciafüggésének ismeretére is szükség van. Kutatásaim során a THz-es tudományban is alkalmazható anyagok e két tulajdonságának meghatározására vonatkozó vizsgálatokat folytattam a 0,2 - 2 THz frekvenciatartományon. Doktori munkám fő célja nemlineáris optikai tulajdonságokkal rendelkező oxidkristályok, főként a TeO₂, az adalékolatlan és magnéziummal adalékolt LiNbO₃ abszorpciós együtthatójának és törésmutatójának meghatározása volt 0.2-2THz а

frekvenciatartományon időtartománybeli (time-domain) THz-es spektroszkópiával (THz-TDS).

Az értekezés első fejezetében a LiNbO₃ és TeO₂ anyagok THz-es törésmutatójára és abszorpciós együtthatójára vonatkozó korábbi vizsgálatok eredményeit és ezen anyagok THz-es tudományban való alkalmazhatóságát mutatom be.

A célkitűzések után a kutatási módszereimet és a vizsgált anyagokat bemutató, harmadik fejezetben vázolom a THz-TDS módszer kísérleti elrendezését, a segítségével meghatározható függvények tulajdonságait, és az adatok feldolgozási módszereit. A levegőben található vízgőz abszorpciójának mérési eredményeket befolyásoló hatását és a kiküszöbölésére használt módszert is ismertetem.

A tudományos eredményeimet bemutató fejezetben az oxidkristályokon, főként a TeO₂, LiNbO₃ kristályokon végzett THz-TDS méréseim eredményeként kapott törésmutató és abszorpciós együttható spektrumait elemzem. A LiNbO₃ spektrumaira a magnéziummal való adalékolás és a kristály sztöchiometriája jelentős hatással van, ezt a hatást is tárgyalom. Az általam vizsgált adalékolatlan és magnéziummal adalékolt LN kristályok sztöchiometriájuk alapján két csoportba sorolhatók: a sztöchiometrikus LN (sLN) esetén a lítium és a nióbium atomok koncentrációjának aránya körülbelül 0,98-1, a kongruens LN (cLN) esetén ez az arány 0,945 körüli.

A közelmúltban LiTaO₃ (LT) kristályokon is végeztem THz-TDS méréseket, ezek eredményeit is bemutatom röviden, ezen eredmények kiértékelése és elemzése még folyamatban van.

Az disszertáció végén magyar és angol nyelvű összefoglaló, és a kutatási eredményeimet ismertető saját publikációk jegyzéke, majd az értekezéshez kapcsolódó irodalomjegyzék található.

1. Tudományos előzmények

Az időtartománybeli THz-es spektroszkópia a 2000-es években sokoldalú spektroszkópiai módszerré fejlődött, amely az anyagok széles körének komplex dielektromos függvényének karakterizálására alkalmas, és számos tudományterületen alkalmazható [13-40]. A módszer segítségével a vizsgált anyagok több tulajdonsága, például a törésmutatója és abszorpciós együtthatója határozható meg a frekvencia függvényében a THz-es frekvenciatartományon. Számos anyag, például polimerek [15], adalékolt szilícium [16], elektrooptikai anyagok [17] és kőolajszármazékok [18] THz-es anyagi paramétereit határozták meg ilyen módon, és vizsgálták cukrok és fehérjék vizes oldatainak THz-es abszorpcióját is [19].

A THz-TDS módszerrel kapott spektrális térerősség adatokból az abszorpciós együttható és törésmutató értékeken kívül további információkat is kaphatunk. Bizonyos molekulák jellegzetes abszorpciós csúcsokkal rendelkeznek a THz-es frekvenciatartományon, emiatt a THz-TDS alkalmazható molekulaspektroszkópiai vizsgálatokra is. A molekulákat jellegzetes spektrális vonalaik alapján azonosítani is lehet, ami roncsolásmentes anyagvizsgálati alkalmazásokat tesz lehetővé. A módszer segítségével égési folyamatok, égő anyagok is vizsgálhatók [20].

A speciális abszorpciós csúcsok alapján intermolekuláris rezgések azonosítására alkalmazták sikeresen oldatokban [21] és polikristályos szacharidokban [22] egyaránt, ezenkívül a biológiai kutatások szempontjából lényeges víz nanoklaszterek vibrációs tulajdonságainak vizsgálatára [23], fehérje mikrostruktúráinak megkülönböztetésére [24] és vízben oldott fehérjék kollektív vibrációs dinamikájának vizsgálatára [25].

7

A THz-TDS módszer segítségével meghatározták az adalékolt szilícium vezetőképességét [26] és észlelték a töltéshordozók ultragyors csapdázódási folyamatait szilíciumban [27]. A módszert alkalmazták nem poláris [28] és gyúlékony folyadékok vizsgálatára [29], ezenkívül THz-es képalkotásban és tomográfiában [30], az élelmiszeriparban [31] a gyógyszeriparban [32] és genetikai diagnosztikában is [33]. A módszer segítségével analizáltak biomolekuláris konformációs módusokat [34], ionos vegyületek vizes oldatainak dielektromos relaxációját [35], DNS hidrátburok dielektromos relaxációt [36], a DNS távoli infravörös rezgési módusait [37], daganatos és nem daganatos elváltozásokat szövetekben [38] és kémiai anyagok komponenseinek térbeli elhelyezkedését [39]. THz-es képalkotással együtt alkalmazva a THz-TDS használható elrejtett robbanóanyagok

A THz-es impulzusok keltésére is alkalmas elektrooptikai kristályok THz-TDS vizsgálatára elsőként 1999-ben került sor, a kísérlet során LiTaO₃, LiNbO₃, GaP és ZnTe kristályok törésmutatóját és az abszorpciós együtthatóját határozták meg sikeresen a 0,1-3 THz frekvenciatartományon [41].

A korábbi Fourier transzformációs és Raman spektroszkópiai eljárásokkal szemben a THz-TDS módszer az anyagi paraméterek meghatározására transzverzális optikai (TO) fonon rezonancia alatti frekvenciák esetén is hatékonyan alkalmazható. Ez a tény THz-TDS módszerrel vizsgált oxidkristályok körének kiterjesztését teszi indokolttá, mivel a THz-es alkalmazásokhoz elengedhetetlen az alkalmazott elektrooptikai anyagok törésmutatójának és abszorpciós együtthatójának pontos ismerete a terahertzes frekvenciatartományon.

Az adalékolatlan és a magnéziummal adalékolt LN kristályok és az α -TeO₂ kristály ígéretes THz-es anyagok, sikeresen alkalmazták őket THz-es impulzusok előállítására [42, 43]. A magnéziummal adalékolt LN kristályok THz-es törésmutatóját és abszorpciós együtthatóját korábban távoli infravörös Fourier transzformációs spektroszkópiával (FIR FT) [10], az α -TeO₂ kristályét FIR FT reflexiós spektroszkópiával és THz-TDS módszerrel vizsgálták [43]. A következőkben a LiNbO₃ és α -TeO₂ eddigi THz-es alkalmazásait és az anyagi paramétereik meghatározására végzett vizsgálatok eredményeit írom le, amelyek közvetlen előzményei az általam végzett kutatásoknak.

1.1 A LiNbO₃ alkalmazása a terahertzes tudományban

A pumpáló lézerimpulzusok intenzitásfrontjának megdöntésével elsőként 2002-ben GaPban állítottak elő THz-es impulzusokat. A pumpáló impulzusok forrása egy 810 nm hullámhosszú, 25 fs-os impulzusokat előállító titán:zafír lézer volt. Az impulzusfront megdöntését egy 1200 1/mm osztássűrűségű ráccsal hajtották végre, a rács felületéről diffraktált lézernyalábot lencserendszeren keresztül vezették a kristályba. A pumpa impulzusok által keltett fonon-polaritonokat egy változtatható késésű próba impulzussal monitorozták. A impulzusfrontok dőlésszögének 30° és 65° közötti változtatásával a keltett polaritonok frekvenciája 9 és 10,7 THz között volt hangolható [14].

A döntött impulzusfrontú gerjesztés megvalósítása lítium-niobátban először 2003-ban történt. A kísérleti elrendezésben magnéziummal adalékolt, 2 mol % Mg koncentrációjú sLN kristályt alkalmaztak [44]. 2,3 μJ pumpáló impulzusenergia alkalmazásával szobahőmérsékleten 30 pJ, 77 K hőmérsékleten 98 pJ THz-es impulzusenergiát értek el. A terahertzes átalakítás hatásfokai szobahőmérsékleten 1,3·10⁻⁵, 77 K hőmérsékleten 4,3·10⁻⁵ voltak. Az alacsonyabb hőmérsékleten elért nagyobb hatásfok annak köszönhető, hogy a hőmérséklet csökkenésével a LN THz-es abszorpciója csökken [10].

Mivel a LN THz-es abszorpciója csökkenthető a kristály magnéziummal történő adalékolásával, a Mg tartalom változtatásával növelhető a THz keltés hatásfoka, és ezzel a keltett impulzusok energiája is. 2,3 μ J energiájú pumpáló impulzusokkal 0,7 mol % Mg adalékolású sLN kristályban 400 pJ energiát értek el, 1,7·10⁻⁴ átalakítási hatásfokkal [9]. A pumpáló impulzusok energiájának növelésével tovább volt növelhető a THz-es impulzusok energiája, 500 μ J pumpáló impulzusenergiával 240 nJ (4,8·10⁻⁴ átalakítási hatásfokkal) [45], 20 mJ pumpáló impulzusenergiával 10 μ J THz-es impulzusenergia (5·10⁻⁴ átalakítási hatásfokkal) vált elérhetővé [46]. Vonalra fókuszált döntött impulzusfrontú 2 μ J energiájú pumpáló impulzusokkal 35 pJ THz-es energiát értek el [47]. Mivel a vonalra fókuszálás esetén a döntött impulzusfrontú gerjesztés nem a teljes felületen történik, hanem egy egyenes vonal mentén, ezért az átalakítási hatásfok ebben az esetben kisebb (1,8·10⁻⁵).

Míg kezdetben a pumpáló impulzusok forrásai legtöbbször titán-zafír lézerek voltak, a femtoszekundumos szállézerek a 2000-es évek közepétől a THz keltésben egyre inkább alternatívái lehettek a Ti:zafír forrásoknak [48, 49]. Yb alapú erősített lézerrendszerrel, 1035 nm pumpáló hullámhosszal, döntött impulzusfrontú gerjesztéssel LiNbO₃-ban 2,5·10⁻⁴ átalakítási hatásfokot értek el, ami jóval nagyobb, mint a gallium-foszfidban kollineáris sebességillesztéssel vagy cink-telluridban döntött impulzusfrontú sebességillesztéssel elérhető hatásfoknál [50].

A lítium-niobátban történő döntött impulzusfrontú THz keltés hatásfoka a γ szög nagy értéke (63,5°) miatt alacsonyabb, mint kollineáris sebességillesztés esetén lenne, ennek ellenére a hatásfok nagyobb, mint a többi nemlineáris optikai anyag esetében a LN nagy nemlineáris optikai együtthatójának (168 pm/V) köszönhetően [51]. Ez az érték jóval nagyobb a többi elektrooptikai anyagénál, például a ZnTe (68,5 pm/V) vagy a GaP (24,8 pm/V) nemlineáris együtthatójánál [52]. Az előállítható THz-es impulzusok energiájának növekedésével elérhetővé váltak a terahertzes nemlineáris optikai és spektroszkópiai alkalmazások is [53, 54].

A THz-es impulzusok előállításának hatásfoka szempontjából fontos a megfelelő leképező optika használata az elrendezésekben. A lencsét és rácsot is tartalmazó képalkotó rendszerben a nyaláb profil eltorzulhat, aszimmetrikussá és erősen divergenssé válhat. Megmutatták, hogy az optimális hatásfokú THz keltéshez az impulzusfront megdőlését okozó rács képének egybe kell esnie a pumpáló döntött impulzusfronttal [55]. 2008-ban javasoltak egy elrendezést a leképező optika kihagyásával történő THz keltésre. Az ún. kontakt rácsos elrendezés lényege, hogy a diszperziót létrehozó rács a nemlineáris optikai kristály felületére illeszkedik. Így a pumpáló nyaláb a rácson áthaladva, közvetlenül a kristályba jut, ilyen módon az optikai elemek veszteségei és a nyaláb torzulások kiküszöbölhetők, illetve nagyobb keresztmetszetű pumpáló nyaláb alkalmazása válik lehetővé [56].

Az anyagi- és szögdiszperzió miatt [57, 58] a pumpa impulzushossza a nemlineáris kristályon való áthaladás közben folyamatosan változik. A keltett THz-es impulzus energiájának [55] vagy csúcs-térerősségének maximalizálásának [59] érdekében modellszámításokat végeztek a pumpáló és a THz-es impulzusok abszorpciójának, többfotonos abszorpciójának, a pumpa és a THz-es nyalábok nemkollineáris terjedésének és az impulzushossz szögdiszperzió miatti változásának figyelembevételével, valamint a hőmérséklet, kristályhossz és a pumpáló impulzus kezdeti hosszának változtatásával [55, 59]. Míg a hatékony THz keltés hossza monoton növekszik a pumpáló impulzushossz függvényében, a THz keltés hatásfokának a $\tau_0 = 350$ fs impulzushossznál maximuma van, ezért ez az optimális THz keltésre alkalmazható impulzushossz. Azoknál az alkalmazásoknál viszont, ahol nemcsak a THz-es impulzusok energiája, hanem a spektrum szélessége is fontos – ilyen például a THz-TDS is –, ennél rövidebb, például $\tau_0 = 50$ fs impulzushossz alkalmazása célszerű [55]. A keltett THz-es impulzusok elektromos térerőssége tovább növelhető a nemlineáris közeg hőmérsékletének csökkentésével [59].

Ezen optimalizált elrendezések kísérleti megvalósításával 1030 nm pumpáló hullámhosszú, 1,3 ps [60] és 785 fs, [42] impulzushosszú pumpáló impulzusok alkalmazásával 0,7 mol % Mg tartalmú sLN kristályban szobahőmérsékleten 125 µJ [60] és 430 µJ [42] THz-es impulzusenergiákat értek el. Az átalakítási hatásfokok 0,25 % [60] és 0,77% [42] voltak. A kristály alacsony hőmérsékletre hűtésével akár mJ nagyságrendű energiájú THz-es impulzusok is előállíthatóvá válhatnak.

Az 1. ábrán a LN kristályban THz-es impulzusok energiáinak és az átalakítási hatásfokainak növekedése látható az egymás után e témában megjelentetett publikációkban [S1].



1. ábra A pumpáló impulzusfront megdöntésével sLN kristályban előállított THz-es impulzusok energiáinak és az átalakítási hatásfokainak növekedése az egymás után e témában megjelentetett publikációkban [42, 44-46, 60-62]

1.2. A LiNbO₃ kristály tulajdonságai

A lítium-niobát széles körben használatos nemlineáris optikai anyag. A másodrendű nemlineáris optikai tenzorának d₃₃ eleme kimagaslóan nagy a többi elektrooptikai anyagéhoz így hatékonyan alkalmazható optikai frekvencia képest. átalakító folyamatokban, mint például a különbségi- és összegfrekvencia keltés, valamint a másodharmonikus keltés. A lítium-niobátban történő, különbségi frekvencia keltésen alapuló optikai egyenirányítás extrém nagy energiájú THz-es impulzusok előállításában játszik szerepet [42], erről részletesebben a bevezetőben írtam. Ezenkívül LN kristályokat használnak többek között a nemlineáris THz-es spektroszkópiában és nemlineáris THz-es optikában [1]. A LiNbO₃ THz keltésben és THz-es alkalmazásokban betöltött fontos szerepe miatt nélkülözhetetlenné vált anyagi paramétereinek ismerete a THz-es frekvenciatartományon. A LN abszorpciós együtthatójának és törésmutatójának frekvenciafüggő értékei felhasználhatók a THz keltő berendezések tervezéséhez szükséges modellszámításokban.

A LN anyagi tulajdonságai változnak a kristály magnéziummal történő adalékolásával és a kristály sztöchiometriájával. A kongruens LN egyike az első ferroelektromos kristályoknak, amelynek többféle alkalmazási lehetőségét fedezték fel a nemlineáris optikában és akusztikában. A periodikusan polarizált cLN kristályok alkalmazhatók kvázi fázisillesztett frekvencia átalakítási folyamatokban. Könnyebb előállíthatóságuk miatt előszeretettel alkalmazzák a sztöchiometrikus kristállyal szemben, azonban a cLN rácshibái miatt egy belső elektromos tér lép fel [63]. A sztöchiometrikus kristályok előnyös tulajdonsága a cLN kristállyal szemben a fényindukált roncsolásokkal szembeni nagyobb ellenálló képességük.

A THz keltésben fontos szempont a frekvencia átalakító kristály THz-es abszorpciója és törésmutatója. A kristályrács összetételének az abszorpciós együtthatóra és a törésmutatóra gyakorolt hatásának az ismerete lehetővé teszi az adott alkalmazás szempontjából optimális összetételű LN kristály kiválasztását.

A LiNbO₃ THz-es abszorpciója csökkenthető magnéziummal történő adalékolással, ezért többféle Mg koncentrációjú LN kristályokat alkalmaztak THz keltésre [9, 42, 44, 60]. Az átalakítási hatásfok jelentősen növelhető az abszorpciós veszteségek csökkentésével, a terahertzes alkalmazások szempontjából optimális összetételű LN kristály a lehető legkisebb abszorpciós együtthatóval rendelkezik.

A törésmutató spektrum megismerése hozzájárul a THz-es impulzusok előállításához szükséges fázisillesztés optimális paramétereinek meghatározásához.

A dolgozatom egyik célja LN kristályok abszorpciós együtthatójának és törésmutatójának a korábbi eredményeknél pontosabb meghatározása a 0,2 - 2 THz frekvenciatartományon extraordinárius és ordinárius polarizáció esetén.

A 2. ábrán a lítium-niobát kristály szerkezete látható (a,b) és az adalékolás során a kristályba épülő Mg^{2+} ionok helye a kristályrácsban (c). A világos szürke gömbök az oxigénatomokat, a sötétszürke gömbök a nióbiumatomokat, a fekete gömbök a lítiumatomokat jelölik (a), a M^{2+} a Mg^{2+} ionokat jelöli (c). A 2.c ábrán látható, hogy a Mg^{2+} ionok a lítium helyére ülnek be [64].



2. ábra A lítium-niobát kristály szerkezete (a, b), és a Mg atomok beépülése a kristályrácsba (c). A világos szürke gömbök az oxigénatomokat, a sötétszürke gömbök a nióbiumatomokat, a fekete gömbök a lítiumatomokat jelölik (a). Az M^{2+} a Mg²⁺ ionokat jelöli [64].

A Mg adalékolás a THz-es alkalmazások szempontjából hátrányos fotorefrakciós roncsolódások mértékére is hatással van. A fotorefrakció az anyag lézerfény hatására történő törésmutató változása, amely önfókuszálást és önfázis modulációt hoz létre, ami nyaláb- illetve impulzustorzulásához vezet, így az anyagon való áthaladás során a lézernyaláb szükséges stabilitása nem biztosított.

Az elektrooptikai kristályok fotorefrakcióját 1966-ban fedezték fel LiNbO₃ és LiTaO₃ kristályokban és más ferroelektromos anyagokban, optikailag indukált törésmutató inhomogenitásokként [65]. A kezdetben optikai roncsolásként említett jelenség felhasználásával hamarosan holografikus tárolás vált lehetővé [66]. A fotorefrakció (fény indukált törésmutató változás) kifejezést később vezették be. A dinamikus hologram kialakításon kívül a fotorefrakció alkalmazható nagy kapacitású optikai memóriákban és nagy sebességű hangolható szűrőkben is [67].

A fotorefrakció folyamatának modelljét Chen és munkatársai írták le. Megmutatták, hogy a lézerindukált változások az optikailag gerjesztett elektronok áthelyeződésével írható le [66]. Ha a LN kristályt megvilágítjuk, a foton elnyelése során a szennyező ionok egy elektronja a vegyérték sávból a vezetési sávba kerül, elektron-lyuk párok keletkeznek az anyagban. A keletkező szabad töltéshordozók elvándorolnak a keletkezési helyükről, így ellentétes rögzített töltéseket hagyva maguk után (a szennyező atomok ionjai). A rácsból kiszakadó elektronok a kristály egy másik helyén csapdázódnak. Elektronspin rezonancia (ESR) vizsgálatok azt mutatták, hogy az elektron csapda a Nb⁴⁺ ion [68]. Így inhomogén térbeli töltéseloszlás alakul ki, ami a megvilágítás befejeződése után egy ideig megmarad. Az így létrejött elektromos polarizáció változás pedig a Pockels-effektus miatt a törésmutató megváltozását okozza. Az anyag eredeti állapotába egyenletes megvilágítással vagy melegítéssel állítható vissza. [69].

Kimutatták, hogy a LN magnéziummal történő adalékolásával csökkenthetők az optikai roncsolódások [70]. A magnézium hozzáadása megnöveli a fotovezetést [71], így megakadályozza a fotorefrakciós hatást okozó statikus elektromos terek létrejöttét [72]. Megfigyelték, hogy a lítium-niobát OH⁻ vonalai a Mg koncentráció függvényében változnak [73]. A Mg adalékolással a LN optikai roncsolásokkal szembeni ellenálló képessége százszorosára növelhető [74].

A sugárzásra adott válaszuk alapján a LN minták két csoportra oszthatók, ezek közötti határon a koncentráció kis változtatásával jelentős viselkedésbeli változások figyelhetők meg a roncsolásokkal szembeni ellenálló képességben. Ez a határ a Mg koncentráció küszöbértéke. Ez a küszöbérték kongruens LN esetén 4,5 % adalékolási szint felett mutatkozott. Az lítium-niobát infravörös abszorpciós spektrumában a 2,87 µm-nél található OH⁻ vonalat csak küszöb alatti LN esetén figyelték meg, a 2,83 µm-nél található OH⁻

vonalat pedig kizárólag küszöb feletti kristályok esetén. Ez az OH⁻ molekulák két csapdázó oldalára utal.

A küszöb létrejöttének okait Sweeney és munkatársai tárták fel [75]. 3 és 5 % Mg adalékolású sztöchiometrikus, 0 és 5 % Mg adalékolású kongruens és 5 % Mg adalékolású lítium hiányos kristályt vizsgáltak. A kristályok optikai abszorpciós spektrumát vették fel, 85 K hőmérsékleten. Az adalékolatlan LN kristályok spektrumában két abszorpciós csúcs jelent meg, 500 és 760 nm-nél. Ezeket az abszorpciós csúcsokat az oxigén vakanciáknak tulajdonították, az 500 nm-nél található csúcsot a semleges oxigén vakanciának, a 760 nmnél található csúcsot a pozitív oxigén vakanciának.

A 5 %-os adalékolású lítium hiányos és az 5 %-os adalékolású sztöchiometrikus LN kristályok eltérő viselkedést mutattak, ami azt sugallta, hogy nemcsak a Mg koncentráció, hanem a Li vakancia koncentráció is befolyásolja a Mg adalékolás küszöbértékét. A küszöb alatti viselkedést mutató minták a Mg koncentrációhoz hasonló vagy afölötti lítium vakancia koncentrációval rendelkeztek. Ennek megfelelően a küszöb feletti viselkedést csak azok a minták mutattak, amelyekben a magnézium ionok száma jelentősen meghaladja a lítium vakanciák számát. Ebből arra lehet következtetni, hogy a küszöbkoncentráció a magnézium ionok és a lítium vakanciák számának arányától függ.

Ennek az összefüggésnek a megértéséhez a magnézium adalékolásból származó elektronhiányok viselkedését tanulmányozták. A Mg ionok beépülésére három lehetőség van, Li⁺ oldali, Nb⁺ oldali és közbülső helyzetű. A beépülő ionok trigonális szimmetriát mutatnak. [76]. Mivel a lítium vakanciák magas (több mint 3 %) koncentrációban vannak jelen, a töltés kiegyenlítésére Nb⁺ ionok ülnek be a lítium helyére (Nb antisite). A Mg²⁺ ion két vegyértéke miatt a lítium oldalán épül be, a többlettöltésével kiegyenlíti a lítium vakancia töltését [77]. Így a Mg²⁺ ionok – rácshelyhez viszonyított többlettöltésük miatt –

17

helyettesítik a Nb⁺ antisite ionokat a lítium vakanciák melletti töltés kiegyenlítő szerepben. Ez azt jelenti, hogy a Mg adalékolás során a lítium vakancia koncentráció állandó marad, a Nb⁺ antisite ionok koncentrációja csökken.

Az adalékolatlan és magnéziummal adalékolt LN kristályhibáinak további karakterizálására lumineszcencia, optikai abszorpciós és elektronspin rezonancia vizsgálatokat folytattak különböző Mg koncentrációjú LN kristályokon [78]. A nagyobb mértékben adalékolt kristályoknál egy elektron csapdát jelző optikai abszorpciós csúcsot figyeltek meg 1200 nm-nél. Az 1200 nm-es vonalnál megfigyelhető küszöb a magnézium ionok két különböző környezetének létezésére utal. A magnézium ionok mindkét esetben a Li oldalán épülnek be, de különböző az őket körülvevő rácshiba környezet. Míg az adalékolás a küszöbkoncentrációt el nem éri, a magnézium ionok csak a környezetek egyikét töltik be, amely nem stabil elektron csapda. Ha a Mg koncentráció meghaladja a küszöbértéket, a további ionok a másik környezetbe lépnek be, amely stabil elektron csapdaként működik, és az 1200 nm-es abszorpciós vonalat eredményezi. Ez a kétféle környezet az OH⁻ molekulák két csapdázó oldalának felel meg [74].

Furukawa és munkatársai a fotorefraktív roncsolódást, a fotovezetést és a fotogalvanikus áramot a LiNbO₃ kristályok [Li]/[Nb] arányának és MgO koncentrációjának függvényeként vizsgálták [79]. A közel sztöchiometrikus LN kristályok, amelyek [Li]/[Nb] aránya 0,993, alacsonyabb fotorefraktív roncsolódást mutattak, mint a kongruens LN kristályok.

Az adalékolatlan kristályok közül a sztöchiometrikus kristály roncsolási küszöbe volt a legalacsonyabb. Az adalékolatlan sLN kristályok magasabb fotovezetést és fotogalvanikus áramsűrűséget mutattak, mint az adalékolatlan cLN kristályok, emiatt a sztöchiometrikus

18

LN ígéretesebbnek bizonyul a kongruens lítium-niobátnál nemlineáris optikai alkalmazásokban.

Mg adalékolással a roncsolással szembeni ellenálló képesség négy nagyságrenddel nagyobb lett. Az adalékolt kristályok tulajdonságai a Mg koncentráció küszöbértékének környékén hirtelen változtak meg. A küszöbérték eléréséhez sLN kristályok esetén alacsonyabb magnézium koncentráció volt szükséges a cLN kristályokhoz képest, mindössze 0,78 mol %. Ennél a Mg adalékolású sLN kristálynál 2 MW/cm² intenzitás mellett nem volt mérhető fotorefrakció 532 nm-en. A fotorefrakció jelentős csökkenése a megnövekedett fotovezetésnek és fotogalvanikus áram csökkenésének eredménye.

A lézerindukált törésmutató változást és nemlineáris abszorpciós együtthatót Z-scan módszer [80] segítségével vizsgálták 2002-ben magnéziummal adalékolt cLN és sLN kristályokban, MW/cm² intenzitású argon-ionlézerrel [81]. A Z-scan módszer alkalmasnak bizonyult a magnéziummal adalékolt minták kvantitatív vizsgálatára, míg adalékolatlan minták esetén kvalitatív mérésekre biztosított lehetőséget. Az 5 mol % Mg tartalmú sLN kristály pozitív törésmutató változást mutatott, ellentétben az adalékolatlan cLN, adalékolatlan sLN és 5 mol % Mg tartalmú cLN mintákkal. A sztöchiometrikus kristályok roncsolási érzékenysége 20-szor kisebbnek bizonyult, mint a kongruens kristályoké.

A lézerindukált törésmutató változás eredetét 2003-ban vizsgálták meg magnéziummal adalékolt LN kristályokban Z-scan módszerrel [82]. A nyaláb torzulást okozó lencse hatás lehetséges okaként felmerülő több nemlineáris optikai effektus közül kizárták a Kerreffektust. A nyaláb alakját vizsgáló CCD kamera felvételek megmutatták, hogy amikor a nyaláb képe veszít a körszimmetriájából, a fotorefrakció jelen van az anyagban. Az adalékolt 5 mol % Mg koncentrációjú cLN kristályon áthaladó lézernyaláb elliptikus keresztmetszetűvé vált, míg az 5 mol % Mg koncentrációjú sLN kristályon áthaladó lézernyaláb megtartotta a cirkuláris szimmetriát. Első esetben negatív, második esetben pozitív nemlinearitás figyelhető meg. A negatív nemlinearitás okozója a fotorefraktív hatás (itt a törésmutató változás nem arányos az intenzitással), míg a pozitívé a termooptikai hatás (a törésmutató változás arányos az intenzitással). Az 5 mol % Mg tartalmú cLN kristályban tehát a fotorefrakció a legerősebb a nemlineáris effektusok közül MW/cm² intenzitás esetén. A 2-5 mol % Mg tartalmú sLN kristályokban a fotorefrakció eltűnik, itt a törésmutató változás termálisan indukált.

A törésmutató változásokat okozó főbb folyamatok természetének karakterizálására újabb Z-scan vizsgálatokat végeztek cLN és sLN kristályokon 2004-ben [83]. Az infravörös abszorpciós spektrum OH⁻ vonalát használták fel annak eldöntésére, hogy az adott Mg koncentráció küszöb alatti vagy küszöb feletti [73]. Mivel a küszöb alatti adalékolású cLN kristályoknál a fotorefrakció miatt elliptikusan torzult a nyaláb keresztmetszete, ezek a minták nem karakterizálhatók kvantitatív módon a Z-scan módszerrel. Vizsgálatukhoz a transzmittanciájuk időbeli változását rögzítették. A küszöb feletti adalékolású sLN és cLN minták nem mutattak változást a lézersugárzás intenzitásának növelésével MW/cm² intenzitás szintig. A Z-scan vizsgálatokból és az OH⁻ vonalak eltolódásából megállapították, hogy az 5 mol % Mg koncentrációjú cLN minta fotorefrakciós tulajdonsága lecsökkent, de még mindig jelen van. 6,1 mol % Mg adalékolás esetén viszont a fotorefrakció küszöbértéke tehát cLN esetén 5 és 6,1 mol % Mg koncentráció között, sLN esetén 0,67 mol % Mg koncentráció alatt van.

A LN magnéziummal történő adalékolása a fotorefrakciós hatás csökkentése mellett alacsonyabb abszorpciót eredményez optikai és THz-es frekvenciatartományon egyaránt [10]. Ezért a LN elektrooptikai alkalmazásainak, többek között a THz keltésnek [59] a hatékonysága növelhető a kristály magnéziummal történő adalékolásával. Az adalékolt LN THz keltéshez optimális Mg koncentrációjának meghatározása érdekében FIR FT méréseket hajtottak végre adalékolatlan és Mg-mal adalékolt cLN és sLN kristályokon [10]. A vizsgált LN minták 0,2 és 0,5 mm vastagságúak voltak. A kristályok Mg tartalmának értékei cLN esetén 1,2; 6,1 és 8,4 mol %, sLN esetén 0,7; 1,5 és 4,2 mol % voltak [10]. A sztöchiometrikus minták 12-13 mol % kálium-oxidot tartalmazó oldatból kihúzott kristályok, a kongruens kristályok Czochralski-technikával növesztettek voltak. A magnézium adalékolása az olvadékba MgO formájában történt. A minták Mg tartalmát atomabszorpciós spektroszkópiával határozták meg. A [Li]/[Nb] arányt az UV abszorpciós csúcs eltolódásából számították ki. Ezenkívül a [Li]/[Nb] arány más optikai módszerekkel is mérhető, többek között LN Raman- és OH⁻ vonlszélességeinek mérésével vagy lumineszcencia mérésekkel. Nem optikai mérési módszerei például a LN Curiehőmérsékletének vagy a sűrűségének mérése.

Amint a kristályrácsba beépült Mg ionok koncentrációja növekedni kezd egy LN kristályban, a [Li]/[Nb] arány csökken [84]. A Mg beépülésének módjára a kristály infravörös spektrumát vizsgálva az OH⁻ molekularezgésének helyéből következtettek.

A törésmutatót és az abszorpciós együtthatót a 0,4-4,6 THz frekvenciatartományon vizsgálták több különböző hőmérsékleten (10, 100, 200 és 300 K). A FIR FT mérések során frekvenciafüggő távoli infravörös transzmissziót vettek fel, a sugárzás elektromos tere a LN kristályok optikai tengelyével párhuzamos volt (extraordinárius polarizáció). A minták n_{gr} törésmutatóit a transzmisszió spektrum interferencia vonalaiból határozták meg a frekvencia és a hőmérséklet függvényében, a következő egyenlet segítségével:

$$m\frac{c}{v} = 2dn_{gr},\tag{2}$$

ahol *m* az interferencia rendje, v egy maximumhoz tartozó frekvencia, *d* a mintavastagság egy adott hőmérsékleten, *c* a fény vákuumbeli terjedési sebessége. Az abszorpciós

együttható spektrumokat a kisimított transzmisszió görbéből számították ki a Fresnelveszteségek figyelembevételével [10].

A számított extraordinárius törésmutató értékek $n \approx 5$ körüliek voltak, és a frekvencia növekedésével monoton növekedést mutattak. A hőmérséklet csökkentésével a törésmutató értékek csökkentek, a korábbi eredményekhez hasonlóan [85]. A 3. ábra mutatja az adalékolatlan cLN és sLN kristályok extraordinárius törésmutató értékeit a frekvencia és a hőmérséklet függvényében. A sztöchiometrikus minták törésmutató értékei 6-8 százalékkal kisebbek, mint a kongruenseké mindegyik hőmérsékleten és frekvencián. Ez a különbség a látható tartományon mért megfelelő különbségekhez képest hatszor akkora [86].



3. ábra Az adalékolatlan cLN és sLN kristályok FIR FT mérésekkel meghatározott extraordinárius törésmutatói a frekvencia és a hőmérséklet függvényében

A törésmutatóhoz hasonlóan az abszorpciós együttható is monoton növekedést mutatott a frekvencia függvényében, és a hőmérséklet csökkentésével csökkent (4. ábra). Ez a frekvencia- és hőmérsékletfüggés összhangban van a korábbi eredményekkel [87]. Adalékolatlan kristályok esetén a sztöchiometrikus minták abszorpciós együttható értékei alacsonyabbak a kongruens kristályokénál.



4. ábra Az adalékolatlan cLN és sLN kristályok FIR FT mérésekkel meghatározott extraordinárius abszorpciós együtthatói a frekvencia és a hőmérséklet függvényében

Mivel a LN magasabb THz-es frekvenciákon jelentősen abszorbeál, a mérések szempontjából előnyösebbnek bizonyultak a vékonyabb, 0,2 mm-es minták. Ezek abszorpciós együttható és törésmutató spektrumai magasabb frekvenciákon is értékelhető eredményeket mutattak. Azonban a minták határóló lapjai nem voltak párhuzamosak, a felületük enyhén görbült volt, emiatt lencsehatás lépett fel, ami a mért abszorpciós együttható értékekben átlagosan 10-20 cm⁻¹ mértékű bizonytalanságot okozott.

A magnéziummal adalékolt kristályokat FIR FT spektroszkópiával vizsgálva az extraordinárius törésmutatókra kapott értékek szintén 5 körüliek (5. ábra). A magnézium koncentráció növelésével a törésmutató értékek minden vizsgált hőmérsékleten és frekvencián csökkennek egészen az adalékolás küszöbkoncentrációjáig (6,1 mol % Mg koncentráció).



5. ábra Különböző Mg koncentrációjú cLN kristályok abszorpciós együttható értékei a frekvencia függvényében

A 6. ábra a különböző Mg koncentrációjú sLN és cLN kristályok abszorpciós együttható értékeit mutatja a frekvencia függvényében. Az ábráról leolvasható, hogy a legalacsonyabb abszorpciós együtthatójú minta az adalékolt sLN és cLN kristályok esetén is a küszöbkoncentrációhoz közeli Mg tartalmú kristály a 2-3 THz közötti frekvenciákon. Ez sztöchiometrikus kristályoknál a 0,7 mol %, kongruens kristályoknál a 6,1 mol % Mg koncentrációjú minta. A küszöbtől távolodva az abszorpciós együttható értékek fokozatosan növekednek a magnézium koncentráció küszöbtől való távolságának függvényében.



6. ábra Különböző Mg koncentrációjú sLN (a) és cLN (b) kristályok abszorpciós együttható értékei a frekvencia függvényében

Összehasonlítva a küszöbhöz közeli Mg adalékolású sLN és cLN kristályok abszorpciós együtthatóját, a sztöchiometrikus mintáké jóval kisebb, mint a kongruenseké. Az abszorpciós együttható érték további csökkentésének módja a minta hűtése. A 0,7 mol % sLN kristály abszorpciós együtthatója például 3 THz frekvencián 300 K hőmérsékleten 133 cm⁻¹, 10 K hőmérsékleten 14 cm⁻¹, ami közel egy nagyságrend csökkenés.

A THz-es alkalmazások szempontjából az eredmények alapján a küszöbhöz közeli (0,7 mol %) Mg koncentrációjú, 10 K hőmérsékletre hűtött sLN kristály bizonyult a legalkalmasabbnak. A LN THz-es abszorpciójának minimalizálása érdekében a Mg adalékolás koncentrációja és az abszorpció közötti összefüggés további vizsgálatára van szükség. E cél érdekében THz-TDS vizsgálatokat végeztem különböző Mg koncentrációjú sLN és THz kristályokon a 0,2 - 2 THz frekvenciatartományon. A vizsgálataim eredményéről részletesen a Tudományos eredmények fejezetben lesz szó.

1.3. A TeO₂ alkalmazása a terahertzes tudományban

Sotome és munkatársai állítása szerint [43] a TeO₂ nagy nemlineáris optikai együtthatóval (0,59 pm/V) rendelkező anyag [88], ezért a korábbi nemlineáris alkalmazásokon [89] kívül ígéretes a THz-es alkalmazások szempontjából is. THz-es tartománybeli lineáris optikai tulajdonságai alapján alkalmas lehet THz keltő vagy THz-es spektroszkópiai berendezések optikai elemeinek anyagaként is. Más nemlineáris anyagokhoz képest azonban a nemlineáris optikai együtthatója jóval alacsonyabb, valószínűleg ez okozta, hogy elsőként csak 2014-ben állítottak elő α -TeO₂ (paratellurit) kristályban terahertzes sugárzást [43]. A THz keltés a paratelluritban koherens optikai fonon keltéssel valósult meg, a kristályt egy 800 nm hullámhosszú femtoszekundumos lézerimpulzussal megvilágítva.

A THz-es sugárzási kísérleteket (101) orientációjú α -TeO₂ kristályon hajtották végre [43]. Az α -TeO₂ kristályban keletkező THz-es impulzusok elektromos terét alacsony hőmérsékleten növesztett GaAs (LT-GaAs) detektoral monitorozták, amely elé egy wire grid polarizátort tettek. A mért impulzusok egyciklusúak és ~0,3 ps szélességűek voltak. A THz-es sugárzás spektrumának vizsgálatához az időbeli térerősség függvény Fourier transzformáltját vették. A frekvenciatérbeli feloldást 0,01 THz-nek becsülték a mérés időablakának 100 ps-os szélességéből.

Az α -TeO₂ kristályban történő THz keltés hatásfokának meghatározásához egy közismert THz emittert, a cink-telluridot használtak referencia mintaként. Azonos kísérleti elrendezésben összehasonlításként megmérték egy 0,5 mm vastag (001) orientációjú ZnTe kristályban keletkező THz-es impulzusok időbeli lefutását is. Az α -TeO₂ kristályban keletkező THz-es impulzusok amplitúdója körülbelül 1/300 része volt a ZnTe kristályban keletkezőnek. E különbség oka egyrészt az α -TeO₂ és a ZnTe kristályok másodrendű nemlineáris optikai együtthatója közti különbség (az α -TeO₂ kristályé 0,59 pm/V [88], míg a ZnTe kristályé 50-120 pm/V), másrészt eltérő THz keltési hossz a két anyagban.

1.4. A TeO₂ kristály tulajdonságai

A tellúr-dioxid háromféle kristályformában létezhet, egy D_{2h}^{15} ortorombos (tellurit) és két tetragonális: D_4^4 (paratellurit), D_{4h}^{14} (rutillal izomorf) [90]. Ezek közül a paratellurit az, amelyik a legnagyobb mennyiségben előállított [91]. A paratellurit a 0,33-6,5 µm tartományon átlátszó, erős pozitív kettőstöréssel, emiatt törésmutató értékek ordinárius polarizáció esetén kisebbek, mint extraordinárius polarizáció esetén (0,589 µm hullámhosszú sugárzásra $n_o = 2,274$, $n_e = 2,43$) [91]. Egytengelyű anyag, a kristályszerkezetében nincs inverziós centrum [92, 93]. A paratellurit optikai aktivitást mutat az optikai tengely mentén, amit Liebertz fedezett fel 1969-ben [91]. A kristályon az optikai tengely mentén áthaladó fény polarizációjának szöge ~48,5°/mm szöggel fordul el 800 nm hullámhosszú megvilágító sugárzás esetén.

Nagy akusztooptikai együtthatójának köszönhetően [94] akusztooptikai hangolható szűrők, modulátorok és eltérítők alkotóelemeként használják látható frekvenciatartományon. Alkalmazható az orvosi diagnosztikában, a biológiai és az asztrofizikai kutatásban fontos multispektrális spektroszkópiában alkalmazott akusztooptikai eszközökben, továbbá alkalmazható kettős törő prizmaként az UV tartományban [95]. A TeO₂ pozitív kettőstörésének fázisilleszthetősége és akusztooptikai tulajdonságai miatt az anyag alkalmazható *Q*-kapcsolókban és a Nd:YAG lézerek által sugárzott hullámhossz tartományon frekvenciakétszerezésre [93].

A TeO₂ alkalmazható fotonikus kristály szálak anyagaként is [96]. A leggyakrabban használt szilícium alapú fotonikus kristály szálakkal szemben a TeO₂ alapú szálaknak számos előnyös tulajdonsága van, például a nagyobb értékű törésmutató, a nagymértékű infravörös transzmisszió, az optikai nemlinearitás és a többi oxid alapú üveghez képest alacsony fonon energia [97]. Az α -TeO₂ ferroelasztikus tulajdonságot is mutat. Az anyagban terjedő akusztikai hullámok kis terjedési sebessége miatt a ferroelasztikus anyagok közül a paratellurit a legjobb akusztooptikai anyagok közé tartozik [98].

Az akusztooptikai alkalmazásokon [99] kívül az α -TeO₂ tulajdonságai piezoelektromos [100], és nemlineáris optikai [89] alkalmazásokat tesznek lehetővé. Ha egy nem centroszimmetrikus közeget femtoszekundumos lézerimpulzussal megvilágítunk, akkor pikoszekundum alatti időtartamú, tranziens nemlineáris P_{NL} polarizáció keletkezik. Ez terahertzes hullámok kisugárzását eredményezi. A paratellurit másodrendű nemlineáris optikai szuszceptibilitás tenzorának nem nulla elemei a $\chi_{yzx}^{(2)} = \chi_{yxz}^{(2)} = -\chi_{xyz}^{(2)} = -\chi_{xzy}^{(2)}$ [101]. Így a P_{NL} nemlineáris polarizáció a következőképpen írható fel a *d* nemlineáris optikai együttható tenzor felhasználásával:

$$P_{NL} = \varepsilon_0 \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_y E_z \\ 2E_z E_x \\ 2E_x E_y \end{bmatrix}$$
(3)

ahol ε_0 a vákuum permittivitása. Az E_x , E_y , E_z komponensek a femtoszekundumos lézerimpulzus elektromos terének *x*, *y* és *z* komponensei.

1972-ben Chemla és munkatársai egy Nd:YAG 1064 nm hullámhosszú sugárzásának frekvencia kétszerezését figyelték meg paratellurit kristályban, és megmérték a kristály nemlineáris együttható tenzorának egyetlen nem nulla elemét ($d_{14} = 0.59 \text{ pm/V}$) [88].

Singh és munkatársai a másodharmonikus keltési együtthatót az α -SiO₂ d_{11} együtthatójához viszonyítva határozták meg, $d_{14}^{\text{TeO}_2} = (1.9 \pm 0.2) d_{11}^{\alpha$ -SiO₂} = (0.69 \pm 0.08) \cdot 10^{-12} \text{m/V}. A paratellurit nagymértékű diszperzióját figyelték meg, 0,532 és 1,064 µm között ~0,1 értékűnek mérték [101]. A TeO₂ törésmutató diszperziójának kimutatására a törésmutatót a 0,47-1,15 µm hullámhossztartományon mérték meg [101]. A mért adatokra Sellmeier-egyenleteket illesztettek, így következő, a mikrométerben mért λ hullámhossztól függő diszperziós relációt kapták:

$$n_o^2 - 1 = \frac{3.7088\lambda^2}{\left(\lambda^2 - 0.038575\right)} \tag{4}$$

$$n_e^2 - 1 = \frac{4.3252\lambda^2}{\left(\lambda^2 - 0.040959\right)} \tag{5}$$

Másodharmonikus keltés esetén az alaphrmonikus nyaláb, amelynek hullámvektora θ szöget zár be a kristály optikai tengelyével a következő nemlineáris polarizációval rendelkezik:

$$P_{NL} = d_{14}E^2 \sin 2(\theta - \rho) \tag{6}$$

ahol ρ az ún "walk-off" szög. Az effektív nemlineáris együttható az optikai tengelyre merőlegesen terjedő nyalábok esetén eltűnik. A paratellurit kristály nagy kettőstörése miatt a mintát úgy célszerű kialakítani, hogy az optikai tengely a kristály lap síkjában legyen. A kristály abszorpciója alacsony az alap- és a másodharmonikus hullám esetén is [88].

Szobahőmérsékleten az elektrooptikai együttható tenzor egyetlen nem nulla elemét $r_{41}^{T} = -0.76(\pm 0.19) \cdot 10^{-12} \text{m/V}$ értékűnek mérték [102]. Extraordinárius polarizáció esetén ez $\Delta n_e = -r_{41}^{T} E_x n_e^3/2 = 8.3 \cdot 10^{-6}$ mértékű effektítv törésmutatóváltozást okoz, ahol E_x a külső elektromos tér <100> irányú komponense, n_e az effektív ordinárius törésmutató.

A tetragonális D_4^4 struktúrájú paratellurit anyagi paramétereinek meghatározásához többek között Raman spektroszkópiai vizsgálatokat végeztek 85 és 295 K hőmérsékleteken [90]. Az α -TeO₂ elemi celláját alkotó 4 TeO₂ molekula 36 rácsrezgése a következőképpen oszlik meg a különböző fonon módusok között: $4A_1 + 5A_2 + 5B_1 + 4B_2 + 9E$. Ezek közül az $1A_2 + 1E$ tartalmazza az akusztikai módusokat, a szinglet A_2 módusok infravörös aktívak extraordinárius sugár esetén, a duplet *E* módusok infravörös aktívak ordinárius sugár esetén. Az A_2 rezgési módus kivételével az összes Raman aktív [90]. A paratellurit fonon spektrumát az anyag infravörös reflektivitásának vizsgálatával megfigyelve azonosították az ordinárius sugár esetén aktív nyolc *E* és az extraordinárius sugár esetén aktív négy A_2 fonon módust 295 és 85 K hőmérsékleteken [103].

1976-ban Durand és munkatársai infravörös reflexiós spektroszkópiával mérték meg a paratellurit 4 A_2 és 8 E fonon módusának frekvenciáját [104]. Az A_2 módusok 2,73; 7,74; 10,2 és 18,15 THz frekvenciákon, az E módusok 3,6; 6,48; 6,6; 9,3; 10,68; 11,34; 19,65 és 23,1 THz frekvenciákon voltak megtalálhatók. Ezek az értékek összhangban vannak más kutatók eredményeivel is [90, 103]. A paratellurit összes optikai fonon módusa Ramanvagy infravörös aktív a módus szimmetria miatt, ezért Raman- és infravörös spektroszkópiai mérések kombinációjával teljesen meghatározhatók [105].

A paratellurit THz-es abszorpciós együtthatójának és törésmutatójának meghatározásához Sotome és munkatársai FIR FT spektroszkópiával reflexiós spektrumot és THz-TDS módszerrel transzmissziós spektrumot mértek 0,5 mm mintavastagságú (110) orientációjú α -TeO₂ kristályokon extraordinárius ($E^{\alpha} \parallel [001]$) és ordinárius polarizáció ($E^{\alpha} \parallel [1 \text{ T0}]$) esetén [43].

A THz-TDS méréshez egy 800 nm központi hullámhosszú, 80 MHz ismétlési frekvenciájú, 100 fs impulzushosszú Ti:Al₂O₃ lézert használtak. A THz-es emitter egy 0,5 mm vastag (110) orientációjú ZnTe kristály volt. A mintán áthaladó THz-es sugárzást LT-GaAs detektorral mérték meg. A mért transzmissziós spektrumokból meghatározták az abszorpciós együttható és törésmutató spektrumokat mind ordinárius mind extraordinárius polarizáció esetén. A THz-TDS mérések α -TeO₂ nagy THz-es abszorpciója miatt 2 THz alatti frekvenciákon mutattak eredményt.

A THz-es anyagi paraméterek meghatározása az 1,2 - 21 THz frekvenciatartományon a mért FIR FT reflektancia adatok (7. ábra) vizsgálatával történt [43].



7. ábra A FIR FT spektroszkópiával meghatározott reflektancia értékek [43]

A 7. ábrán látható spektrumhoz hasonló FIR FT reflektancia göbékből a Kramers-Kronig relációval összhangban lévő törésmutató és abszorpciós együtható spektrumok [106] kinyerésére vonatkozó algoritmus a [107] hivatkozásban található. Sotome és munkatársai ennél speciálisabb módszert alkalmaztak, a komplex dielektromos állandó $\varepsilon_1(v)$ valós és $\varepsilon_2(v)$ képzetes részét *N* db Lorentz oszcillátor kompozíciójaként közelítették:

$$\varepsilon_{1}(\nu) = \varepsilon(\infty) + \sum_{i=1}^{N} \frac{f_{i}\nu_{i}^{2}(\nu_{i}^{2} - \nu^{2})}{(\nu_{i}^{2} - \nu^{2})^{2} + \gamma_{i}^{2}\nu^{2}}$$
(7)

$$\varepsilon_{2}(\nu) = \sum_{i=1}^{N} \frac{f_{i} \nu_{i}^{2} \gamma_{i} \nu}{\left(\nu_{i}^{2} - \nu^{2}\right)^{2} + \gamma_{i}^{2} \nu^{2}}$$
(8)

ahol $\varepsilon(\infty)$ a nagy frekvenciájú dielektromos állandó, γ_i a csillapítási tényező, v_i a központi frekvencia és f_i az oszcillátor erősség. Ordinárius polarizáció esetén a 8 db *E* módus aktív, így itt N = 8 Lorentz oszcillátor összegeként áll elő a dielektromos állandó, míg a négy aktív A_2 módusú extraordinárius polarizáció esetén N = 4. Az Lorentz-illesztés paramétereit az 1. táblázat tartalmazza. A paraméterek segítségével meghatározható dielektromos állandó függvényekből számították ki az abszorpciós együttható és a törésmutató függvényeket az 1,2-21 THz frekvenciatartományon. A kiszámított abszorpciós együttható és a törésmutató függvényeket a 8. ábra mutatja a 0,7-21 THz frekvenciatartományon.

Reprezentáció	Módus i	Polarizáció	v_i (THz)	γ_i (THz)	f_i
Ε	1	Ordinárius	3,660	0,111	0,654
	2		5,314	0,155	6,958
	3		6,400	0,361	2,404
	4		9,052	0,310	4,181
	5		9,797	0,495	0,574
	6		11,730	1,064	0,071
	7		18,830	0,561	1,655
	8		22,930	0,498	0,184
A_2	1	Extraordinárius	2,534	0,15	9,436
	2		7,804	0,375	0,659
	3		9,652	0,306	3,760
	4		18,140	0,685	2,873

1. táblázat Az α -TeO₂ Lorentz-illesztési paraméterei. Az $\epsilon(\infty)$ állandó értéke $\epsilon(\infty) = 5,25$ ordinárius, $\epsilon(\infty) = 5,38$ extraordinárius polarizáció esetén [43].



8. ábra Az α -TeO₂ dielektromos állandójának Lorentz-oszcillátorokkal való közelítése alapján számított törésmutató (a, c) és abszorpciós együttható értékek (b, d) ordinárius és extraordinárius polarizáció esetén a frekvencia függvényében a 0,7-21 THz frekvenciatartományon [43]

2,5 THz alatti frekvencián mind az abszorpciós együttható, mind a törésmutató értékek monoton növekedtek a frekvencia függvényében, azonban nagyobb frekvenciákon az

abszorpciós együttható spektrumokban csúcsok jelentek meg mind ordinárius mind extraordinárius polarizáció esetén. Az abszorpciós együttható spektrumban ordinárius polarizáció esetén (α_o) 3,66 THz frekvencián jelent meg az első csúcs, extraordinárius polarizáció esetén (α_e) pedig 2,58 THz frekvencián. Az α_o spektrum csúcsai az E fonon módusoknak, az α_e spektrum csúcsai az A_2 fonon módusoknak felelnek meg. Mivel az A_2 fonon módus nem Raman aktív, a Raman spektroszkópiai vizsgálatokkal nem lehetett kimutatni, azonban az E módusnak megfelelő abszorpciós együttható csúcs helyén a Raman spektrumban is csúcs jelent meg.

A dielektromos állandó Lorentz-oszcillátorokkal való közelítése alapján kiszámított abszorpciós együttható és a törésmutató függvényeket a 0,2 - 2 THz frekvenciatartományon, a Sotome és munkatársai által THz-TDS módszerrel mért adatokkal együtt ábrázolva (9. ábra) látszik, hogy az illesztett adatok nem pontosan illeszkednek a mért adatokhoz. Ennek az eltérésnek oka, hogy az illesztést a FIR FT reflektancia mérés adataira végezték el, amely 2 THz alatti frekvenciákon a THz-TDS módszerhez képest kevésbé megbízható adatokat szolgáltat [108].

A pontos anyagi paraméterek meghatározásához szükséges a THz-TDS mérésekkel nyert adatok pontosságának ellenőrzése újabb mérésekkel, és új, a mérési adatokkal a 0,2 - 2 THz tartományon is összhangban lévő illesztett függvények paramétereinek meghatározása.

33



9. ábra Az α -TeO₂ dielektromos állandójának Lorentz-oszcillátorokkal való közelítése alapján számított, és a Sotome és munkatársai által THz-TDS mérésekkel meghatározott törésmutató (a, c) és abszorpciós együttható értékek (b, d) ordinárius és extraordinárius polarizáció esetén a frekvencia függvényében a 0,2 - 2 THz frekvenciatartományon

2. Célkitűzések

A lítium-niobát és a tellúr-dioxid kristályok ígéretesek a THz keltés és THz-es alkalmazások szempontjából a megvilágítás hatására bennük lejátszódó elektrooptikai folyamatok miatt. Emiatt fontos megismerni az abszorpciós együtthatójuk és törésmutatójuk értékeit a THz-es frekvenciatartományon. Az anyagi paraméterek ismeretében lehetővé válik az alkalmazásukhoz szükséges berendezések tervezése és anyagi tulajdonságaik optimalizálása. Doktori munkám fő célja a TeO₂, az adalékolatlan és magnéziummal adalékolt LiNbO₃ abszorpciós együtthatójának és törésmutatójának meghatározása volt a 0,2-2 THz frekvenciatartományon.

A lítium-niobát abszorpciós együttható és törésmutató spektrumai Mg adalékolással változnak. A THz-es abszorpció – alkalmazások szempontjából kedvező – csökkenését eredményezi a magnéziummal történő adalékolás kongruens és sztöchiometrikus LN esetén is az adalékolás fotorefrakciós küszöbkoncentrációjáig. Adalékolatlan és Mg-mal adalékolt cLN és sLN kristályokon extraordinárius polarizáció esetén végzett FIR FT vizsgálatok a LN:MgO kompozíciók közül a THz keltésre leginkább alkalmas, minimális abszorpciójú kristálynak a fotorefrakciós küszöb környéki adalékolású, 0,7 mol % Mg koncentrációjú sLN kristályt mutatták [10]. Azonban ezek a vizsgálatok bizonytalan eredményeket adtak a 0,2 - 2 THz frekvenciatartományon, mivel a vizsgált minták határoló felülete görbült volt, az emiatt fellépő lencse hatás befolyásolta a mérési eredményeket. Ezenkívül a FIR FT módszer jel/zj aránya 2 THz alatt jelentősen lecsökken, ezért ez a módszer ezen a frekvenciatartományon kevésbé megbízható. E bizonytalanságok miatt az adalékolt lítium-niobát Mg koncentrációja és abszorpciója közötti összefüggés további vizsgálatára van szükség, és a különböző Mg adalékolású sLN és cLN kristályok pontos abszorpciós együttható és törésmutató értékeinek megismerésére alacsonyabb (2 THz

alatti) frekvenciákon is. Ezért célul tűztem ki a FIR FT módszerrel vizsgált mintákkal azonos olvadékból előállított, állandó mintavastagságú cLN és sLN minták abszorpciós együttható és törésmutató spektrumainak pontos meghatározását THz-TDS módszerrel a 0,2 - 2 THz frekvenciatartományon, és a THz-es alkalmazásokhoz optimális LN:MgO kompozíció megtalálását az extraordinárius polarizáció mellett ordinárius polarizáció esetén is. A THz-TDS módszerrel kinyerhető adatok segítségével lehetővé válik a THz keltésre leginkább alkalmas LN:MgO kompozíció megtalálása.

A tellúr dioxid THz-es törésmutatójának és abszorpciós együtthatójának meghatározására végzett korábbi vizsgálatok során FIR FT reflexiós spektroszkópiai mérések adataira a komplex dielektromos állandó *N* db Lorentz-oszcillátor kompozíciójaként történő közelítése alapján számított reflektancia spektrumokat illesztettek mind ordinárius mind extraordinárius polarizáció esetén [43]. A vizsgálatok során THz-TDS transzmissziós méréseket is végeztek, ezek törésmutató és abszorpciós együttható adatai azonban a Lorentz paraméterek segítségével kiszámított törésmutató és abszorpciós együttható spektrumokra kévéssé illeszkedtek a 0,2-2 THz frekvenciatartományon. Annak érdekében, hogy a THz-es alkalmazásokhoz szükséges pontossággal meghatározhatóak legyenek a törésmutató és abszorpciós együttható függvények a Lorentz paraméterek segítségével 0,2-2 THz frekvenciatartományon, célul tűztem ki a korábbi THz-TDS mérésekkel nyert adatok pontosságának ellenőrzését újabb THz-TDS mérésekkel. Ezenkívül célom volt új, a mérési adatokkal a 0,2 - 2 THz tartományon is összhangban lévő illesztett függvények paramétereinek meghatározása.
3. A vizsgálati módszer

3.1. Az elrendezés: Tera K8 (Menlo Systems) spektrométer

A kísérleteimhez a PTE Fizikai Intézetében található Tera K8 lineáris terahertzes spektrométer használtam, amelynek elrendezését a 10. ábra mutatja.



10. ábra A TERA K8 terahertzes spektrométer elrendezésének sematikus rajza (www.menlosystems.com)

A spektrométerben impulzus üzemű, szélessávú THz-es sugárzást keletkezik. A THz-es impulzusokat keltő lézerimpulzusok forrása egy femtoszekundumos impulzusokat előállító, 100 MHz ismétlési frekvenciájú szállézer. A lézerből kilépő nyalábot egy nyalábosztó két részre osztja, az egyik része a THz-es emitterbe, a másik a detektorba érkezik. Az emitterbe érkező lézernyaláb fogja kelteni a THz-es sugárzást (pumpa impulzus), a detektor fotovezető antennába érkező pedig kapuimpulzusként szolgál a THz-es impulzus detektálásához. A spektrométer két ágának optikai úthossza egyenlő, emiatt az emitterből kilépő THz-es impulzus és a kapuimpulzus egy időben érkezik a detektorra.

Az emitter és detektor ugyanaz a fotovezető antenna. Működésük azon alapul, hogy a félvezetők vezetőképessége megvilágítás hatására megnövekszik. A TERA8

spektrométerben a fotovezető antennák alapja alacsony hőmérsékleten növesztett GaAs, amely 800 nm hullámhosszú femtoszekumdumos impulzusokkal gerjeszthető. Ilyen impulzusok Ti:zafír lézerekben vagy az erbium szállézerekben keletkező impulzusok frekvencia kétszerezésével állíthatók elő.

Az emitter antennában 35 V nagyságú külső feszültség alkalmazásával az antenna pólusai között elektromos tér jön létre. Az antennára eső optikai femtoszekundumos lézerimpulzus hatására elektron-lyuk párok jönnek létre. Ezek a töltéshordozók az antenna pólusai közti elektromos tér hatására gyorsulni kezdenek, fotoáram jön létre. A töltések gyorsulása miatt elektromágneses sugárzás keletkezik. A keltett sugárzás elektromos tere arányos az őt keltő a fotoáram terének időbeli deriváltjával, rövid, szélessávú THz-es impulzusok jönnek létre.

A detektor emitterrel egyező antenna, itt a keltő mechanizmus fordítottja játszódik le. A detektorra érkező optikai impulzus elektron-lyuk párokat kelt a félvezetőben. Ha ezzel egy időben THz-es impulzus is érkezik a detektorba, akkor a töltéshordozók mozgásba jönnek, és az antenna pólusain elektromos feszültség jön létre.

Az emitter antennából kilépő THz-es sugárzás elsőként egy szilícium alapú hemiszférikus gyűjtőlencsén halad keresztül, amelynek szerepe az antennában keletkezett, erősen széttartó THz-es sugárzás divergenciájának csökkentése. Innen két polimetilpentén (TPX polimer) gyűjtőlencsére kerül, amelyek közül az első szerepe a THz-es nyaláb kollimálása, a második szerepe a már párhuzamosított sugarak fokuszálása a mintára. A fókuszpontba helyezett mintán áthaladva két polimer- és egy szilícium alapú gyűjtőlencse ismét kollimálja és a detektorra fókuszálja a sugárzást.

A spektrométer másik ágában haladó lézerimpulzus egy optomechanikai késleltető egységen halad keresztül, ami biztosítja az egymás utáni kapuimpulzusok időbeli késését az emitterre eső lézerimpulzushoz képest. Ennek köszönhetően az egymás után a

38

detektorra érkező THz és kapuimpulzusok közti időkülönbség folyamatosan növekszik. A késleltető egység egy motorikus eltolóra szerelt tükör, amelyről visszaverődve jut a kapuimpulzus a detektorba. A motorikus eltoló lineáris transzlációs egység, egy lépése 78 fs időbeli késésnek felel meg. A maximális késés a mérni kívánt időtartamnak megfelelően tetszőlegesen beállítható a műszeren legfeljebb 300 ps-ig, ez az időtartomány lesz a mérés időablaka. A késleltető egység az időbeli késést 0-tól a beállított maximális késésig állandó lépésközzel, lineárisan változtatja. Minden lépés után a kapuimpulzussal bekapcsolt detektor rögzíti a mért térerősséget. Ily módon a teljes mérési időablakban a THz-es impulzus elektromos térerősségének e(t) időbeli függvényét kapjuk (11. ábra).

A detektorból érkező jelet lock-in erősítővel mérjük meg. Méréseim során legtöbbször 62,5 ps-os időablakot használtam, ez 800 mérési pontnak felel meg. A mérés időtartama a mérési pontok számával arányos, 800 mérési pont esetén 7,5 perc. Az időbeli késleltető egység lépésköze által meghatározott 78 fs a spektrométer időbeli feloldása. A keltett THz-es sugárzás sávszélessége 3 THz feletti.



11. ábra A spektrométer emittere által THz-es impulzus elektromos térerősségének időbeli függvénye.

3.2. Adatfeldolgozás

A vizsgált minta anyagi paramétereinek meghatározásához szükséges egy referencia mérés (amely a minta nélküli térben áthaladó THz-es impulzus időbeli lefutását adja) és a mintán áthaladó THz-es impulzus időbeli alakjának mérése (12. ábra).



12. ábra A referencia és a minta időbeli jele

E két méréssel kapott térerősség idő függvényeket az adatfeldolgozás során elsőként Fourier transzformáljuk. A THz-TDS méréssel nyert adatok Fourier transzformációjával spektrális térerősség értékek, vagyis frekvenciafüggő amplitúdó (13.a ábra) és fázis (13.b ábra) adatok számíthatók ki. A minta nélküli és a mintán áthaladó THz-es impulzus időbeli jeléből – a minta THz-es sugárzásra gyakorolt hatása miatt – két eltérő spektrális térerősség függvényt kapunk. Ezek összehasonlításából határozhatók meg a minta anyagi paraméterei (például az abszorpciós együttható és a törésmutató) a frekvencia függvényében. A spektrális feloldás a mérés időablakától függ. Négyzetes időablakot tekintve, eltekintve a tranziens jelenségek apodizációs hatásától t = 62,5 ps mérési időtartam esetén a spektrális feloldás $\Delta f = 1/t = 16$ GHz.

A Fourier transzformáció elvégzésére és a frekvenciafüggő abszorpciós együttható és törésmutató értékek kiszámítására a Menlo Systems által gyártott TeraMat szoftver alkalmazható olyan homogén plánparalel minták esetén, amelyek megfelelő mintavastagságúak ahhoz, hogy a minta falairól a többszörösen visszaverődött, a detektorba jutó impulzusok kívül essenek a mért időablakon.



13. ábra A referencia és a minta időbeli jeléből Fourier transzformációjával számított amplitúdó és fázis értékek a frekvencia függvényében

Vékonyabb minták esetén viszont – mikor a többszörösen reflektált jelek a mintán áthaladó impulzus időtartamán belül érkeznek a detektorba, így a különböző jelek fedésbe kerülnek egymással – ez a szoftver nem alkalmazható az anyagi paraméterek kinyerésére. Többrétegű struktúrák esetén szintén nem alkalmazható, mivel az ilyen esetekben összetettebb kiértékelési algoritmusokra van szükség [109-113]. Ezek lényege a mért jel frekvenciatérbeli visszaépítése a reflexiók figyelembevételével. Ezt a módszert is alkalmaztam TeO₂ kristály THz-es abszorpciós együtthatójának és törésmutatójának meghatározására, erről részletesebben a Tudományos eredmények fejezetben lesz szó.

3.2.1. Homogén plánparalel minták adatainak feldolgozása reflektált impulzusok nélkül

A homogén plánparalel mintán áthaladó, visszaverődés nélkül a detektorba jutó impulzus térerősségének meghatározásához a minta első és hátsó falának transzmisszióját és a minta anyagának abszorpcióját kell figyelembe vennünk (14. ábra). Ha a külső közeg abszorpciójától eltekintünk, a mintába belépő THz-es nyaláb E_0 térerősség amplitúdója megegyezik a referencia mérésből kapott térerősséggel. E_0'' a minta első falán

visszaverődő, E'_0 a minta első falán áthaladó sugárzás térerőssége, amelyek a következő módon számíthatók ki [109]:

$$E_0'' = E_0 \cdot R_{01} = E_0 \cdot \frac{\widetilde{n}_1 - \widetilde{n}_0}{\widetilde{n}_1 + \widetilde{n}_0}$$
⁽⁹⁾

$$E_0' = E_0 \cdot T_{01} = E_0 \cdot \frac{2\widetilde{n}_0}{\widetilde{n}_1 + \widetilde{n}_0} \tag{10}$$

ahol \tilde{n}_0 a közeg, $\tilde{n}_1 = n_1 - i\kappa_1$ a minta komplex törésmutatója, κ_1 az extinkciós együttható, R_{01} a Fresnel reflexiós, T_{01} a transzmissziós együtthatók.



14. ábra Az n_0 törésmutatójú közegbe helyezett n_1 törésmutatójú és *d* vastagságú homogén plánparalel minta első és hátsó falairól visszaverődő és a mintán áthaladó lézernyalábok elektromos térerősségei.

A mintába belépő E'_0 térerősségű sugárzás a mintában abszorbeálódik, a hátsó falához E_1 térerősségű nyaláb érkezik, melynek értéke [109]:

$$E_1 = E'_0 \cdot P(\tilde{n}_1, d) = E'_0 \cdot \exp(-i\omega\tilde{n}_1 d/c)$$
⁽¹¹⁾

ahol *P* a terjedési együttható, ω a lézerimpulzus körfrekvenciája *d* a mintavastagság, *c* a vákuumbeli fénysebesség. A minta hátsó falán történő reflexió és transzmisszió a megfelelő értékek (9) és (10) egyenletekbe helyettesítésével számítható, így a kilépő nyaláb E_{ki} térerősségének értéke:

$$E_{ki} = E_0 \cdot \frac{4\tilde{n}_0 \tilde{n}_1}{\left(\tilde{n}_0 + \tilde{n}_1\right)^2} \cdot \exp(-i\omega\tilde{n}_1 d/c)$$
(12)

Ebből a mintára jellemző átviteli függvény:

$$H = \frac{E_{ki}}{E_0} = \frac{4\tilde{n}_0\tilde{n}_1}{\left(\tilde{n}_0 + \tilde{n}_1\right)^2} \cdot \exp(-i\omega\tilde{n}_1 d/c)$$
(13)

A mintát körülvevő közeg legtöbbször levegő, ennek törésmutatója $\tilde{n}_0 = n_0 \approx 1$. Az átviteli függvény első tényezőjében a minta törésmutatója $\tilde{n}_1 \approx n_1$ értékkel közelíthető. A *d* mintavastagság ismeretében a komplex *H* átviteli függvény valós részéből az n_1 törésmutató, képzetes részéből az α_1 abszorpciós együttható számítható ki:

$$n_1 = \arg(H) \cdot \frac{c_0}{\omega d} + 1 \tag{14}$$

$$\alpha_{1} = \frac{2\omega\kappa_{1}}{c_{0}} = \frac{2}{d} \ln \left[\frac{4n_{1}}{|H|(n_{1}+1)^{2}} \right]$$
(15)

A 13. ábrán látható amplitúdó és fázis értékek felhasználásával számított abszorpciós együttható értékeket mutatja a 15. ábra. Összehasonlításként ezzel együtt ábrázolom a TeraMat szoftver segítségével számított abszorpciós együttható értékeket. A két grafikon 2 THz alatt tökéletesen fedésben van, ebből arra következtethetünk, hogy a program a fent ismertetett módon számítja ki az anyagi paramétereket. A számított abszorpciós együttható értékekek ~1,5 THz frekvencia alatt megbízhatók, mivel a spektrométer dinamikus tartománya korlátozza a THz-TDS módszerrel mérhető abszorpciót [114].

Ez a számítási eljárás azonban nem használható olyan esetekben, ahol minta falairól többszörösen visszaverődött impulzusok időben nem különíthetők el a mintán egyszer áthaladó főimpulzustól, illetve többrétegű minták esetén, amint azt a következőkben látni fogjuk.



15. ábra A (13) egyenlet által meghatározott átviteli függvényből kiszámított abszorpciós együttható és a TeraMat kiértékelő szoftver segítségével meghatározott abszorpciós együttható a frekvencia függvényében. A két abszorpció spektrum egyezést mutat a 0-2 THz frekvenciatartományon.

3.2.2. Többszörösen reflektált impulzusok az időbeli jelben

Többszörösen reflektált impulzus akkor kerül az időbeli jelbe, ha a legrövidebb optikai úthosszt megtett reflektált impulzus a mérés kezdetétől számítva a mérés időtartamánál előbb érkezik a detektorba. Homogén plánparalel minták (14. ábra) esetén a minta hátsó faláról visszaverődött, a E_1'' térerősségű nyaláb reflektálódhat többször a minta határain. A legrövidebb optikai úthosszt a minta falain kétszer visszaverődött impulzus teszi meg. Ez a mintán egyszer áthaladó főimpulzushoz képest $\Delta t = \frac{2dn}{c}$ időkéséssel érkezik a detektorba. A második beérkező impulzus a főimpulzushoz képest már néggyel többször halad keresztül a mintán, ennek időkésése $\Delta t = \frac{4dn}{c}$. Egy adott időablakba érkező reflektált impulzusok számát tehát az anyag törésmutatója és a mintavastagság határozza meg.

A 16. ábra az üres téren áthaladó referencia impulzus és egy 6 mol % Mg koncentrációjú adalékolt kongruens lítium-niobát kristályon áthaladó impulzusok időbeli alakjait mutatja. A 62,5 ps-os időablakban két reflektált impulzus látható. A cLN viszonylag nagy ($n \approx 5$ körüli) THz-es törésmutatója miatt a reflektált impulzusok jól elkülönülnek a

főimpulzustól. A mintavastagság 0,6 mm, így az első reflektált impulzus időbeli késése a főimpulzushoz képest $\Delta t_1 = 20$ ps körüli, a másodiké $\Delta t_2 = 40$ ps körüli érték. A minta abszorpciója és a reflexiós veszteségek miatt az egymás után a detektorba érkező reflektált impulzusok amplitúdója egyre kisebb.



16. ábra 6 mol % Mg koncentrációjú adalékolt kongruens lítium-niobát kristályon áthaladó THz-es impulzusok és a minta nélküli téren áthaladó referencia impulzus térerősség-idő függvénye. A mérés kezdetétől ~20 ps múlva beérkező impulzus egyszer, a ~40 ps múlva beérkező háromszor, a 60 ps múlva beérkező ötször haladt át a mintán.

Ha a mintában többszörösen reflektálódó jelek elegendően nagy időkülönbséggel érkeznek a detektorba, hogy a főimpulzustól és egymástól jól elkülöníthetők legyenek, akkor lehetőség van arra, hogy a mérés időablakának lerövidítésével pontos anyagi paraméterekhez jussunk. E célból a mérés időablakát az első reflektált impulzus detektorba érkezési idejénél rövidebbre csökkentjük.

A 17. ábra mutatja a referencia jel és a 6 mol % Mg koncentrációjú adalékolt cLN mintán áthaladó jelek Fourier transzformáltjait. A mintán áthaladó mért jel Fourier transzformáltját első esetben a teljes 62,5 ps szélességű időablakhoz tartozó térerősség függvényből számítottam ki, a második esetben 35 ps szélességűre rövidítettem az időablakot, így a térerősség függvényből a reflektált impulzusok jelei kimaradtak.



17. ábra A referencia jel és 6 mol % Mg koncentrációjú adalékolt kongruens lítium-niobát minta jelének 62,5 ps és 35 ps szélességű időablakokra vett Fourier transzformáltjai.

Az első esetben a Fourier transzformálással kapott spektrális térerősség függvényben a többszörösen reflektált impulzusok jelenléte (az ún. Fabry-Perot-effektus) miatt 50 GHz periódusidejű oszcillációk jelennek meg, amelyek az időablak leszűkítésével eltűnnek, csak a minta anyagára jellemző spektrum marad meg. A mérés időablakának leszűkítése tehát alkalmas módszer az anyagi paraméterek pontos meghatározására abban az esetben, ha a reflektált impulzusok időben elkülönülnek a mintán egyszer áthaladt főimpulzustól. Ezt a módszert kvázi-analitikus (QA) módszernek is nevezik [109]. Hátránya, hogy a rövid mérési időablak miatt a spektrális felbontás korlátozott, ez azonban az általam vizsgált oxidkristályok esetén nem okozott problémát, mivel a spektrum nem tartalmaz abszorpciós csúcsokat. Viszont a reflektált impulzusok időbeli késésének növeléséhez a mintavastagság növelésére van szükség, amely által a minta abszorpciója miatt jelentősen csökken a mintán áthaladó jel amplitúdója, ez a mérés pontosságát csökkenti. Vékonyabb minták esetén, amikor a reflektált impulzusok és főimpulzus fedésbe kerülnek, a kvázi-analitikus módszer nem alkalmazható. Ilyen esetekben az anyagi paraméterek kinyerésére a többszörös reflexiót figyelembe vevő algoritmusra van szükség [109-113]. Ezek lényege a mért jel idő- illetve frekvenciatérbeli visszaépítése a reflexiók figyelembevételével.

3.2.3. Többrétegű struktúrák adatainak feldolgozása

A többrétegű struktúrák THz-TDS mérési eredményeinek feldolgozását küvettába töltött folyékony mintákon mutatom be példaként. A 18. ábra egy üres küvettán (a) és a küvettába helyezett folyékony mintán (b) áthaladó THz-es nyaláb elektromos térerősségeit mutatja vázlatosan, a többszörös reflexiótól eltekintve.



18. ábra Többrétegű struktúrájú minta falairól visszaverődő és a mintán áthaladó lézersugarak elektromos térerősségei

A nyaláb az n_k törésmutatójú küvetta két rétegén halad keresztül, amelyek között az n_0 törésmutatójú külső közeg (a) vagy az n_m törésmutatójú vizsgálandó minta (b) van. A mérés referenciájaként választhatjuk az üres téren áthaladó nyalábot vagy az üres küvettán áthaladó nyalábot. Mindkét esetben a (13) egyenletben meghatározottól eltérő átviteli függvényt kapunk. Az átviteli függvények meghatározásánál a külső közeg abszorpciójától eltekintve a különböző közegek 4 határán történő transzmissziót és a minta abszorpcióját kell figyelembe vennünk, amelyek a (9) és (10) egyenletek segítségével meghatározhatók a megfelelő értékek behelyettesítésével.

Ha referenciaként a minta nélküli téren áthaladó nyalábot vesszük, akkor a referencia (E_0) és a minta (E_{ki}) jeléből számított átviteli függvény a következő alakú:

$$H = \frac{E_{ki}}{E_0} = \frac{16\,\widetilde{n}_0\widetilde{n}_k^2\widetilde{n}_m}{\left(\widetilde{n}_k + \widetilde{n}_0\right)^2 \left(\widetilde{n}_m + \widetilde{n}_k\right)^2} \cdot \exp\left[-i\omega\,\widetilde{n}_k \left(d_1 + d_3\right)/c - i\omega\,\widetilde{n}_m d_2/c\right]$$
(16)

ahol d_1 és d_3 a küvetta első és hátsó rétegének vastagsága, d_2 a mintavastagság. A (16) egyenletből látszik, hogy a minta abszorpciós együtthatójának és törésmutatójának meghatározásához szükséges a küvetta anyagi paramétereinek ismerete. Lehetőség van arra is, hogy referenciaként az üres küvettán áthaladó nyalábot vesszük, amelynek térerőssége:

$$E_{ref} = E_0 \frac{16 \,\widetilde{n}_0^2 \widetilde{n}_k^2}{\left(\widetilde{n}_k + \widetilde{n}_0\right)^4} \cdot \exp\left[-i\omega \,\widetilde{n}_k \left(d_1 + d_3\right)/c\right]$$
(17)

A referencia jelet az üres tér E_0 jelével összevetve meghatározhatók a küvetta anyagi paraméterei a d_1 és d_3 vastagságok ismeretében. A minta anyagi paramétereinek meghatározásához szükséges átviteli függvény E_{ref} felhasználásával a következő alakú:

$$H = \frac{E_{ki}}{E_{ref}} = \frac{\widetilde{n}_m (\widetilde{n}_k + \widetilde{n}_0)^2}{\widetilde{n}_0 (\widetilde{n}_m + \widetilde{n}_k)^2} \cdot \exp\left[-i\omega \,\widetilde{n}_m d_2 \,/\, c\right]$$
(18)

Látható, hogy a (13) egyenlettel ellentétben a folyékony minták átviteli függvénye tartalmazza a küvetta törésmutatót is, tehát ilyen minták THz-TDS eredményeinek kiértékelésére a TeraMat szoftver nem használható.

Többrétegű struktúrák többszörös reflexiókat figyelembe vevő vizsgálatára Wilk és munkatársai dolgoztak ki egy hatékony algoritmust, amelynek segítségével meghatározhatók az egyes rétegek anyagi paraméterei [115]. A korábbi, többrétegű struktúrák THz-TDS vizsgálatára alkalmas módszerek [116] többsége az átviteli mátrix módszert alkalmazta [117]. Ez a módszer a minták átviteli függvényének egy analitikus megoldását adta az az összes Fabry-Perot reflexió figyelembevételével. Az átviteli függvény így végtelen sok reflexió összegeként előálló sor összegfüggvénye volt. Ez a számítási mód viszont hátrányos volt a THz-TDS módszer szempontjából, amelynek

időablaka véges, így véges számú reflektált impulzust tartalmaz a mért jel. A Wilk és munkatársai által kidolgozott eljárás véges számú reflexiót vesz figyelembe, és elhanyagolja a különböző közegek határán fellépő szórási effektusokat.

Ez a kiértékelési módszer a korábbi, egyrétegű vékony homogén minták anyagi paramétereinek meghatározására használható, algoritmusuk [112] általánosítása többrétegű struktúrák vizsgálatára. Az algoritmus kidolgozása során egy *N* különböző rétegből álló mintát vettek figyelembe, amelyet úgy helyeztek a spektrométerbe, hogy a THz-es nyaláb minta első falára merőlegesen essen be. Úgy tekintették, hogy egy réteg kivételével az összes többi anyagi paraméterei ismertek. Az átviteli függvény levezetésére egy rezonancia fának nevezett diagramot használtak, amely a többrétegű struktúrán keresztülhaladó sugarak lehetséges útvonalait ábrázolja tetszőleges számú Fabry-Perot reflexió esetén.

Ezt az általánosított eljárást különböző két- és háromrétegű struktúrák anyagainak vizsgálatára használták fel. Meghatározták vele Si rétegre vitt kenőanyagok és vékony küvettába töltött oldatok anyagi paramétereit és vastagságát. A kísérleti vizsgálatok eredményei igazolták az algoritmus alkalmazhatóságát anyagi paraméterek meghatározására.

A többrétegű minta struktúrák THz-TDS mérési eredményeinek kiértékelésére a Menlo Systems nemrégiben kifejlesztett egy szoftvert, a többszörös reflexiót is figyelembe vevő TeraLyzer programot. A program próbaverzióját jelenleg teszteljük küvettába töltött folyékony minták THz-TDS módszerrel mért időbeli térerősség adatain, azonban a kiértékelő programban anomáliák léptek fel, amelyek kijavításán a gyártó cég jelenleg dolgozik. A későbbiekben a szoftver segítségével lehetővé válhat a folyékony minták rutinszerű THz-TDS vizsgálata is az Intézetben, ami számos új alkalmazási lehetőséget biztosít.

49

3.3. A vízgőz THz-es abszorpciója

A levegőben található vízgőz a THz-TDS mérések eredményeit jelentősen befolyásolja, a THz-es abszorpciója miatt. A 19. ábra a 30 %-os relatív páratartalmú levegőn és a nitrogén befújásával 9 %-ra csökkentett relatív páratartalmú nitrogén gázon áthaladó THz-es impulzus térerősség-idő függvényét (a) és spektrális térerősség amplitúdó függvényét (b) mutatja. Az időbeli jelekben oszcillációk figyelhetők meg, amelyek 7,5-szeres nagyítása a 19. (a) beillesztett ábráján látható a 20-40 ps időtartományon ábrázolva. Az oszcillációk 30 % páratartalom esetén nagyobbak, ebből arra következtethetünk, hogy az időbeli oszcillációkat a vízgőz abszorpciója és diszperziója okozza [118]. A 19.b ábrán az időbeli jelek Fourier transzformációjával kapott frekvenciafüggő térerősség amplitúdó értékei láthatók. A spektrumokban abszorpciós csúcsok figyelhetők meg 9 % és 30 % páratartalom esetén is, viszont utóbbi esetben a csúcsok nagyobbak, ami arra utal, hogy ezek a vízgőz abszorpciós vonalai. A legjelentősebb vonalak frekvenciái: 0,56; 0,75; 1,1; 1,16; 1,41; 1,68 THz ezek az irodalomban található jellegzetes vízgőz abszorpciós vonal értékekkel egyeznek [118].



19. ábra A 30 % relatív páratartalmú levegőn és 9 % relatív páratartalmú nitrogén gázon áthaladó THz-es impulzus térerősség-idő függvénye (a) és spektrális térerősség amplitúdó függvénye (b). A beillesztett ábrán a THz-es impulzus térerősség-idő függvényének 7,5-szeres nagyítása látható a 20-40 ps időtartományon.

A vízgőz THz-es abszorpciós vonalainak okainak megismeréséhez a vízmolekulák dinamikájának vizsgálata segíthet hozzá [119]. A THz-es tartományon mutatott diszperziós

és abszorpciós tulajdonságait a vízmolekulák rotációs és vibrációs átmenetei okozzák [120]. A vízmolekulák között ható intermolekuláris erők gyengék, így a szabad forgásuk következtében forgási-rezgési struktúrák sora jelenik meg a THz spektrumban [121].

Az abszorpciós csúcsok spektrális elhelyezkedését a vízgőz molekuláinak rezonancia energiaszintjei határozzák meg. A rezonancia frekvenciát a hidrogén ($m_{\rm H}$) és az oxigén relatív atomtömegéből ($m_{\rm O}$) és a kémiai kötés erősségét kifejező k állandó értékéből számíthatjuk ki:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{k \left(2\frac{1}{m_{\rm H}} + \frac{1}{m_{\rm O}} \right)}$$
(19)

Az 1 THz frekvencia után megfigyelhető, sűrűn elhelyezkedő abszorpciós csúcsokat főként a vízmolekulák vibrációs átmenetei okozzák. Ezek a rezgések a hidrogén kötések rezgéseiből erednek, amelyek a terjedés irányára merőlegesek (transzverzális akusztikai fononok).

A hidrogén kötésekből eredő abszorpció hőmérsékletfüggő vonalakat mutat az 1,6-2,5 THz frekvenciatartományon [122]. Az erősebb abszorpciós vonalak a pillanatnyi dipólusmomentum nagyobb változása miatt jelennek meg.

A THz-TDS mérések eredményeit befolyásoló vízgőz abszorpciós hatásának csökkentésére a spektrométer terében található vízmolekulák számának csökkentése szükséges, ez a mintatérbe történő nitrogén befújással hatékonyan megvalósítható. 10 % alatti relatív páratartalom esetén a vízgőz abszorpciójából eredő spektrális csúcsok jelentősen lecsökkennek 7 % alatt pedig a vízgőz abszorpciója a mérések eredményeit érdemben nem befolyásolja.

3.4. A THz-TDS összehasonlítása a FIR FT spektroszkópiai eljárással

A THz-TDS megjelenése előtt a FIR FT spektroszkópia volt a legnépszerűbb spektroszkópiai eljárás a távoli infravörös tartományon. Han és munkatársai egy átfogó összehasonlítást végeztek a THz-TDS és a FIR FT spektroszkópiai módszerek között a sugárzási forrás, a detektor, a jel/zaj arány, a sávszélesség, az alkalmazási lehetőségek és az egyedi sajátosságaik szempontjából [108].

A spektroszkópia sugárforrása különböző a két esetben. A THz-TDS mérésekhez használt források többnyire fotovezető antennák, vagy nemlineáris optikai anyagok, amelyek 0,1 μ W átlagteljesítményű és 1 mW csúcsteljesítményű sugárzást bocsátanak ki. Ezzel szemben a FIR FT forrása egy inkoherens higanylámpa, amely körülbelül 0,1 μ W teljesítménnyel sugároz, ami 4 nagyságrenddel kisebb a THz-TDS csúcsteljesítményénél [108].

A Fourier transzformációs spektroszkópia alapja a mintán áthaladó és a referencia nyaláb kétsugaras interferenciája. A spektrométer sugárforrásából a sugárzást parabolatükörrel kollimálják, majd egy távoli infravörös nyalábosztóval két egyenlő s(f) térerősségű nyalábra osztják. Az egyik ágban a nyaláb a mintára kerül, onnan a termális detektorba, itt a transzmissziós együttható T(f) és a fázistolás $\phi(f)$. A másik ágban a nyaláb egy mozgatható tükrökből álló motorizált késleltető egységről jut a detektorba. A késleltető egységet egyenletes sebességgel mozgatva a késés lineárisan változik, a fázis a két nyaláb Δ úthossz különbségének függvényében $2\pi f \Delta$ értékkel változik. A detektor így a két nyaláb interferenciájából létrejövő sugárzás intenzitását méri:

$$I(\Delta) = 2\int_{0}^{\infty} T(f) s^{2}(f) \exp\left[i(2\pi f \Delta + \phi(f))\right] df$$
(20)

THz-TDS esetén a mintából kilépő nyaláb E_{ki} elektromos térerősségét méri a detektor, amely a beeső nyaláb $E_{be}(f)$ térerősség spektrumából a következőképpen határozható meg:

$$E_{ki}(t) = \int_{0}^{\infty} E_{be}(f) T(f) \exp\left[i\phi(f)\right] \exp\left[i2\pi f t\right] df$$
(21)

ahol T(f), és $\phi(f)$ definíciója ugyanaz, mint a FIR FT spektroszkópia esetén.

A két mérési módszerre jellemző jel/zaj arány különböző (20. ábra). Az elektromos térerősség jel/zaj arány a 10 GHz – 4 THz közötti tartományon a THz-TDS esetén elérheti a 10^4 nagyságrendet is, ami intenzitásban 10^8 értéket jelent, míg FIR FT spektroszkópia esetén ez az érték ~300 [108]. A 20.a ábra az általam használt THz-TDS spektrométer intenzitás jel/zaj arányát mutatja, a legnagyobb érték itt $2 \cdot 10^6$, ezt az értéket 0,6 THz-nél éri el. A 20.b ábrán a THz ABCD és a FIR FT spektrométerek Ho és munkatársai által meghatározott intenzitás jel zaj aránya látható [131]. 2 THz frekvencián mindhárom módszer jel/zaj aránya 100 körüli. A FIR FT módszer jel/zaj aránya 2 THz alatti frekvenciákon drasztikusan lecsökken, ezen a tartományon viszont a THz-TDS módszeré jelentősen megnövekszik. Emiatt a 0,2 – 2 THz frekvenciatartományon a THz-TDS alkalmazása célszerű.



20. ábra A THz-TDS (a) és az infravörös Fourier-transzformációs spektroszkópia (b) jel/zaj arányának összehasonlítása [131]

A THz ABCD a THz-TDS módszerhez képest szélesebb frekvenciákon szolgáltat adatokat, jel/zaj arányának csúcsa 3 THz közelében található, és jel/zaj aránya 5 THz-ig magasabb, minta FIR FT spektroszkópiáé. 5 THz felett viszont a FIR FT spektroszkópia jel/zaj aránya a nagyobb, a FIR FT módszer szélesebb frekvenciatartományon használható.

4. Tudományos eredmények

4.1. A LiNbO₃ THz-es törésmutatójának és abszorpciós együtthatójának meghatározása

Az adalékolatlan és magnéziummal adalékolt kongruens és sztöchiometrikus lítium-niobát abszorpciós együttható és törésmutató spektrumainak meghatározása céljából – a korábbi, FIR FT mérésekkel [10] vizsgált mintákkal egyező anyagi összetételű – LN olvadékokból növesztett kristályokon THz-TDS méréseket végeztem extraordinárius és ordinárius polarizáció esetén is. A minták a Magyar Tudományos Akadémia Wigner Fizikai Kutatóközpontjának Alkalmazott és Nemlineáris Optikai Osztályán készültek, a sztöchiometrikus minták magas hőmérsékletű, kálium-oxidot tartalmazó oldatból kihúzott kristályok, a kongruens kristályok Czochralski-technikával növesztettek voltak. A minták Mg koncentrációi a korábbi kísérletekkel egyezően sLN esetén 0,7; 1,5 és 4,2 mol %, cLN esetén 1,2; 6,1 és 8,4 mol % voltak. A kristályok a mintavastagság bizonytalanságainak elkerülése érdekében precízen csiszoltak, párhuzamos falúak voltak. A mintavastagságok értékét mikrométer csavarral 0,6 mm-nek mértem egy kristály kivételével, a 1,5 mol % Mg koncentrációjú sLN minta 0,5 mm vastag volt 0,01 mm mérési pontossággal. A vastagságmérés hibája a törésmutató és abszorpciós együttható mérési eredményekben is bizonytalanságot okoz. Ennek mértéke a (22) és (23) egyenletek segítségével számítható ki, meghatározva az n(d), $n(d + \Delta d)$, $\alpha(d)$, $\alpha(d + \Delta d)$ értékeket, ahol d a mért mintavastagság, Δd a vastagságmérés hibája. Így a mért törésmutató és az abszorpciós együttható értékek relatív hibája:

$$\delta_n = \frac{|n(d) - n(d + \Delta d)|}{n(d)}$$
(22)

$$\delta_{\alpha} = \frac{|\alpha(d) - \alpha(d + \Delta d)|}{\alpha(d)}$$
(23)





21. ábra A a mért törésmutató és az abszorpciós együttható értékek relatív hibája a frekvencia függvényében adalákolt sLN és cLN kristályok esetén

A törésmutató értékek relatív hiba értékei a 0,25 - 2,5 frekvenciatartományon minden esetben $\delta_n \approx 0,015$ körüliek, az abszorpciós együttható hibái $\delta_a \approx 0,02$ értékűek 0,7 THz frekvencia fölött. Alacsonyabb frekvenciákon δ_a értékek növekedése tapasztalható.

A kristályok optikai tengelyei a minták felületének síkjában voltak. A minták behelyezése úgy történt, hogy a nyaláb felülete a THz-es nyalábra merőleges volt, egyik esetben a THzes sugárzás elektromos tere a kristály optikai tengelyével párhuzamos (extraordinárius polarizáció), másik esetben rá merőleges volt (ordinárius polarizáció).

A méréseket szobahőmérsékleten végeztem a TERA K8 lineáris terahertzes spektrométerrel. A THz-TDS mérés segítségével az abszorpciós együttható és törésmutató spektrumokat a 0,2-2,5 THz frekvenciatartományon határoztam meg ordinárius és extraordinárius polarizáció esetén. A mérés során a THz-es impulzus időbeli alakját t = 62,5 ps szélességű időablakban vettem fel, ami frekvenciatartományban 1/t = 16 GHz feloldást eredményezett.

A korábbi FIR FT [10] és az általam végzett THz-TDS mérések abszorpciós együttható eredményeinek összehasonlítása látható a 22. ábrán, példaként a 0,7 mol % Mg tartalmú sLN mintát választva.



22. ábra A 0,7 mol % Mg koncentrációjú sLN kristály abszorpciós együttható értékei a frekvencia függvényében

Míg a FIR FT abszorpciós együttható adatok monoton növekedést mutatnak a teljes ábrázolt 0-4 THz frekvenciatartományon, a THz-TDS adatokban 2,5 THz frekvencia környékén egy markánsabb oszcilláció, majd a görbe menetének változása figyelhető meg. Ez azonban nem a minta anyagára jellemző sajátosság, hanem a THz-TDS mérési módszer korlátai okozzák. A THz-TDS módszert a spektrométer dinamikus tartománya korlátozza, ami a mért jel $A_{m\acute{e}rt}$ amplitúdójának és a zaj jel A_{zaj} amplitúdójának tízes alapú logaritmusának hússzorosa:

$$DR = 20 \cdot lg \left(\frac{A_{m\acute{e}rt}}{A_{zaj}}\right)$$
(24)

A spektrométer dinamikus tartomány értékének segítségével transzmissziós mérések esetén a következőképpen határozható meg a mérhető maximális abszorpciós együttható [27]:

$$\alpha_{\max} d = 2\ln\left[\mathrm{DR}\frac{4n}{(n+1)^2}\right]$$
(25)

ahol d a mintavastagság n a törésmutató.

Mivel a dinamikus tartomány frekvenciafüggő, az α_{max} mérhető abszorpciós együttható is változik a frekvencia függvényében. Az α_{max} frekvenciafüggését és a mért abszorpciós együttható értékeket mutatja a 23. ábra.



23. ábra A kiszámított mérhető maximális együttható és a 0,7 mol % Mg koncentrációjú sLN kristály mért abszorpciós együttható értékei a frekvencia függvényében

Az α_{max} mérhető maximális abszorpciós együttható értéke a 0,6 THz felett a frekvencia növekedésével csökken, a mért abszorpciós együttható függvény pedig növekszik. A mért abszorpciós együttható érték 2,55 THz frekvenciánál éri el az α_{max} függvény értékét, az efölötti frekvenciák kívül esnek a megbízható frekvenciatartományon, az ezekhez tartozó abszorpciós együttható értékek nem az tényleges abszorpciós együtthatóját adják. A maximális abszorpciós együttható definiálja tehát a mérés megbízható frekvenciatartományát. A megbízható tartomány az a frekvenciatartomány, amelyen a mért $\alpha(v)$ abszorpciós együtthatóra $\alpha(v) < \alpha_{max}(v)$. Ebben az esetben ez a tartomány a ~2,55 THz alatti frekvenciatartomány.

A megbízható frekvenciatartomány maximumának meghatározásához minden adalékolatlan és magnéziummal adalékolt sLN és cLN mintára kiszámítottam az α_{max} maximális abszorpciós együtthatót ordinárius és extraordinárius polarizáció esetén, és a THz-TDS méréssel meghatározott abszorpciós együttható spektrumokról leolvastam azt a frekvenciát, amelyre $\alpha(v) = \alpha_{max}(v)$. Ezek a frekvencia értékek a THz-TDS megbízható frekvenciatartományának felső határai. Értéküket, és a hozzájuk tartozó abszorpciós együttható értékeket a 2. táblázat tartalmazza.

	Ordinárius	polarizáció	Extraordinárius polarizáció		
Minta	Frekvencia	$\alpha = \alpha_{\max}$ (cm ⁻¹)	Frekvencia	$\alpha = \alpha_{\max}$ (cm ⁻¹)	
sLN 0 %	2,225	121,7	2,575	75	
sLN 0,7 %	2,087	108,1	2,55	79,9	
sLN 1,5 %	2,362	129	2,737	97,3	
sLN 4,2 %	2,187	120,3	2,412	96	
cLN 0 %	1,725	108,7	2,225	115	
cLN 1,2 %	1,725	99,3	2,275	115,8	
cLN 6,1 %	1,987	105,1	2,562	112,7	
cLN 8,4 %	1,975	106,1	2,425	110,5	

2. táblázat Az adalékolatlan és magnéziummal adalékolt sLN és cLN minták megbízható frekvenciatartományának felső határai és a hozzájuk tartozó $\alpha = \alpha \max$ abszorpciós együttható értékek ordinárius és extraordinárius polarizáció esetén

Megfigyelhető, hogy ordinárius polarizáció esetén a mért abszorpciós együttható spektrumok alacsonyabb frekvencián érik el az α_{max} értéket, mint extraordinárius polarizáció esetén, így utóbbi esetben a megbízható frekvenciatartomány nagyobb. A vizsgált minták közül csak néhány olyan van, amelyiknél a mérés megbízható

frekvenciatartománya 2,5 THz feletti értékeket is fed, a legtöbb vizsgált minta mérési eredményei a 0,25-2 THz frekvenciatartományon tekinthető megbízhatónak (2. táblázat). Ezért az összes vizsgált minta törésmutatóját és abszorpciós együtthatóját egységesen a 0,25-2,5 THz frekvenciatartományon ábrázoltam mind ordinárius, mind extraordinárius polarizáció esetén (27. ábra).

A 22. ábrán megfigyelhető a THz-TDS abszorpciós együttható spektrum alacsony frekvencián (1,6 THz alatt) mért értékeinek periodikus oszcillációja. Az oszcilláció periódusa ~0,26 THz. Az oszcilláció oka vélhetően az, hogy a spektrométer THz-es forrásának polarizációja nem tökéletesen lineáris, hanem enyhén elliptikus. Mindemellett az ellipszis nagytengelye nem tökéletesen párhuzamos a polarizáció érzékeny detektorral. E tények kettősen törő anyagoknál az abszorpció és törésmutató spektrumokban lebegés-szerű jelenséget (a továbbiakban egyszerűen csak lebegést) eredményez még akkor is, ha a legtökéletesebb beállításra törekszünk [123, 124]. A lebegés magyarázatát a 24. ábra görbéi is demonstrálják, melyek példaként a 0,7 mol% Mg tartalmú sLN minta esetén kerültek felvételre. Mind az ordináriusnak (folytonos) mind az extraordináriusnak (szaggatott) beállítani kívánt polarizáció esetén is óhatatlanul megjelent egy kis amplitúdójú jel a főimpulzuson kívül, még a legtökéletesebbnek talált kristályorientáció esetén is. Kvázi-ordinárius polarizáció esetén ez a mellékimpulzus időben a főimpulzus előtt, extraordinárius esetén pedig az mögött jelenik meg, ami tökéletes összhangban van a törésmutató viszonyokkal (27. ábra).



24. ábra A 0,7 mol % Mg adalékolású sLN kristályon áthaladó, a detektorban jutó THz-es impulzusok térerősség-idő függvénye a kristály optikai tengelyének függőleges és vízszintes beállítása esetén

A szilárdabb meggyőződés érdekében a kristályt a nyaláb, mint tengely körül forgattam a kvázi-ordinárius beállításból kiindulva. Megfigyeltem, hogy a spektrumban megfigyelhető lebegés amplitúdója növekszik mindaddig, amíg az elforgatás szöge a 45°-ot el nem éri. A 25. ábra példaként a 0,7 mol % Mg adalékolású sLN kristály abszorpciós együttható értékeit mutatja a kristály három különböző beállítása esetén.

Első esetben a kristály optikai tengelye függőleges, így a THz-es nyaláb elektromos térerőssége közel merőleges a kristály optikai tengelyére, azonban a fent említettek miatt extraordinárius összetevő is jut a detektorba, így az ordinárius abszorpciós együttható értékek körül létrejön a lebegés.

Ha a kristály optikai tengelye vízszintes, akkor az extraordinárius mellett ordinárius komponens jelenik meg, ekkor az extraordinárius abszorpciós együttható értékek körül jelenik meg az oszcilláció.

A vízszintessel 45°-os szöget bezáró optikai tengely esetén a mért THz-es térerősségben az ordinárius és az extraordinárius komponens hozzájárulása azonos mértékben van jelen, ezért az oszcilláció amplitúdója ez esetben maximális.



25. ábra A 0,7 mol % Mg adalékolású sLN kristály abszorpciós együttható értékei függőleges (folytonos vonal), a vízszintessel 45°-os szöget bezáró (pontozott vonal) és vízszintes (szaggatott vonal) kristály optikai tengely esetén

A polarizáció pontatlanságának korrekcióba vételére számításokat végeztünk. A forrás polarizációjának a THz-es nyaláb polarizációjával bezárt szögét 45°-nak tekintve számított abszorpciós együtthatót mutatja a 26. ábra összehasonlítva a 0,7 mol % Mg adalékolású sLN kristály vízszintes optikai tengely esetén mért abszorpciós együttható eredményével. A két görbe hasonló karakterisztikát mutat, azonban a számításokkal a mért abszorpciós együttható értékeket nem sikerült teljes mértékben reprodukálni, ezért a legebés okainak vizsgálata még folyamatban van.



26. ábra A 0,7 mol % Mg adalékolású sLN kristály abszorpciós együttható értékei vízszintes (szaggatott vonal) kristály optikai tengely esetén és a forrás polarizációjának a THz-es nyaláb polarizációjával bezárt szögét 45°-nak tekintve számított abszorpciós együttható (folytonos vonal)

A 22. ábrán látható spektrumban 1,1 és 1,7 THz környékén fellépő, kisebb periódusú oszcillációk a mérés során a levegőben jelenlévő vízgőz abszorpciójának hatása miatt léptek fel [118]. Mivel ezek az oszcillációk nem az anyag tulajdonságaiból erednek, a 27. és 28. ábrán bemutatott spektrumokból eltávolítottam ezeket.

A THz-TDS vizsgálatokban mérési hibát okozhat, ha a minta felülete nem pontosan merőleges a THz-es nyaláb terjedéséi irányára, mivel a beesés szöge befolyásolja a Fresnel-formulával számítható reflexiót és transzmissziót, valamint ez esetben a nyaláb optikai úthossza is más lesz a kristályban. Ezt a hibát a minta behelyezése során igyekeztem elkerülni, a merőlegestől való eltérés szöge 2-nál kisebb. A mintavastagság mérésének már említett hibáján kívül a spektrométer lézerforrásának bizonytalansága is okozhat hibát hosszabb mérés sorozat esetén, amelyet a referencia mérés többszöri ismétlésével küszöböltem ki. Az általam THz-TDS módszerrel meghatározott törésmutató értékek relatív mérési hibája 0,5 % alatti, az abszorpciós együttható értékek hibája 3 cm⁻¹ alatti, eltekintve a mintavastagság mérésének korábban említett hibájából eredő azonos nagyságrendű hibától. Tehát az általam meghatározott törésmutató és abszorpciós együttható spektrumok a FIR FT módszerrel kapott eredményeknél pontosabbak a 0,25 - 2 THz frekvenciatartományon.

A 22. ábrán látható FIR FT és THz-TDS grafikon közti eltérés 18 cm⁻¹ mértékű THz-TDS mérés szempontjából megbízható frekvenciatartományon, ez az eltérés közel azonos a FIR FT mérések kapcsán említett 20 cm⁻¹ bizonytalansággal [10]. A FIR FT módszerrel meghatározott eredményeket (pontozott vonal) 18 cm⁻¹ értékkel csökkentve a THz-TDS mérési eredményeimhez (folytonos vonal) jól illeszkedő függvényt kapunk (szaggatott vonal). Ez az illeszkedés a többi minta esetén is fennáll az adott anyag esetén megbízható THz-TDS mérési tartományon, emiatt a mérési eredményeim elfogadható pontosításai a [10] hivatkozásban extraordinárius polarizációval mért értékeknek a 0,2-2,5 THz

frekvenciatartományon. Ennél szélesebb tartományon pedig a FIR FT méréssel meghatározott értékek THz-TDS mérési eredményekhez illesztett grafikonjából olvashatunk le az eredeti FIR FT mérés eredményeinél pontosabb értékeket.

A 27. ábra az adalékolatlan és Mg-mal adalékolt sLN kristályok, a 28. ábra az adalékolatlan és magnéziummal adalékolt cLN kristályok szobahőmérsékleten THz-TDS méréssel meghatározott törésmutatóit és abszorpciós együtthatóit mutatja ordinárius és extraordinárius polarizáció esetén. A megbízható frekvenciatartománybeli értékek az ábrákon vastagabb vonallal jelöltek a tartományon kívül eső frekvenciákhoz tartozó értékekhez képest.



27. ábra Adalékolatlan és Mg-mal adalékolt (0,7; 1,5 és 4,2 mol % Mg koncentrációval) sLN kristályok ordinárius (a,c) és extraordinárius (b,d) törésmutatói (a,b) és abszorpciós együtthatói (c,d) 300 K hőmérsékleten a frekvencia függvényében

Az adalékolatlan és Mg-mal adalékolt sLN kristályok törésmutató és abszorpciós együttható értékei is monoton növekednek a frekvencia függvényében 0,25-2 THz frekvenciatartományban.

Míg az ordinárius törésmutató értékek $n_o \approx 6.8$ körüliek, az extraordinárius törésmutató értékek közelítő értéke $n_e \approx 5$. Ez igazolja a korábbi mérési tapasztalatokból [41] levont következtetést, hogy a LN negatív kettőstöréssel rendelkező anyag, azaz a törésmutató értékek ordinárius polarizáció esetén nagyobbak, mint extraordinárius polarizáció esetén. A mérési eredményeim azt mutatják, hogy az sLN negatív kettőstörését a Mg adalékolás nem változtatja meg, az adalékolt minták esetén is nagyobb marad az ordinárius törésmutató, mint az extra ordinárius, bár az adalékolás során két különböző polarizáció esetén mért értékek közelednek egymáshoz (27.a,b ábra). Ordinárius polarizáció esetén a diszperzió nagyobb mértékű, azaz ugyanabban a frekvenciatartományban a törésmutató változása nagyobb.

Az sLN kristályok ordinárius törésmutató értékei a hibahatáron belüli mértékben változnak a Mg koncentráció változtatásával (27.a ábra). Extraordinárius polarizáció esetén viszont a fotorefrakciós küszöbhöz legközelebbi adalékolású három sLN mintához (0; 0,7 és 1,5 mol % Mg koncentráció) tartozó törésmutató értékek közel egyenlők, a küszöbtől távolabbi Mg koncentrációval rendelkező minta (4,2 mol %) törésmutatója lényegesen nagyobb (27.b ábra).

A sztöchiometrikus LN minták abszorpciós együttható értékei ordinárius polarizáció esetén (27.c ábra) gyakorlatilag függetlenek a Mg koncentrációtól, extraordinárius polarizáció esetén (27.d ábra) a legalacsonyabb abszorpciós együtthatójú a 0,7 mol % Mg tartalmú minta, amelynek Mg koncentrációja az adalékolás küszöbkoncentrációjához legközelebbi. A Mg koncentrációnak a küszöbkoncentrációtól való távolságának függvényében az

abszorpciós együttható monoton növekszik. A küszöbkoncentrációhoz közeli Mg adalékolású minták (0 és 0,7 mol % Mg koncentráció) abszorpciós együtthatói közelítőleg megegyeznek.

Az abszorpciós együttható értékek 0-ról 100 cm⁻¹ körüli értékre növekednek a megbízható frekvenciatartományban, és a törésmutató értékekhez hasonlóan ordinárius polarizáció esetében nagyobbak. A nagyobb abszorpciós együttható értékek miatt az ordinárius polarizáció esetén a megbízható frekvenciatartomány kisebb, mivel a növekvő abszorpciós együttható függvény már alacsonyabb frekvenciákon is eléri a (25) egyenlet alapján kiszámítható α_{max} értéket.



28. ábra Adalékolatlan és Mg-mal adalékolt (1,2; 6,1 és 8,4 mol % Mg koncentrációval) cLN kristályok ordinárius (a,c) és extraordinárius (b,d) törésmutatói (a,b) és abszorpciós együtthatói (c,d) 300 K hőmérsékleten a frekvencia függvényében

A sztöchiometrikus LN kristályokhoz (27. ábra) hasonlóan az adalékolatlan és Mg-mal adalékolt cLN kristályok abszorpciós együttható és törésmutató értékei is monoton

növekednek a frekvencia függvényében a 0,25 - 2 THz frekvenciatartományon (28. ábra). Ezen a tartományon a LN kristályok dielektromos állandóját a legalacsonyabb rendű fonon-polariton rezonancia határozza meg. Ennek rezonanciafrekvenciája 7,68; szélessége 0,78 THz [127].

A sztöchiometrikus lítium-niobáthoz hasonlóan a cLN kettőstörése is negatív, és a Mg adalékolás nem változtatja meg a cLN negatív kettőstörését. A törésmutatók ordinárius polarizáció esetén $n_o \approx 6,7$; extraordinárius polarizáció esetén $n_e \approx 5,1$ értékűek (28.a,b ábra).

A Mg adalékolással cLN mért törésmutató értékei csökkennek a Mg adalékolás küszöbkoncentrációjáig a sztöchiometrikus lítium-niobáttal ellentétben, a mind ordinárius mind extraordinárius polarizáció esetén (28.a,b ábra). A küszöbkoncentrációhoz legközelebbi Mg tartalmú cLN minta a 6,1 mol % Mg adalékolású.

Ordinárius polarizáció esetén a küszöbhöz közeli Mg koncentrációkhoz (6,1 és 8,4 mol %) tartozó törésmutató értékek jelentősen alacsonyabbak, mint a küszöbtől távolabbi Mg koncentrációkhoz (0 és 1,2 mol %) tartozók (28.a ábra). A fotorefrakciós küszöbhöz legközelebbi, 6,1 mol % Mg tartalmú kompozíció extraordinárius törésmutatója a legkisebb, a Mg koncentráció küszöbtől távolodásával az extraordinárius törésmutató növekszik (28.b ábra).

Az általam vizsgált adalékolatlan és magnéziummal adalékolt sztöchiometrikus és kongruens LN minták 0,8 és 1,6 THz frekvenciákon mért törésmutató és abszorpciós együttható értékeit a 3. táblázat mutatja ordinárius és extraordinárius polarizáció esetén is. A kongruens LN minták abszorpciós együttható értékei 0-ról 100 cm⁻¹ körüli értékre növekednek a megbízható frekvenciatartományban, és a sztöchiometrikus LN minták abszorpciós együttható értékei a sztöchiometrikus LN minták

	Ordinárius polarizáció				Extraordinárius polarizáció			
	Törésmutató		Abszorpciós együttható (cm ⁻¹)		Törésmutató		Abszorpciós együttható (cm ⁻¹)	
Minta	0,8 THz	1,6 THz	0,8 THz	1,6 THz	0,8 THz	1,6 THz	0,8 THz	1,6 THz
sLN 0 %	6,6	6,8	18	53	4,91	4,98	13	27
sLN 0,7 %	6,61	6,82	19	54	4,92	4,99	13	28
sLN 1,5 %	6,56	6,77	21	58	4,9	4,96	15	30
sLN 4,2 %	6,54	6,74	18	56	5,03	5,12	15	36
cLN 0 %	6,71	6,97	22	87	5,13	5,22	16	42
cLN 1,2 %	6,69	6,94	21	81	5,11	5,21	15	39
cLN 6,1 %	6,56	6,76	19	56	5	5,08	13	32
cLN 8,4 %	6,54	6,75	20	65	5,04	5,12	14	39

3. táblázat A cLN és sLN minták abszorpciós együttható és törésmutató értékei 0,8 THz és 1,6 THz frekvenciák esetén.

Az abszorpciós együttható értékei a fotorefrakciós küszöbhöz közeli, 6,1 mol % Mg koncentráció esetén a legkisebbek, a Mg koncentráció fotorefrakciós küszöbtől való távolságának függvényében az abszorpciós együttható értékek növekednek mind ordinárius mind extraordinárius polarizáció esetén (28.c,d ábra).

A cLN és sLN minták közül is tehát a küszöbkoncentrációhoz legközelebbi Mg adalékolású kristály abszorpciós együttható értékei a legkisebbek mind ordinárius mind extraordinárius polarizáció esetén. Ennek egy lehetséges magyarázata, hogy a Nb antisite ionokat az adalékolás során a Mg^{2+} ionok helyettesítik – csökkentve ezáltal a kristály rácshibáit – egészen a Mg adalékolás küszöbkoncentrációjáig. A küszöbkoncentrációt elérve viszont a Mg ionok többlettöltésük miatt a további adalékolás során már újabb rácshibákat okoznak, erősítve ezzel a kristály alkalmazások szempontjából káros tulajdonságait, például az abszorpciót és a fotorefrakciót. A LN széles tartományban jelentkező abszorpciójáért a Nb₂-O₆ oktaéder deformációs rezgései felelősek [129].

A fenti vizsgálatok eredményei alapján a magnéziummal adalékolt LN kristályok közül a THz-es alkalmazások szempontjából a küszöbhöz közeli Mg koncentrációjú kristályok, vagyis a 0,7 mol % Mg tartalmú sLN és 6,1 mol % Mg tartalmú cLN kristályok a

legelőnyösebbek alacsony THz-es abszorpciójuk miatt. A mérési eredményeim azt mutatták, hogy a magnéziummal adalékolt sLN minták kisebb abszorpciós együtthatóval rendelkeznek, mint az adalékolt cLN kristályok, tehát a legcélszerűbb a sztöchiometrikus 0,7 mol % Mg koncentrációjú LN alkalmazása a terahertzes impulzusok előállítására.

4.2. Az α-TeO₂ THz-es törésmutatójának és abszorpciós együtthatójának meghatározása

4.2.1. A minták és a kiértékelési módszer

A tellúr-dioxid kristályformái közül a leggyakrabban előforduló, és a THz-es alkalmazásokban is legígéretesebb paratellurit (α -TeO₂) kristály terahertzes anyagi paramétereinek meghatározására irányuló vizsgálatokat folytattam THz-TDS módszerrel. Az anyag kettőstörése miatt a vizsgálatokat kétféle módon végeztem, egyik esetben a mérések során a kristályon áthaladó THz-es nyaláb elektromos tere a kristály [001] optikai tengelyére merőleges, az [1 T0] tengellyel párhuzamos volt (ordinárius polarizáció), másik esetben az elektromos tér a kristály optikai tengelyével volt párhuzamos (extraordinárius polarizáció).

A vizsgált három *a*-TeO₂ minta Magyar Tudományos Akadémia Wigner Fizikai Kutatóközpontjának Alkalmazott és Nemlineáris Optikai Osztályán készült Czochralski kristálynövesztési eljárással. A minták azonos, $7 \times 8 \times 0.48 \text{ mm}^3$ méretűek voltak, viszont orientációjuk eltért, az 1. kristály $7 \times 8 \text{ mm}^2$ -es lapjának síkja a (001) sík, a másodiké a (110) sík volt, a harmadiké az optikai tengellyel $\theta = 45^{\circ}$ szöget bezáró sík volt. A THz-es nyaláb mindhárom esetben a $7 \times 8 \text{ mm}^2$ -es lapra merőlegesen haladt át az anyagon a mérések során. Így az 1. minta esetén a THz-es nyaláb elektromos tere merőleges volt a kristály optikai tengelyére, ennél a mintánál kizárólag ordinárius polarizációjú méréseket végezhettem. A 2. minta esetén mindkét polarizáció mellett végezhetők voltak THz-TDS mérések, attól függően, hogy a THz-es nyaláb elektromos tere az [110] vagy a [001] tengellyel volt párhuzamos. A 3. minta esetén a kristály lapjának 7 mm-es oldala a [001] optikai tengelyre merőleges volt, a 8 mm-es oldala az optikai tengellyel $\theta = 45^{\circ}$ szöget

zárt be, így ennél a mintánál az n_o ordinárius törésmutató és az $n_{eo}(\theta)$ extraordinárius törésmutató meghatározására volt lehetőség.

A mintákon áthaladó THz-es nyaláb lineáris polarizációját a THz-es emitter és a minta közé helyezett wire grid THz-es polarizátorral biztosítottam, melyre a korábban említett okok miatt volt szükség. A minták 480 μ m-es vastagságát mikrométercsavarral mértem meg, amelynek hibája ± 10 μ m.

A mérések során a mintán áthaladó és a minta nélküli téren áthaladó THz-es impulzusok térerősség-idő függvényét rögzítettem. A vízgőz jelenlétéből származó abszorpciós veszteségeket a spektrométer belsejébe történő nitrogén befújással csökkentettem, a relatív páratartalom a mérés időtartama alatt mindvégig 7 % alatt volt.

A 29. ábra a (001) α -TeO₂ kristálymetszeten áthaladó és a minta nélküli téren áthaladó THz-es impulzusok térerősség-idő függvényét mutatja. Az ábrán láthatók Fabry-Peroteffektusból eredő, ~20 pikoszekundumonként megjelenő reflektált impulzusok. A 62,5 ps szélességű időablakba 2 reflektált impulzus került be. A kiértékelésre használt TeraMat szoftverrel a minta falán történő többszörös reflexiót olyan beállítással tudtam kezelni, hogy a mért adatokat a 0-35 ps időtartományon vegye figyelembe, onnantól kezdve az adatokat nullákkal helyettesítse (zero padding) [128], így kihagyva az időablakból a reflektált impulzusokat, és megőrizve a frekvenciatartománybeli 16 GHz feloldást.

A minta törésmutató és abszorpciós együttható spektrumainak pontosabb meghatározását teszi lehetővé a mintán áthaladó impulzus frekvenciatérbeli optimalizációs (FO) eljárással történő visszaépítése a Fabry-Perot reflexiók figyelembe vételével [112, 113]. Ezért a csoportunk egy FO módszert alkalmazó program elkészítésébe kezdett. Az elve a Pupeza és munkatársai által kifejlesztett vékony egyrétegű homogén minták anyagi paramétereinek kinyerésére alkalmas algoritmuséval egyező. A mért jel reflexiók figyelembevételével

történő frekvenciatérbeli visszaépítésén alapul, az optimalizáció a Nelder-Mead algoritmussal történik [130]. A módszer előnye, hogy az adatfeldolgozás során a mérés időablakát nem kell csökkenteni, és a spektrális feloldás megőrzéséhez nem szükséges nullákkal kiegészíteni az időbeli adatsort, hanem a minta anyagáról információkat hordozó eredeti mért jelet használjuk fel. Ezenkívül alkalmas vékony minták anyagi paramétereinek meghatározásához, ahol a mintán áthaladó impulzust időben fedik a reflektált impulzusok.

A visszaépített elektromos tér $E_{visszaépített}(v)$ frekvenciafüggését a következő egyenlet határozza meg:

$$E_{visszaépített}(v) = E_{ref}(v) P(\tilde{n}_0, -d) T_{01} P_1(\tilde{n}_1, d) T_{10} \sum_{i=0}^m \left(R_{10}^2 P_1(\tilde{n}_1, d)^2 \right)^i$$
(26)

ahol $E_{ref}(v)$ a referencia impulzus elektromos térerőssége, a *P*, *T* és *R* értékek a (9)-(11) egyenletekkel meghatározható terjedési, transzmissziós és reflexiós együtthatók [109]. Az algoritmus a térben változó mozgó átlag szűrés módszerét alkalmazza, amely a zaj és a statisztikai hibák csökkentésével javítja az eredményeket [112].

A visszaépítéshez egy kezdeti értéket kell megadnunk az $\tilde{n}(\nu)$ komplex törésmutatóra, ennek valós része a (14), képzetes része a (15) egyenlet segítségével határozható meg.

A program fejlesztése, tesztelése jelenleg is zajlik. A következőkben bemutatott, általam az α -TeO₂ kristály törésmutató és abszorpciós együttható spektrumainak meghatározására használt, FO módszert alkalmazó programot Kiss Krisztián végzős fizikus MSc hallgató készítette el C# programozási nyelven.

A 29. ábrán látható, hogy az FO eljárással visszaépített spektrumot inverz Fourier transzformálva kapott térerősség-idő függvény jól illeszkedik az időbeli jelhez. Az FO eljárással kapott eredményeket az ordinárius polarizáció esetén mért adatokon mutatom be.


29. ábra Az α -TeO₂ (001) metszetén áthaladó, a minta nélküli téren áthaladó THz-es impulzusok térerősség-idő függvénye és a frekvenciatérbeli optimalizációval visszaépített térerősség-idő függvény

A mérési eredményeket bemutató, elemző 4.2.2 fejezetben szereplő abszorpciós együttható és törésmutató spektrumok a TeraMat szofverrel készültek a 3. fejezetben leírt módon. Annak érdekében, hogy meggyőződjek arról, hogy a reflektált jelektől mentesített e(t) függvények TeraMat szoftverrel való kiértékelése hiteles eredményhez vezet, megvizsgáltam az ilyen módon kapott eredmények FO eljárással meghatározott spektrumokkal való összhangját.

A TeraMat szoftverrel és az FO eljárással meghatározott törésmutató és abszorpciós együttható spektrumokat a 30. ábra mutatja. A két módszerrel kapott görbék átfednek. Ez azt mutatja, hogy a TeraMat szoftver megbízható eredményeket ad olyan esetekben, ahol a mintavastagság elegendően nagy ahhoz, hogy a minta időbeli jele elkülönüljön a reflektált impulzusokétól. Viszont az FO módszerrel meghatározott spektrumokban oszcillációk jelentek meg, melyek Fabry-Perot eredete közvetlenül is magyarázható a mintavastagság, a törésmutató és az az oszcillációk periódusa közti összhanggal. Az érdekesség kedvéért egy közvetett úton is igazolom a Fabry-Perot eredetet, amelyhez első lépés az elméleti görbével való illesztés.



30. ábra A TeraMat szoftverrel (szaggatott vonal) és az FO módszerrel (folytonos vonal) számított törésmutató (a) és abszorpciós együttható (b) spektrumok.

A paratellurit komplex dielektromos állandója a terahertzes tartományon a fonon-polariton rezonanciákból határozható meg. Az $\tilde{\varepsilon}(v)$ dielektromos állandó $\varepsilon_1(v)$ valós és $\varepsilon_2(v)$ képzetes részét a *N* db Lorentz oszcillátor kompozíciójaként közelítve az (7) és (8) egyenletekkel, ordinárius polarizáció esetén N = 8, $\varepsilon(\infty) = 5,25$, extraordinárius polarizáció esetén N = 4, $\varepsilon(\infty) = 5,38$ az 1,2 - 21 THz tartományra vonatkozóan [43]. A dielektromos állandó $\tilde{\varepsilon}(v)$ értékéből a törésmutató az $n(v) = \operatorname{Re}[\sqrt{\tilde{\varepsilon}(v)}]$, az abszorpciós együttható az

 $\alpha(v) = \frac{4\pi v}{c} \operatorname{Im}\left[\sqrt{\varepsilon(v)}\right]$ összefüggéssel számítható, ahol *c* a vákuumbeli fénysebesség. Az így kiszámított ordinárius törésmutató függvény a 31. ábrán folytonos vonallal jelölt, az általam THz-TDS módszerrel mért adatokból TeraMat szoftverrel meghatározott értékek pontozott vonallal jelöltek. A Lorentz-illesztés pontosan illeszkedik a mért értékekhez.

A 30. ábrán megfigyelhető Fabry-Perot oszcillációk periódusának vizsgálata lehetővé teszi a vizsgált minta csoporttörésmutatójának meghatározását [10]. Két szomszédos csúcs maximuma közti Δv frekvenciakülönbségből a *d* mintavastagság ismeretében az n_g

csoporttörésmutatót az $n_g(v) = \frac{c}{2d\Delta v}$ összefüggés segítségével számítottam ki, ahol v a Δv frekvenciakülönbséggel rendelkező két szomszédos csúcs maximumához tartozó

frekvenciák számtani közepe. Ilyen módon 1; 1,5 és 2 THz frekvenciákhoz tartozó csoporttörésmutató értéket számítottam ki, ezek a 31. ábrán háromszögekkel jelöltek.

A csoporttörésmutató ezen kívül másképpen is kiszámítható, a Lorentz-modellel illesztett n(v) fázistörésmutató függvény segítségével, a $n_g(v) = n(v) + v \frac{dn}{dv}$ Rayleigh-egyenlettel.

Ezt a függvényt a 31. ábrán szaggatott vonallal jelöltem.



31. ábra A THz-TDS módszerrel mért adatokból TeraMat szoftverrel meghatározott törésmutató spektrum (pontozott vonal), a Lorentz-modellel illesztett törésmutató függvény (folytonos vonal), az illesztett függvényből meghatározott csoporttörésmutató függvény (szaggatott vonal), a Fabry-Perot oszcillációk periódusából meghatározott csoporttörésmutató értékek (háromszögek) és a minta jelének időbeli késéséből számított csoporttörésmutató (kör)

A THz-TDS módszerrel mért időbeli jelből Fourier transzformációval meghatározható térerősség amplitúdó spektrum $v_0 = 0,6$ THz frekvencián található maximumához tartozó csoporttörésmutató a mintán áthaladó impulzus időbeli jelének a referencia jelhez képesti Δt időbeli késéséből is megbecsülhető (29. ábra). Az értéke a 31. ábrán körrel jelölt,

$$n_g(v_0) = \frac{c\Delta t}{d} + 1 = 4,76$$
. A négy diszkrét pont és a szaggatott görbe jó illeszkedése is

igazolja a feltételezést.

Az FO eljárás lehetőséget biztosít a mintavastagság pontos meghatározására is, amire akkor van különösen nagy szükség, amikor a mintavastagság egyéb módszerrel nem mérhető, vagy nem definiált (pl. porózus anyagok, pasztillák). A 32. ábrán bemutatom, hogy ahhoz, hogy a visszaépített $E_{visszaépített}(v)$ spektrum minél pontosabban közelítse a mért spektrumot milyen törésmutató spektrum adódik különböző feltételezett mintavastagságok esetén.



32. ábra Az FO eljárással számított törésmutató értékek különböző d mintavastagság esetén

A Fabry-Perot oszcillációk amplitúdója különböző az egyes spektrumok esetén. A mikrométercsavarral is mért 480 µm vastagsághoz közeledve az oszcillációk amplitúdója csökken. A legalacsonyabb a minta tényleges vastagságánál. A FO eljárást alkalmazó program továbbfejleszthető úgy, hogy ne kelljen előre megadni a megmért mintavastagságot, hanem a Fabry-Perot rezgésekből egy mintavastagságra történő optimalizáció segítségével adja ki, ennek beépítése a programba folyamatban van. A numerikus mintavastagság meghatározás előnye a mikrométercsavarral történő méréssel szemben, hogy а mérési hibák mérsékelhetők, a mintavastagság pontosabb meghatározására van lehetőség. Mindehhez a szoftver továbbfejlesztése, finomítása szükséges, ami nem képezi jelen értekezés tárgyát.

A fázis- és csoporttörésmutatók részletes elemzésével az általam vizsgált esetekben összhangot találtam a TeraMat és az FO módszer között. Mivel az FO módszer fent említett előnyeire jelen esetben nincs szükség; a megbízhatónak talált, egyszerűbben használható TeraMat programot használtam a mérések kiértékelése során.

4.2.2. A kiértékelés eredményei

A TeraMat szoftverrel a három különböző minta esetén három különböző törésmutató spektrumot kaptam (33. ábra). Az n_o ordinárius törésmutató értékeket az 1. mintán mértem, ebben az esetben a THz-es nyaláb az optikai tengely mentén haladt, ezért a kristályt a nyaláb terjedési iránya körül bármilyen szöggel elforgatva az ordinárius törésmutató volt mérhető. Amint a 34. ábrán is látható, a várakozásnak megfelelően a törésmutató értékeket (θ = 45°) a 3. mintán mértem.



33. ábra A TeraMat szoftverrel meghatározott n_o , n_{eo} és $n_{eo}(45^\circ)$ értékek a frekvencia függvényében



34. ábra Az 1. minta esetén mérhető ordinárius törésmutatók a minta optikai tengely körüli három különböző szögű elfordítása esetén

Az $n_{eo}(\theta)$, az n_o és az n_{eo} értékek ismeretében a következőképpen számítható ki:

$$\frac{1}{n_{eo}^2(\theta)} = \frac{\cos^2\theta}{n_o^2} + \frac{\sin^2\theta}{n_{eo}^2}$$
(27)

A θ helyébe 45°-ot helyettesítve meghatározott, a 34. ábrán folytonos vonallal jelölt $n_{eo}(\theta)$ értékek jó közelítéssel egyeznek a mért értékekkel. Alkalmazások szempontjából az α -TeO₂ optikai tengellyel párhuzamos (extraordinárius polarizáció) és arra merőleges elektromos térerősségű (ordinárius polarizáció) THz-es nyalábokra vonatkozó törésmutatója és abszorpciós együtthatója lényeges, ezért a továbbiakban az 1. és 2. minta mérési eredményeit ismertetem.

Mindkét polarizáció esetén három mérésből meghatározott spektrum átlagát vettem, az így kapott abszorpciós együttható és törésmutató adatokat mutatják a 35. ábra pontozott vonallal jelölt görbéi a mérések hibasávjaival együtt. A törésmutató és az abszorpciós együttható értékek is monoton növekedést mutatnak a frekvencia függvényében mind ordinárius mind extraordinárius polarizáció esetén a 0,5 - 2 THz frekvenciatartományon.



35. ábra Az α -TeO₂ kristály törésmutató és abszorpciós együttható spektrumai ordinárius (a,b) és extraordinárius polarizáció (c,d) esetén. Pontozott vonal jelöli a saját THz-TDS mérési eredményeimet, négyzetek jelölik a Sotome és munkatársai által THz-TDS módszerrel mért eredményeket.

Az ordinárius törésmutató értékek ~4,7, az extraordinárius törésmutató értékek ~5,5 körüliek, az α -TeO₂ a 0,25 - 2 THz frekvenciatartományon is a látható tartományon tapasztalt pozitív kettőstörést mutatja [92]. Azonban a THz-es tartományon mért törésmutató értékek a látható tartományon (0,589 µm hullámhosszú sugárzásra) mért n_o = 2,274, n_e = 2,43 értékeknél [91] jóval nagyobbak. A 35. (a) és (c) ábra értékeit összehasonlítva látható, hogy extraordinárius polarizáció esetén a diszperzió hétszer akkora, mint ordinárius polarizáció esetén. Az abszorpciós együttható ordinárius polarizáció esetén kisebb, 2 THz frekvencián nem éri el a 60 cm⁻¹ értéket, míg extraordinárius polarizáció esetén 2 THz frekvencián az abszorpciós együttható ~150 cm⁻¹ értékű. Ebből következően a THz-es alkalmazásokban előnyösebb a kristály optikai tengelyére merőleges elektromos terű lézernyalábbal megvilágítani az α -TeO₂ kristályt.

Nemrégiben Sotome és munkatársai is végeztek THz-TDS méréseket paratellurit kristályon [43]. Ők a FIR FT reflexiós spektroszkópiával kapott adataikkal együtt, szélesebb frekvenciatartományon ábrázolták a THz-TDS módszerrel kapott értékeiket, így ez utóbbiakat meglehetősen nehéz precízen leolvasni, ami többek között a cikk egyik hiányossága. A 35. ábrán négyzetekkel jelölt néhány leolvasott törésmutató és abszorpciós együttható érték viszont jó egyezést mutat az általam mért értékekkel mindkét polarizáció esetén.

Sotome és munkatársai az általuk FIR FT spektroszkópiával meghatározott reflektancia értékekre az 1,2 - 21 THz frekvenciatartományon függvényeket illesztettek, a komplex dielektromos állandót *N* db Lorentz-oszcillátor kompozíciójaként előállítva (36. ábra). Az ordinárius sugár esetén aktív nyolc *E* és az extraordinárius sugár esetén aktív négy A_2 fonon módus infravörös reflexiós spektroszkópiával kimért központi frekvenciáin meghatározták az oszcillátorok erősségeit és csillapítási tényezőit, és a komplex dielektromos állandó $\varepsilon_1(\omega)$ valós és $\varepsilon_2(\omega)$ képzetes részét a (7) és (8) egyenletekkel számították ki. Az $\varepsilon(\infty)$ állandó értéke $\varepsilon(\infty) = 5,25$ ordinárius, $\varepsilon(\infty) = 5,38$ extraordinárius polarizáció esetén.

Amint a 9. és a 36. ábrán látható, az illesztett függvények szaggatott vonallal jelölt görbéi jelentősen eltérnek a THz-TDS módszerrel Sotome és munkatársai által, valamint az általam mért adatoktól a 0,2 - 2 THz frekvenciatartományon. Ez a nagyfokú illesztetlenség azt jelenti, hogy a [43] cikkben megadott oszcillátor paraméterek nem alkalmasak a törésmutató és az abszorpció precíz meghatározására a 0,2 – 2 THz tartományon. Következésképp Sotome paramétereit úgy kell módosítani, hogy alacsony frekvencián jó

legyen az illeszkedés a TDS mérés pontjaira, ugyanakkor a FIR FT reflektancia mérésekkel való összhang se sérüljön magasabb frekvenciákon.



36. ábra Az α -TeO₂ kristály törésmutató és abszorpciós együttható spektrumai ordinárius (a,b) és extraordinárius polarizáció (c,d) esetén. Mind a négy esetben pontozott vonal jelöli a saját THz-TDS mérési eredményeimet, négyzetek jelölik a Sotome és munkatársai által THz-TDS módszerrel mért eredményeket. A folytonos vonal a saját, a szaggatott vonal Sotome és munkatársai által Lorentz-modellel illesztett törésmutató és abszorpciós együttható függvényeket jelöli.

A 0,2 - 2 THz frekvenciatartományon a Lorentz-oszcillátor modellel történő precíz illesztés megvalósítása érdekében egy központi frekvencia értéket módosítottam a Sotome és munkatársai által meghatározottak közül korábbi Raman spektroszkópiai mérési adatokkal [90, 103, 104] összhangban lévő frekvencia értékre extraordinárius polarizáció esetén. Továbbá új oszcillátor erősség és csillapítási tényező értékeket határoztam meg, mind ordinárius, mind extraordinárius polarizáció esetén. Összesen nyolc illesztési paramétert változtattam meg a Sotome által meghatározottak közül. Az általam használt

illesztési paramétereket a 4. táblázat tartalmazza. A táblázatban az eredeti értékek normál betűtípussal, a módosítottak félkövérrel szedettek.

i	Polarizáció	v_i (THz)	γ_i (THz)	f_i
1	Ordinárius	3,660	0,111; 0,500	0,654; 2,569
2		5,314	0,155	6,958; 4,890
3		6,400	0,361	2,404; 2,160
4		9,052	0,310	4,181
5		9,797	0,495	0,574
6		11,730	1,064	0,071
7		18,830	0,561	1,655; 1,450
8		22,930	0,498	0,184
1	Extraordinárius	2,534; 2,460	0,15; 0,075	9,436; 13,338
2		7,804	0,375	0,659
3		9,652	0,306	3,760
4		18,140	0,685	2,873

4. táblázat A Lorentz-modell illesztési paraméterei. Az $\epsilon(\infty)$ állandó értéke $\epsilon(\infty) = 5,25$ ordinárius, $\epsilon(\infty) = 5,38$ extraordinárius polarizáció esetén [43]. Félkövérrel szedettek az általam módosított illesztési paraméterek.

Az új illesztési paraméterekkel meghatározott törésmutató és abszorpciós együttható függvényeket a 36. ábra folytonos vonallal jelölt görbéi mutatják, ordinárius (a, b) és extraordinárius polarizáció esetén (c, d). Látható, hogy a 0,2 - 2 THz frekvenciatartományon az általam meghatározott illesztési paraméterekkel számított törésmutató és abszorpciós együttható függvények pontosabban illeszkednek a saját THz-TDS mérési eredményeimhez és a Sotome által THz-TDS módszerrel mért adatokhoz egyaránt, mint a Sotome által meghatározott megfelelő függvények.

Az illesztési paramétereket úgy határoztam meg, hogy a Lorentz-oszcillátorokkal közelített dielektromos állandó függvényekből meghatározható abszorpciós együttható és törésmutató függvények mind a THz-TDS mérésekkel, mind a Sotome és munkatársai által FIR FT reflexiós spektroszkópiai mérésékkel meghatározott eredményekhez illeszkedjenek azokon a tartományokon, ahol az adott mérési módszer megbízhatóbb [108]. Ezért a Lorentz-oszcillátorok összegeként becsült dielektromos állandó értékekből meghatározható függvényeknek a THz-TDS mérési módszerrel meghatározott adatokhoz a 2 THz alatti (36. ábra), a FIR FT adatokhoz az 5 THz feletti frekvenciákon szükséges illeszkednie.

A 37. ábrán a Sotome és munkatársai által (szaggatott vonal) és az általam meghatározott (folytonos vonal) illesztési paraméterekkel számított reflektancia értékek láthatók ordinárius (a) és extraordinárius polarizáció (b) esetén. Az ábrán látható, hogy a két illesztés 5 THz frekvencia fölött közelítőleg egybeesik, 8 THz felett viszont, a két görbe teljesen egybeesik. Mivel a Sotome és munkatársai által Lorentz-modellel meghatározott reflektancia függvények jól illeszkednek az általuk FIR FT módszerrel mért reflektancia értékekhez, ezért az illesztésem jól közelíti a mért FIR FT értékeket az 5-15 THz frekvenciatartományon.



37. ábra A Sotome és munkatársai által (szaggatott vonal) és az általam Lorentz-modellel meghatározott (folytonos vonal) illesztési paraméterekkel számított reflektancia értékek a frekvencia függvényében ordinárius (a) és extraordinárius polarizáció (b) esetén

A 38. ábra a Lorentz-oszcillátorokkal becsült dielektromos állandó függvényekből meghatározható törésmutató (a, c) és abszorpciós együttható (b, d) függvényeket mutatja ordinárius (a, b) és extraordinárius (c, d) polarizáció esetén. Szaggatott vonallal jelöltem a Sotome és munkatársai, folytonos vonallal az általam meghatározott spektrumokat. Itt is látható, a FIR FT adatokhoz az 5-15 THz frekvenciatartományon megfelelően illeszkedik. Az α -TeO₂ kristályon végzett THz-TDS vizsgálataim eredményeként sikerült nagy pontossággal meghatározni az anyag abszorpciós együttható és törésmutató spektrumait a



0,25 - 2 THz frekvenciatartományon mind ordinárius mind extraordinárius polarizáció esetén.

38. ábra A Lorentz-oszcillátorokkal becsült dielektromos állandó függvényekből meghatározható törésmutató (a, c) és abszorpciós együttható (b, d) függvények ordinárius (a, b) és extraordinárius (c, d) polarizáció esetén. A szaggatott vonallal jelöltek a Sotome és munkatársai által, folytonos vonallal az általam meghatározott függvények.

A korábbi Raman spektroszkópiai [90, 103, 104], FIR FT és THz-TDS [43] mérési eredményeket figyelembe véve sikerült az általam mért THz-TDS mérési adatokra egy új, az eddiginél pontosabb illesztést adnom a komplex dielektromos állandót 4 Lorentz-oszcillátor összegeként megbecsülve extraordinárius, 8 Lorentz-oszcillátor összegeként becsülve ordinárius polarizáció esetén. Az általam illesztett függvény segítségével lehetővé válik az α -TeO₂ törésmutató és abszorpciós együttható értékeinek meghatározása bármely 0,2-2 THz közötti vagy 5-15 THz közötti frekvenciára, amely a kristály terahertzes alkalmazásainak tervezéséhez szükséges.

4.2. A LiTaO₃ THz-es törésmutatójának és abszorpciós együtthatójának meghatározása

A lítium-tantalát jó nemlineáris tulajdonságának köszönhetően a lítium-niobáthoz hasonlóan ígéretes anyag THz-es impulzusok optikai egyenirányítással történő előállítására. Hasonló okok miatt, mint a LN esetén itt is döntött impulzusfrontú gerjesztésre van szükség.

A kongruens LiTaO₃ (cLT) kristályt Schall és munkatársai vizsgálták LiNbO₃ kristállyal és más elektrooptikai anyagokkal együtt THz-TDS módszerrel [41]. A mérések során a cLT törésmutatóját és az abszorpciós együtthatóját határozták meg a 0,1-3 THz frekvenciatartományon. Az általuk vizsgált cLT kristály adalékolatlan volt.

Mivel a LN kristály a magnéziummal történő adalékolása javítja a kristály optikai tulajdonságait (például csökkenti az abszorpcióját és a fotorefrakciót), érdemes LT esetén is vizsgálni a Mg adalékolás hatását a kristály törésmutatójára és az abszorpciós együtthatójára. A Mg adalékolás LT kristály optikai tulajdonságokra hatásának vizsgálata érdekében a közelmúltban vizsgálatokat kezdtem 1 mol % Mg adalékolású sztöchiometrikus LT (sLT) kristályon THz-TDS módszerrel. A vizsgált minta törésmutató és abszorpciós együttható spektrumát ordinárius és extraordinárius polarizáció esetén határoztam meg. Az általam meghatározott spektrumokat a 39. ábra mutatja. Az ábrán láthatók a Schall és munkatársai által THz-TDS módszerrel meghatározott törésmutató és abszorpciós együttható értékek, és az azokra általuk illesztett függvények is a [41] cikkben található illesztési paraméterek alapján. A 39. c ábrán nem látható illesztési görbe, mert a [41] cikkben szereplő illesztési paraméterek alapján a Schall és munkatársai mérési adataira nem illeszkedő görbét adnak, egy a cikkbeli elírás miatt.



39. ábra A THz-TDS módszerrel meghatározott törésmutató (a, b) és abszorpciós együttható (c, d) értékek cLT (négyzetek) [41], 1 mol % Mg tartalmú sLT (pontozott vonal) és a 0,7 mol % Mg tartalmú sLN kristályokra (szaggatott vonal). A folytonos vonal a cLT mérési adatokra illesztett függvényeket jelöli [41]

A LT sztöchiometriája és magnéziummal történő adalékolása befolyásolja a törésmutatóját és abszorpciós együtthatóját. Az ordinárius törésmutató kivételével (39.a ábra) mindegyik érték kisebb az adalékolt sLT kristály esetén. Mivel az adalékolás és a sztöchiometria változása esetén az ordinárius oszcillátortag csillapítási tagja változik, amelynek a törésmutatóra jóval kisebb hatása van, a Kramers-Kronig reláció nem sérül.

Az abszorpciós együttható értékeket a 0,7 mol % Mg tartalmú sztöchiometrikus LN kristály megfelelő értékeivel összehasonlítva látható, hogy ordinárius polarizáció esetén az sLT, extraordinárius polarizáció esetén az sLN abszorpciós együtthatója kisebb. Az eredmények kvantitatív kiértékelése, értelmezése, további minták vizsgálata, az anyag THz keltésre való alkalmasságának alaposabb vizsgálata további kutatások tárgyát képezi.

5. Összefoglalás

A THz-es impulzusok keltésében és THz-es alkalmazásokban ígéretes oxidkristályok, az adalékolatlan és magnéziummal adalékolt cLN és sLN, az α -TeO₂ és az 1 mol % Mg koncentrációjú sztöchiometrikus LT kristályokon végzett THz-TDS vizsgálataim eredményeképpen sikeresen meghatároztam a vizsgált anyagok törésmutató és abszorpciós együttható spektrumait a 0,25 - 2 THz frekvenciatartományon. Tapasztalatot szereztem mind az mérőberendezés használatában, mind a mérés-kiértékelés elméletében, a különböző effektusok helyes kezelésében.

A korábbi adalékolatlan és Mg-mal adalékolt cLN és sLN kristályokon extraordinárius polarizáció esetén végzett FIR FT vizsgálatok bizonytalan eredményeket adtak a törésmutató és abszorpciós együttható spektrumokra a 0,2 - 2 THz frekvenciatartományon, mivel a vizsgált minták vastagsága nem volt állandó a teljes felületükön [10]. A törésmutató és abszorpciós együttható értékeket THz-TDS módszerrel határoztam meg a 0,25-2 THz frekvenciatartományon mind ordinárius mind extraordinárius polarizáció esetén. Ezáltal a FIR FT spektroszkópiával meghatározott eredmények pontosítását végeztem el extraordinárius polarizáció esetén.

Az α-TeO₂ kristályon végzett THz-TDS vizsgálataim eredményeként sikerült nagy pontossággal meghatározni az anyag abszorpciós együttható és törésmutató spektrumait a 0,25 - 2 THz frekvenciatartományon mind ordinárius mind extraordinárius polarizáció esetén. Ezenkívül a korábbi Raman spektroszkópiai [90, 103, 104], FIR FT és THz-TDS [43] mérési eredményeket figyelembe véve sikerült az általam mért THz-TDS mérési adatokra egy új, az eddiginél pontosabb illesztést adnom a komplex dielektromos állandót 4 Lorentz-oszcillátor összegeként származtatva extraordinárius és 8 Lorentz-oszcillátor összegeként származtatva ordinárius polarizáció esetén.

5.1. Tézispontok

I. Időtartománybeli THz-es spektroszkópia módszerével meghatároztam az adalékolatlan és a 0,7; 1,5 illetve 4,2 mol% magnéziummal adalékolt sztöchiometrikus LiNbO₃ kristályok törésmutató és abszorpciós együttható spektrumait a 0,25 - 2,5 THz frekvenciatartományon ordinárius és extraordinárius polarizáció esetén. Az értekezés [10] hivatkozása szerinti távoli infravörös Fourier-transzformációs spektroszkópiával meghatározott extraordinárius törésmutató és a ~20 cm⁻¹ bizonytalansággal rendelkező abszorpciós együttható értékek pontosítására eljárást dolgoztam ki az időtartománybeli THz-es spektroszkópia módszerével mért eredményeim alapján [S1, S2].

II. Időtartománybeli THz-es spektroszkópia módszerével meghatároztam az adalékolatlan és az 1,2; 6,1 illetve 8,4 mol% magnéziummal adalékolt kongruens LiNbO₃ kristályok törésmutató és abszorpciós együttható spektrumait a 0,25 - 2,5 THz frekvenciatartományon ordinárius és extraordinárius polarizáció esetén. Az értekezés [10] hivatkozása szerinti távoli infravörös Fourier-transzformációs spektroszkópiával meghatározott extraordinárius törésmutató és a ~20 cm⁻¹ bizonytalansággal rendelkező abszorpciós együttható értékek pontosítására eljárást dolgoztam ki az időtartománybeli THz-es spektroszkópia módszerével mért eredményeim alapján [S2].

III. Időtartománybeli THz-es spektroszkópia módszerével meghatároztam az α -TeO₂ kristály törésmutató és abszorpciós együttható értékeit a frekvencia függvényében a 0,25 - 2 THz frekvenciatartományon ordinárius és extraordinárius polarizáció esetén [S3].

IV. Az α-TeO₂ kristály komplex dielektromos állandóját Lorentz-oszcillátor tagok megfelelő számú összegével modelleztem ordinárius és extraordinárius polarizáció esetén. Az értekezés [43] hivatkozásával ellentétben a modell sikeresen illeszkedik az időtartománybeli THz-es spektroszkópia mérések eredményeire. Az illesztési paraméterek értéke összhangban van korábbi Raman-, és távoli infravörös Fourier-transzformációs spektroszkópiai mérések eredményeivel [S3].

6. Summary

6.1. Preliminaries and objects

Oxid crystals have been investigated in the last decades in a wide range of scientific fields due to their promising appliciation possibilities. Previous experiments have schown that lithium niobate (LN) and paratellurite (α -TeO₂) crystals can be used to generate THz pulses as well [42, 43].

Lithium niobate (LN) is a nonlinear optical material used in the THz frequency range due to its extremely large second order nonlinear optical tensor element (d_{33}) [52]. It can be applied for high-energy THz pulse generation [42], nonlinear THz spectroscopy and THz nonlinear optics [1]. For designing experiments the knowledge of absorption coefficients and refractive indices in the THz range is of key importance.

In order to get information about the effect of Mg doping on THz absorption and refraction, one decade ago far-infrared Fourier transform (FIR FT) spectroscopy measurements were performed on a series of undoped and Mg doped (with 1.2, 6.1 and 8.4 mol% Mg concentrations) cLN and undoped and Mg doped (with 0.7, 1.5 and 4.2 mol% Mg concentrations) sLN crystals in the 0.9-4.6 THz frequency range with extraordinary polarization [10]. However the determined absorption coefficient and refractive index values have some uncertainty due to the lensing effect caused by the unwanted curved surfaces of the used crystals.

The object of this work was to refine the results obtained by FIR FT measurements and determine the absorption coefficient and refractive index spectra with ordinary polarization as well.

 α -TeO₂ has attracted considerable attention because of its remarkable acousto-optical [94] and electro-optical properties [102]. α -TeO₂ crystallizes in the D_4 space group, with tetragonal symmetry. Single crystals are colorless and transparent in the 0.33-6.5 µm region [91]. It is a positive uniaxial material showing optical activity for light propagating along the optical axis [91] and has a large second-order nonlinear optical coefficient in the transparent frequency region (values of d_{14} = 0.59 pm/V at 1064 nm) [88].

Sotome and co-workers have only recently reported the generation of THz radiation in α -TeO₂ single crystals irradiated with 800 nm wavelength femtosecond laser pulses [43]. They perfomed also far-infrared Fourier transform spectroscopy (FIR FT) and terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS) measurements to determine the optical properties of the crystal. They have determined the refractive index and absorption coefficient functions of the α -TeO₂ crystal by estimation of the complex dielectric function with the composition of *N* Lorentz oscillators. The value of *N* was 8 for ordinary and 4 extraordinary polarizations. Reflectance functions calculated from the Lorentz function were fitted to the measured FIR FT reflectance data for both ordinary and extraordinary polarization.

However there is significant mismatch between the results of the THz-TDS transmission measurements and the curves derived from the Lorentz model fitted to the reflectance curves measured by Sotome et al. In order to fit precisely the measured THz-TDS data in the 0.25 - 2 THz frequency range and also to be consistent with the high frequency FIR FT reflectance data (determined by Sotome et al.) the modification of some Lorentz parameters was needed.

The object of this work was the verification of the previous measured absorption coefficient and refractive index spectra by THz-TDS measurements and the determination

of new Lorentz parameters from which more accurate absorption coefficient and refractive index spectra can be calculated with consideration of the FIR FT and THz-TDS results.

6.2. Methods

The index of refraction n(v) and absorption coefficient $\alpha(v)$ spectra of LN and α -TeO₂ were determined by THz time domain spectroscopy (THz-TDS) in the 0.25 – 2.5 THz and in the 0.25 – 2 THz frequency range respectively. For the examination a TERA K8 terahertz spectrometer (Menlo Systems) was used. To avoid the absorption of water vapor nitrogen gas was circulated in the spectrometer keeping the humidity around 7% [118].

In the course of the measurements the time dependence of the THz electric field was monitored with and without the sample. From the Fourier transformed electric field functions a complex transfer function was determined in the frequency domain from which the refractive index and absorption coefficient spectra were determined. The determination of the material parameters from the temporal curves was performed by the TeraMat software (Menlo Systems) belonging to the spectrometer. Since the software is unable to take into account the Fabry-Perot effect the time window was shut before the arrival of the first reflected pulse at 34 ps. In order to verify the data obtained by the TeraMat software an evaluation method was improved by adopting an optimizing algorithm [109, 112, 113] to our case.

The thickness of the LN and α -TeO₂ samples was measured with micrometer screw with 10 μ m accuracy. Because of the well-known birefringence of these crystals [41, 92] measurements were performed with beam polarization both parallel (extraordinary polarization) and perpendicular (ordinary polarization) to the optical axis of the crystal. Since the polarization of the THz antenna source was not perfectly linear, a week beating-

like modulation [123, 124] was observed in the spectra. In order to avoid this effect a wire grid polarizer was placed between the source and the sample.

6.3. New scientific achievements

I. I determined the absorption coeficient and refractive index spectra of undoped and Mg doped (with 0.7, 1.5 and 4,2 mol % Mg concentrations) stoichiometric lithium niobate crystals with tertahertz time-domain spectroscopy in the 0.25 - 2.5 THz frequency range for ordinary and extraordinary polarizations. According to the results of the tertahertz time-domain spectroscopy measurements I worked out a procedure to refine the far-infared Fourier transform spectroscopy results of reference [10] of the PhD thesis [S1, S2].

II. I determined the absorption coeficient and refractive index spectra of undoped and Mg doped (with 0.7, 1.5 and 4,2 mol % Mg concentrations) congruent lithium niobate crystals with tertahertz time-domain spectroscopy in the 0.25 - 2.5 THz frequency range for ordinary and extraordinary polarizations. According to the results of the tertahertz time-domain spectroscopy measurements I worked out a procedure to refine the far-infared Fourier transform spectroscopy results of reference [10] of the PhD thesis [S2].

III. I determined the absorption coefficient and refractive index spectra of α -TeO₂ crystals in the 0.25 - 2.5 THz frequency range for ordinary and extraordinary polarizations [S3].

IV. I modelled the complex dielectric constant of α -TeO₂ crystals with the composition of corresponding number of Lorentz oscillators for ordinary and extraordinary polarizations. In contrast to reference [43] of the PhD thesis the model successfully fits with the results of the tertahertz time-domain spectroscopy measurements.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton köszönöm témavezetőm, Pálfalvi László doktori munkám során nyújtott szakmai tanácsait, a publikációk és az értekezés elkészítésében nyújtott segítségét. Köszönöm Hebling Jánosnak a szakmai iránymutatást, és munkám feltételeinek biztosítását.

Köszönöm a Magyar Tudományos Akadémia Wigner Fizikai Kutatóközpontjának Alkalmazott és Nemlineáris Optikai Osztály Kristályfizika kutatócsoportjának, kiemelten Kovács Lászlónak a minták elkészítését, és a publikációk elkészítésében nyújtott segítséget.

Köszönöm Buzády Andreának, Lombosi Csabának és Ollmann Zoltánnak, a kísérleti munkában nyújtott segítségüket, és Kiss Krisztiánnak a kiértékelő program fejlesztését.

7. Publikációk

7.1. Az értékezéshez kapcsolódó saját publikációk

[S1] K. Lengyel, Á. Péter, L. Kovács, G. Corradi, L. Pálfalvi, J. Hebling, M. Unferdorben,G. Dravecz, I. Hajdara, Zs. Szaller, K. Polgár, Appl. Phys. Rev. 2, 040601 (2015)

[S2] M. Unferdorben, Zs. Szaller, I. Hajdara, J. Hebling and L. Pálfalvi, J. Infrared Milli.Terahz. Waves 36, 1203 (2015)

[S3] M. Unferdorben, A. Buzády, J. Hebling, K. Kiss, I. Hajdara, L. Kovács, Á. Péter, L.Pálfalvi, J. Infrared Milli. Terahz. Waves (2016) DOI: 10.1007/s10762-016-0261-1

7.2. Előadások

[E1] Unferdorben Márta: Lineáris terahertzes spektroszkópia, Interdiszciplináris Doktorandusz Konferencia 2014, Pécs, Magyarország (2014)

[E2] Unferdorben Márta: *Lineáris terahertzes spektroszkópia*, DOFFI 2014,Balatonfenyves, Magyarország (2014)

[E3] Unferdorben Márta: Lineáris terahertzes spektroszkópia, Interdiszciplináris Doktorandusz Konferencia 2015, Pécs, Magyarország (2015)

[E4] Unferdorben Márta: Lineáris terahertzes spektroszkópia, DOFFI 2015,Balatonfenyves, Magyarország (2015)

7.3. Poszterek

[P1] Márta Unferdorben, Zsuzsanna Szaller, Ivett Hajdara, János Hebling, László Pálfalvi, *Measurement of refractive index and absorption coefficient of congruent and stoichiometric lithium niobate in the terahertz range*, Kvantumelektronika 2014, Budapest (2014)

Irodalomjegyzék

- K.-E. Peiponen, A. Zeitler, M. Kuwata-Gonokami (szerk.), Terahertz Spectroscopy and Imaging, Springer Series in Optical Sciences 171 (Springer, Berlin Heidelberg 2013)
- [2] L. J. Wong, A. Fallahi, and F. X. Kärtner, Opt. Express 21, 9792–9806 (2013)
- [3] L. Pálfalvi, J. A. Fülöp, Gy. Tóth, and J. Hebling, Phys. Rev. ST Accel. Beams 17, 031301 (2014)
- [4] E. Budiarto, J. Margolies, S. Jeong, J. Son, J. Bokor, IEEE J. Quant. Elect. 32, 1839 (1996)
- [5] G. Zhao, R. N. Schouten, N. van der Valk, W. Th. Wenckebach, P. C. M. Planken, Rev. Sci. Instrum. 73, 1715 (2002)
- [6] X. C. Zhang, Y. Jin, X. F. Ma, Appl. Phys. Lett. **61**, 2764 (1992)
- [7] R. Huber, A. Brodschelm, F. Tauser, A. Leitenstorfer, Appl. Phys. Lett. 76, 3191 (2000)

- [8] K. Reimann, R. P. Smith, A. M. Weiner, T. Elsaesser, M. Woerner, Opt. Lett. 28, 471 (2003)
- [9] J. Hebling, A. G. Stepanov, G. Almási, B. Bartal, and J. Kuhl, Appl. Phys. B 78, 593 (2004)
- [10] L. Pálfalvi, J. Hebling, J. Kuhl, Á. Péter, K. Polgár, J. Appl. Phys. 97, 123505 (2005)
- [11] A. Nahata, A. S. Weling, T. F. Heinz, Appl. Phys. Lett. 69, 2321 (1996)
- [12] D. H. Auston, K. P. Cheung, J. A. Valdmanis, D. A. Kleinman, Phys. Rev. Lett. 53, 1555 (1984)
- [13] D. A. Kleinman and D. H. Auston, IEEE J. Quantum Electron. 20, 964 (1984)
- [14] J. Hebling, G. Almási, I. Z. Kozma, and J. Kuhl, Opt. Express 10, 1161–1166 (2002)
- [15] Y.-S. Jin, G.-J. Kim, S.-G. Jeon, J. Korean Phys. Soc. 49, 513 (2006)
- [16] M. van Exter, D. Grischkowsky, Appl. Phys. Lett. 56, 1694 (1990)
- [17] P. D. Cunningham, N. N. Valdes, F. A. Vallejo, L. M. Hayden, B. Polishak, X.-H. Zhou, J. Luo, A. K.-Y. Jen, J. C. Williams, R. J. Twieg, J. Appl. Phys. 109, 043505 (2011)
- [18] Y.-S. Jin, G.-J. Kim, C.-H. Shon, S.-G. Jeon, J.-I. Kim, J. Korean Phys. Soc. 53, 1879 (2008)
- [19] M. Heyden, D. J. Tobias, D. V. Matyushov, J. Chem. Phys. 137, 235103 (2012)
- [20] R. A. Cheville and D. Grischkowsky, Opt. Lett. 20, 1646 (1995)
- [21] N. Nagai, R. Kumazawa, R. Fukasawa, Chem. Phys. Lett. 413, 495 (2005)

- [22] M. Walther, B. M. Fischer, P. U. Jepsen, Chem. Phys. 288, 261 (2003)
- [23] K. Johnson, J. Biol. Phys. 38, 85 (2012)
- [24] G. M. Png, R. J. Falconer, B. M. Fischer, H. A. Zakaria, S. P. Mickan, A. P.J. Middelberg, D. Abbott, Opt. Express 17, 13102 (2009)
- [25] J. Xu, K. W. Plaxco, S. J. Allen, Protein Sci. 15, 1175 (2006)
- [26] T.-I. Jeon, D. Grischkowsky, Phys. Rev. Lett. 78, 1106 (1997)
- [27] P. U. Jepsen, W. Schairer, I. H. Libon, U. Lemmer, N. E. Hecker, M. Birkholz, K. Lips, M. Schall, Appl. Phys. Lett. 79, 1291 (2001)
- [28] J. E. Pedersen, S. R. Keiding, IEEE J. Quantum Electron. 28, 2518 (1992)
- [29] T. Ikeda, A. Matsushita, M. Tatsuno, Y. Minami, M. Yamaguchi, K. Yamamoto, M. Tani, M. Hangyo, Appl. Phys. Lett. 87, 034105 (2005)
- [30] S. Wang, B. Ferguson, D. Abbott, X.-C. Zhang, J. Biol. Phys. 29, 247 (2003)
- [31] A. A. Gowen, C. O'Sullivan, C. P. O'Donnell, Trends Food Sci. Tech.
- [32] P. F. Taday, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 362, 351 (2004)
- [33] M. Nagel, P. H. Bolivar, M. Brucherseifer, H. Kurz, A. Bosserhoff, R. Buttner, Appl. Phys. Lett. 80, 154 (2002)
- [34] A. Markelz, S. Whitmire, J. Hillebrecht, R. Birge, Phys. Med. Biol. 47, 3797 (2002)
- [35] M. Kondoh, Y. Ohshima, M. Tsubouchi, Chem. Phys. Lett. 591, 317 (2014)
- [36] D. Polley, A. Patra, R. K. Mitra, Chem. Phys. Lett. 586, 143 (2013)
- [37] B. M. Fischer, M. Walther, P. U. Jepsen, Phys. Med. Biol. 47, 3807 (2002)

- [38] Y. Miura, A. Kamataki, M. Uzuki, T. Sasaki, J. Nishizawa, T. Sawai, Tohoku J. Exp. Med. 223, 291 (2011)
- [39] Y. Watanabe, K. Kawase, T. Ikari, H. Ito, Y. Ishikawa, H. Minamide, Appl. Phys. Lett. 83, 800 (2003)
- [40] L. A. Skvortsov, J. Appl. Spectrosc., 81, 725 (2014)
- [41] M. Schall, H. Helm, S. R. Keiding, Int. J. Infrared Milli. 20, 595 (1999)
- [42] J. A. Fülöp, Z. Ollmann, Cs. Lombosi, C. Skrobol, S. Klingebiel, L. Pálfalvi, F. Krausz, S. Karsch, J. Hebling, Opt. Express 22, 20155 (2014)
- [43] M. Sotome, N. Kida, R. Takeda, H. Okamoto, Phys. Rev. A 90, 033842 (2014)
- [44] A. G. Stepanov, J. Hebling, and J. Kuhl, Appl. Phys. Lett. 83, 3000 (2003)
- [45] A. G. Stepanov, J. Kuhl, I. Z. Kozma, E. Riedle, G. Almási, and J. Hebling, Opt. Express 13, 5762 (2005).
- [46] K. L. Yeh, M. C. Hofmann, J. Hebling, and K. A. Nelson, Appl. Phys. Lett. 90, 171121 (2007)
- [47] A. G. Stepanov, J. Hebling, and J. Kuhl, Appl. Phys. B 81, 23–26 (2005)
- [48] M. Suzuki and M. Tonouchi, Appl. Phys. Lett. 86, 163504 (2005)
- [49] M. C. Hoffmann, K.-L. Yeh, H. Y. Hwang, T. S. Sosnowski, B. S. Prall, J. Hebling, K. A. Nelson, Appl. Phys. Lett. 93,141107 (2008)
- [50] M. C. Hoffmann, K.-L. Yeh, J. Hebling, K. A. Nelson, Opt. Express 15, 11706 (2007)
- [51] [Wu] Q. Wu, X.-C. Zhang, Appl. Phys. Lett. 68, 1604 (1996)

- [52] J. Hebling, K.-L. Yeh, M. C. Hoffmann, B. Bartal, K. A. Nelson, J. Opt. Soc. Am. B 25, B6 (2008)
- [53] J. Hebling, K.-L. Yeh, M. C. Hoffmann, K. A. Nelson, IEEE J Sel. Top. Quantum Electron. 14, 345 (2008)
- [54] J. A. Fülöp, L. Pálfalvi, G. Almási, and J. Hebling, L. J. Infrared Milli. Terahz.Waves 32, 553 (2011)
- [55] J. A. Fülöp, L. Pálfalvi, G. Almási, and J. Hebling, Opt. Express 18, 12311 (2010)
- [56] L. Pálfalvi, J. A. Fülöp, G. Almási, J. Hebling, Appl. Phys. Lett. 92, 171107 (2008)
- [57] O. E. Martinez, Opt. Commun. 59, 229 (1986)
- [58] J. Hebling, Opt. Quant. Electron. 28, 1759 (1996)
- [59] J. A. Fülöp, L. Pálfalvi, M. C. Hoffmann, and J. Hebling, Opt. Express 19, 15090 (2011)
- [60] J. A. Fülöp, L. Pálfalvi, S. Klingebiel, G. Almási, F. Krausz, S. Karsch, and J. Hebling, Opt. Lett. 37, 557 (2012)
- [61] A. G. Stepanov, L. Bonacina, S. V. Chekalin, J.-P. Wolf, Opt. Lett. 33, 2497 (2008)
- [62] A. G. Stepanov, S. Henin, Y. Petit, L. Bonacina, J. Kasparian, J.-P. Wolf, Appl. Phys. B 101, 11 (2010)
- [63] V. Gopalan, T. E. Mitchell, Y. Furukawa, K. Kitamura, Appl. Phys. Lett. 72, 1981 (1998)
- [64] D. Xue, K. Betzler, H. Hesse, Opt. Mat. 16, 381 (2001)

- [65] A. Ashkin, G. D. Boyd, J. M. Dziedzic, R. G. Smith, A. A. Ballman, J. J. Levinstein,K. Nassau, Appl. Phys. Lett. 9, 72 (1966)
- [66] F. S. Chen, J. T. LaMacchia, D. B. Fraser, Appl. Phys. Lett. 13, 223 (1968)
- [67] F. T. S. Yu, S. Yin, *Photorefractive Optics: Materials, Properties, and Applications*, (Academic press, San Diego 2000)
- [68] J. L. Ketchum, K.L. Sweeney, L.E. Halliburton, A.F. Armington, Phys. Lett. A 94, 450 (1983)
- [69] B. E. A. Saleh, M. C. Teich, *Fundamentals of photonics*, (John Wiley & Sons Inc., New York, 1991) pp 729
- [70] K. Polgár, L. Kovács, I. Földvári, I. Cravero, Solid State Commun. 59, 375 (1986)
- [71] R. Gerson, J. F. Kirchhoff, L. E. Halliburton, D. A. Bryan, J. Appl. Phys. 60, 3553 (1986)
- [72] E. Krätzig, Ferroelectrics **21**, 635 (1978)
- [73] L. Kovács, K. Polgár, R. Capelletti, Cryst. Latt. Def. Amorp. 15, 115 (1987)
- [74] D. A. Bryan, R. Gerson, H. E. Tomaschke, Appl. Phys. Lett. 44, 847 (1984)
- [75] K. L. Sweeney, L.E. Halliburton, D. A. Bryan, R. R. Rice, R. Gerson, H. E. Tomaschke, Appl. Phys. Lett. 45, 805 (1984)
- [76] K. K. Wong, *Properties of Lithium Niobate* (The Institution of Electrical Engineers, London 2002) pp. 192
- [77] M. E. Lines, A. M. Glass, Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials (Oxford University, Oxford, 1977) pp. 275-280

- [78] K. L. Sweeney, L.E. Halliburton, D. A. Bryan, R. R. Rice, R. Gerson, H. E. Tomaschke, J. Appl. Phys. 57, 1036 (1985)
- [79] Y. Furukawa, K. Kitamura, S. Takakawa, A. Miyamoto, M. Terao, N. Suda, Appl. Phys. Lett. 77, 2494 (2000)
- [80] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. H. Wei, D. J. Hagan, and E. W. Van Stryland, IEEEJ. Quantum Electron. 26, 760 (1990)
- [81] L. Pálfalvi, G. Almási, J. Hebling, Á. Péter, and K. Polgár, Appl. Phys. Lett. 80, 2245 (2002)
- [82] L. Pálfalvi, J. Hebling, G. Almási, Á. Péter, and K. Polgár, J. Opt. A, Pure Appl. Opt.
 5, S280 (2003)
- [83] L. Pálfalvi, J. Hebling, G. Almási, Á. Péter, K. Polgár, K. Lengyel, R. Szipőcs, J. Appl. Phys. 95, 902 (2004)
- [84] K. Niwa, Y. Furukawa, S. Takekawa, K. Kitamura, J. Cryst. Growth 208, 493 (2000)
- [85] D. R. Bosomworth, Appl. Phys. Lett. 9, 330 (1966)
- [86] U. Schlarb, K. Betzler, J. Appl. Phys. 73, 3472 (1993)
- [87] S. Kojima, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 32, 4373 (1993)
- [88] D. S. Chemla, J. Jerphagnon, Appl. Phys. Lett. 20 222 (1972)
- [89] W. A. Bonner, S. Singh, L. G. Van Uitert, A. W. Warner, J. Electron Mater., 1, 154 (1972)
- [90] A. S. Pine, G. Dresselhaus, Phys. Rev. B 5, 4087 (1972)
- [91] J. Liebertz, Krist. Tech. 4, 221 (1969)

- [92] N. Uchida, Phys. Rev. B 4, 3736 (1971)
- [93] V. Janků, V. Vyšín, Opt. Commun. 3, 308 (1971)
- [94] N. Uchida, Y. Ohmachi, J. Appl. Phys. 40, 4692 (1969)
- [95] A. I. Kolesnikov, I. A. Kaplunov, S. E. Il'yashenko, V. Ya. Molchanov, R. M. Grechishkin, M. A. Arkhipova, and S. A. Tret'yakov, Crystallogr. Rep+ 57, 909 (2012)
- [96] V. V. Ravi Kanth Kumar, A. K. George, J. C. Knight, and P. St. J. Russell, Opt. Express 11, 2641 (2003)
- [97] J. S. Wang, E. M. Vogel and E. Snitzer, Opt. Mat. 3, 187 (1994)
- [98] R. Vlokh, I. Martynyuk-Lototska, Ukr. J. Phys. Opt. 10, 89 (2009)
- [99] N. Uchida, Y. Ohmachi, Jpn. J. Appl. Phys. 9, 155(1970)
- [100] H. Schweppe, Ultrasonics 8, 84 (1970)
- [101] S. Singh, W. A. Bonner, L. G. Van Uitert, Phys. Lett. A 38, 407 (1972)
- [102] M. D. Ewbank, P. R. Newman, J. Appl. Phys. 53, 1150 (1982)
- [103] D. M. Korn, A. S. Pine, G. Dresselhaus, Phys. Rev. B 8, 768 (1973)
- [104] M. Durand, B. Ayrault, Y. Marqueton, E. A. Decamps, Phys. Status Solidi B 78, 767 (1976)
- [105] P. S. Peercy, I. J. Fritz, G. A. Samara, J. Phys Chem. Solids 36,1105 (1975)
- [106] R. Kitamura, L. Pilon, M. Jonasz, Appl. Optics 46, 8118 (2007)
- [107] M. R.Anderson, Determination of infrared optical constants for single component hydrocarbon fuels, Thesis (University of Missouri-Rolla, 2000)

- [108] P. Y. Han, M. Tani, M Usami, S. Kono, R. Kersting, X.-C. Zhang. J. Appl. Phys 89, 2357 (2001)
- [109] X. Li, Z. Hong, J. He, Y. Chen, Opt. Commun. 283, 4701 (2010)
- [110] L. Duvillaret, F. Garet, J.-L. Coutaz, Appl. Optics 38, 409 (1999)
- [111] T. Dorney, R. Baraniuk, D.Mittleman, J. Opt. Soc. Am. A, 18, 1562 (2001)
- [112] I. Pupeza, R. Wilk, M. Koch, Opt. Express 15, 4335 (2007)
- [113] M. Scheller, J. Infrared Milli. Terahz. Waves 35, 638 (2014)
- [114] P. U. Jepsen and B. M. Fischer, Opt. Lett. 30, 29 (2005)
- [115] R. Wilk, I Pupeza, R. Cernat, M. Koch, IEEE J. Sel. Top. Quant. 14, 392 (2008)
- [116] S. E. Ralph, S. Perkowitz, N. Katzenellenbogen, and D. Grischkowski, J. Opt. Soc.Am. B, vol. 11, 2528 (1994)
- [117] M. Born, E.Wolf, Principles of Optics (Pergamon, Oxford, 1970)
- [118] M. van Exter, C. Fattinger, D. Grischkowsky, Opt. Lett. 14, 1128 (1989)
- [119] P.F. Bernath, Phys. Chem. Chem. Phys. 4, 1501 (2002)
- [120] J. Tennyson, P.F. Bernath, L.R. Brown, J. Quant. Spectrosc. Radiat. 110, 573 (2009)
- [121] H. Cui, X. B. Zhang, J. F. Su, Y. X. Yang, Q. Fang, X. Y. Wei, Optik **126**, 3533 (2015)
- [122] K. N. Woods, H. Wiedemann, Chem. Phys. Lett. 393, 159 (2004)
- [123] K. Wiesauer, C. Jördens, J. Infrared Milli. Terahz. Waves 34,663 (2013)
- [124] S. Wang, Q. Liang, X. Tao, T. Dekorsy, Opt. Mat. Express. 4, 575 (2014)

- [125] Y. Ohmachi, J. Appl. Phys. 40, 4692 (1969)
- [126] G. Arlt, H. Schweppe, Solid State Commun. 6, 783 (1968)
- [127] U. T. Schwarz and M. Maier, Phys. Rev. B 53, 5074 (1996)
- [128] X. C. Zhang, Introduction to THz wave photonics (Springer, Dordrecht, 2010), pp. 50
- [129] L. J. Hu, Y. H. Chang, C. S. Chang, Modern Phys. Lett. B 5, 789 (1991)
- [130] J.A. Nelder, R. Mead, Comput. J. 7, 308 (1965)
- [131] I.-C. Ho, X. Guo, X.-C. Zhang, Opt. Express 18, 2872 (2010)
- [132] G. E. Peterson, A. M. Glass, and T. J. Negran, Appl. Phys. Lett. 19, 130 (1971)