

DIELEKTROMOS JELLEMZŐK MEGHATÁROZÁSA A THZ-ES FREKVENCIATARTOMÁNYBAN

Buzády A.,¹ Tóth Gy.,² Unferdorben M.,¹ Hebling J.,^{1,2,3} Oláh L.,⁴ Hajdara I.,⁴
Kovács L.,⁴ Mező E.,⁵ Lemli B.,^{3,5} Kunsági-Máté S.,^{3,5} Pálfalvi L.¹

¹Pécsi Tudományegyetem, Fizikai Intézet

²MTA–PTE Nagy Intenzitású Terahertzes Kutatócsoport

³Pécsi Tudományegyetem, Szentágotthai János Kutatóközpont

⁴MTA, Wigner Fizikai Kutatóközpont

⁵Pécsi Tudományegyetem, Kémiai Intézet

Jelen közleményt a szerzők a Pécsi Tudományegyetem alapításának 650. évfordulója emlékének szentelik.

Az elektromágneses spektrumon belül az infravörös és a mikrohullámú sugárzás közé eső 0,1–10 THz-es frek-

A cikk az Eötvös Loránd Fizikai Társulat szegedi Vándorgyűlésén (2016. augusztus 24–27.) bemutatott poszter alapján készült.

A szerzők három szellemi műhely tudományos kutatói, illetve PhD hallgatói. A cikk a PTE Fizikai Intézete, Fizikai Kémiai Tanszéke és az MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont együttműködésében született eredményekből mutat be ízelítőt. A Fizikai Intézetben a 2000-es évek elején kezdődtek a nagyintenzitású THz-es források tervezésével kapcsolatos kutatások. Néhány évvel később pedig ezen túlmenően a THz-es spektroszkópia alkalmazási lehetőségei felé fordult az érdeklődés. Az Intézetben kialakuló, az időtérbeli terahertzes spektroszkópiával foglalkozó csoport a már meglévő munkakapcsolatok mentén kezdte el a vizsgálatokat. Elsőként a terahertzes sugárzás keltésében szerepet játszó nemlineáris kristályok előállításában és tanulmányozásában járatos budapesti kollégákkal való együttműködésben foglalkoztak kristályok terahertzes frekvenciájú törésmutatójának és abszorpció együtthatójának meghatározásával. A lítium-niobáttal, a lítium-tantaláttal és az ebben a cikkben nem részletezett tellúr-dioxid-al kapcsolatos tanulmányok az MTA Wigner FK munkatársaival készültek. A tömbi anyagokra jól kidolgozott mérési és kiértékelés módszert továbbfejlesztve lehetőségessé vált folyadékos minták vizsgálata is. A PTE Kémiai Intézetében a Fizikai Kémia Tanszék munkatársai korábban szerkezeti szempontból már tanulmányoztak ionfolyadékokat. A velük való együttműködés tette lehetővé az imidazolium ionfolyadékok többféle anionos és kationos formáinak és az oldatokban a metanol, mint oldószer szerepének a tanulmányozását a terahertzes tartományú dielektromos jellemzők mérésén keresztül.

venciatartományt nevezzük THz-es sávnak (1. ábra). Ez a 3–0,03 mm közötti hullámhossznak felel meg, az elektromos térerősség oszcillációjának periódusideje pedig 10–0,1 ps közé esik. Az effektív hőmérsékletet a $hf = kT_{\text{eff}}$ összefüggéssel bevezetve, a kapcsolódó hőmérséklet-tartomány 4,8–480 K között van. Mivel egy THz-es foton energiája 0,41–41 meV között lehet, a terahertzes sugárzás kis energiájú, nem ionizáló hatású sugárzás, nem veszélyes az élő szervezetekre.

Az utóbbi 20–30 évben megjelenő és gyorsan fejlődő terahertzes tudományterületen mára többféle spektroszkópiai elrendezés és képalkotási módszer is kialakult. Alább az időtartománybeli terahertzes spektroszkópia (time domain terahertz spectroscopy, TDTS) módszerét, és néhány – szilárd, illetve folyadék – mintára vonatkozó eredményünket mutatjuk be. A módszer a frekvenciafüggő dielektromos jellemzők (törésmutató, abszorpció együttható, illetve komplex dielektromos állandó) meghatározására alkalmas [1].

Időtartománybeli terahertzes spektroszkópia

A femtoszekundumos lézer fénye a fotovezető kapcsolatban THz-es sugárzást kelt. A mérés során ez a széles spektrumú (~5 THz) sub-ps vagy ps-os időtartamú impulzus éri a referenciát, illetve a mintát. A mintán átmenő jel időbeli alakja a referenciajelhez

képest megváltozik, ebből a változásból következtetünk a minta tulajdonságaira. A térerősség $e(t)$ időbeli lefutását mindkét esetben mintavételező méréssel (2. ábra) határozzuk meg. A detektorként alkalmazott fotovezető antenában a kicsatolt lézernyaláb hatására keletkezett töltéshordozók a THz-es jel elektromos térben gyorsulnak, a térerősséggel arányos nagyságú áram keletkezik. A THz-es jel időbeli alakja – a detektort kapcsoló femtoszekundumos impulzust az útjában elhelyezett mechanikus egység-
időben késleltetve – letapogatható.

A módszer lehetőséget ad az elektromos térerősség amplitúdójának és fázisának egyidejű mérésére, a frekvenciafüggő spektrumot $e(t) \rightarrow E(\omega)$ Fourier-transzformációval lehet meghatározni.

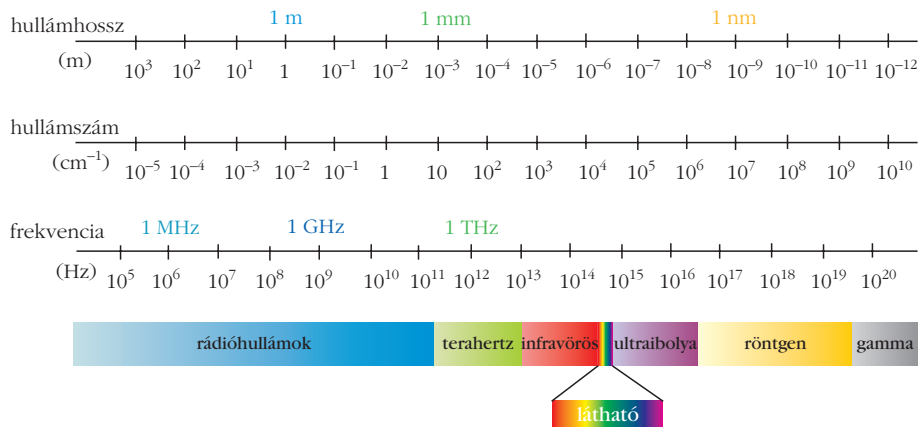
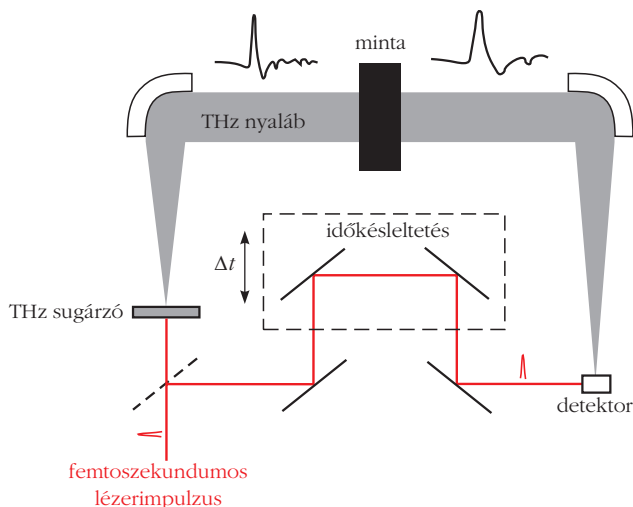
A mért jel időbeli alakját befolyásoló hatások figyelembevétele

Bár a TDTS-módszer alkalmazása során nem éri nagy intenzitású sugárzás a mintát, és így elegendő a lineáris hatásokkal számolni, a jel időbeli alakja nem csak a mintában való elnyelődés és fáziskésés miatt változik meg, hanem a közeghatárokon bekövetkező reflexiók, és a többszöri áthaladás miatt is. Az adott időablakban mért jelben a főimpulzus után megjelennek a „Fabry-Perot-reflexiók”. Ennek figyelembevétele a különböző típusú minták esetén más-más megoldást kíván.

Tömbi anyag esetén az időablak szűkítése

Tömbi anyagoknál sokszor elegendő azt az egyszerű modellt alkalmazni, amely a minta frekvenciafüggő

2. ábra. Időtartománybeli THz spektrométer elvi felépítése.

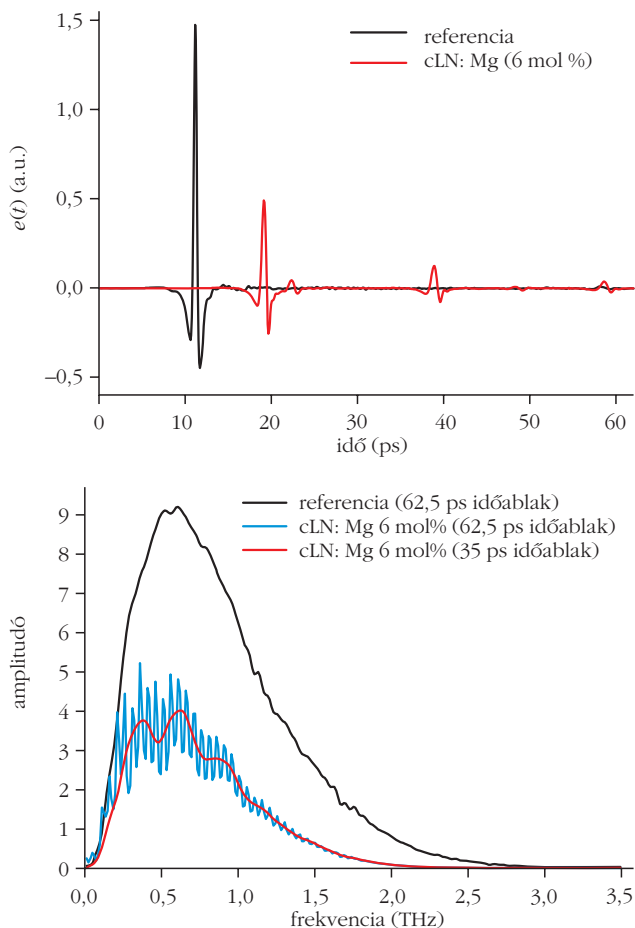


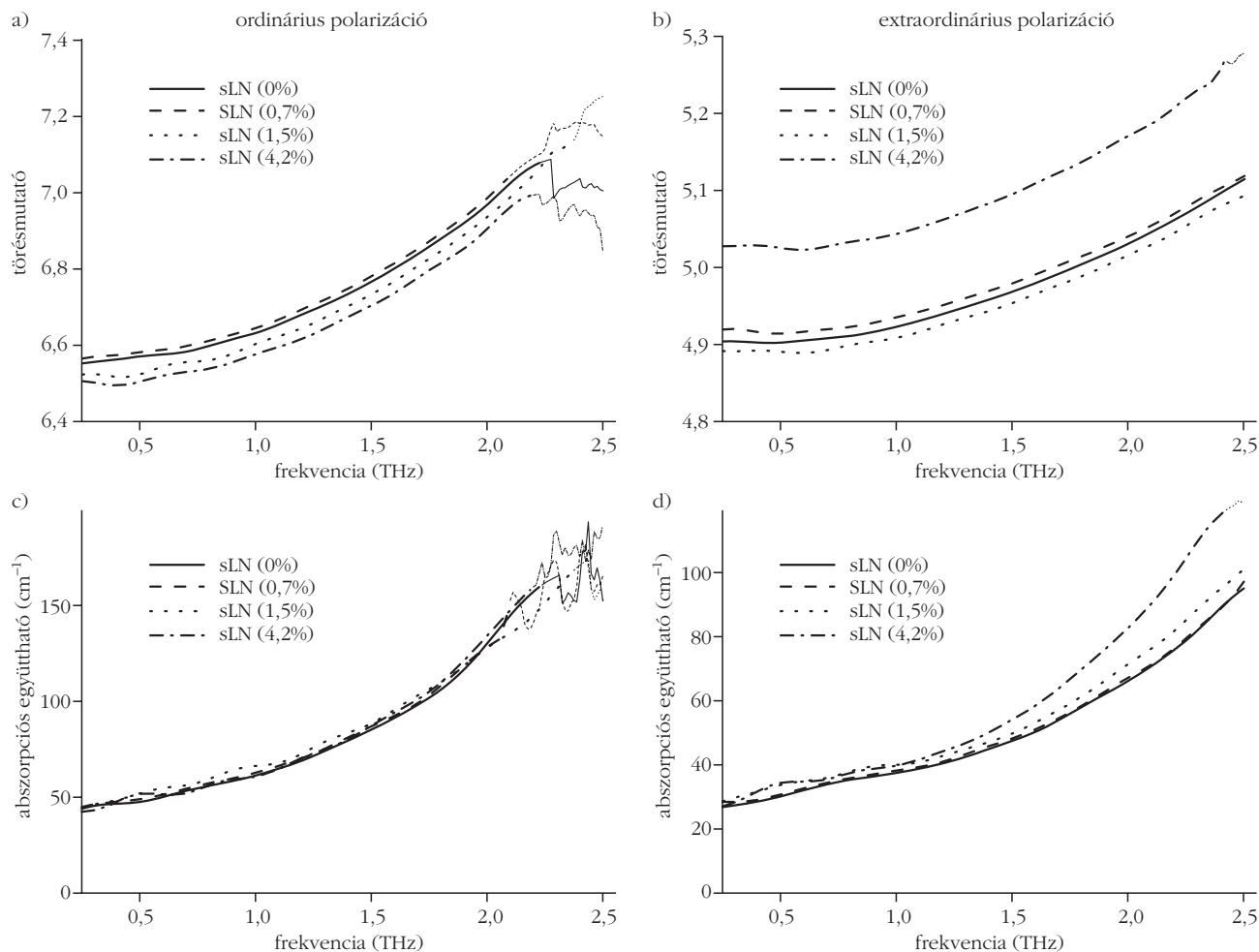
1. ábra. A terahertzes sáv elhelyezkedése a teljes elektromágneses spektrumban.

abszorpcióját és a törésmutató által meghatározott fáziskésést veszi figyelembe.

A lítium-niobát (LiNbO₃, LN) kristályok a Magyar Tudományos Akadémia Wigner Fizikai Kutatóközpontjának Alkalmazott és Nemlineáris Optikai Osztályán készültek. Ezen nemlineáris kristályok terahertzes tulajdonságainak meghatározásához a mért adatokat a spektrométer saját szoftverével értékeltük ki

3. ábra. 6 mol% Mg-mal adalékolt kongruens lítium-niobát kristályon áthaladó THz-es impulzusok és a minta nélküli téren áthaladó referenciaimpulzus térerősség-idő függvénye (fölül). A referenciajel és a minta jelének 62,5 ps és 35 ps szélességű időablakokra vett Fourier-transzformáltjai (alul).





4. ábra. Különböző mol%-ban megadott koncentrációjú Mg-mal adagolt sztöchiometrikus LN kristályok törésmutatója és abszorpciós együtthatója ordinárius és extraordiárius esetben.

[2, 3]. A LiNbO_3 kristály viszonylag nagy törésmutatójának és mintavastagságoknak köszönhetően a közeget határolóan bekövetkező többszöri reflexiókból származó jel – ahogy a 3. ábrán látható – időben jól elkülönül az egyszerű áthaladás folytán megjelenő jeltől. A mérés kezdete után ~ 20 ps-mal beérkező impulzus egyszer, a ~ 40 ps-mal beérkező háromszor, a 60 ps-mal beérkező ötször haladt át a mintán. A Fourier-transzformációval számolható spektrumban emiatt megjelenő Fabry–Perot-oszcillációk az időablak megfelelő szűkítésével – azaz a reflexiókból származó jel már ne legyen benne – megszüntethetők (3. ábra).

A lítium-niobát a terahertzes sugárzás keltésében gyakran alkalmazott negatív kettőtörő kristály. A sztöchiometrikus összetételű (sLN) kristály dielektromos tulajdonságait befolyásolja a Mg-mal való adalékolás. A terahertz generálás szempontjából minél kedvezőbb összetétel megállapításához megmértük a különböző koncentrációjú Mg-mal adagolt LN kristályok törésmutatóját és abszorpciós együtthatóját (4. ábra) [2].

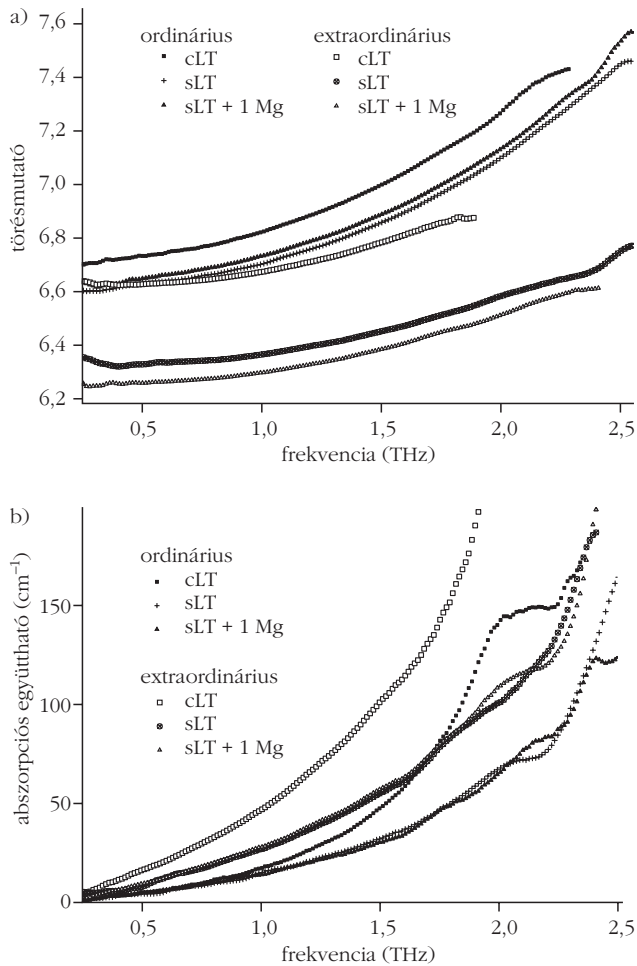
Az impulzus terjedésének modellezése

Precízebb képet kaphatunk az anyagi jellemzőkről, ha figyelembe vesszük a Fabry–Perot-reflexiókat. Ez fo-

lyadékmintáknál a mintát tartó küvettafalakon bekövetkező reflexiók miatt semmiképpen nem kikerülhető, és adott esetben a falakban megjelenő abszorpcióval is számolni kell. Az összetett hatásokat is számba vevő bonyolultabb leírások között jól bevált módszer az impulzus terjedését követő modell [3, 4]. Ennek során a mintára érkező jelből (referencia) – a figyelembe veendő hatásokat leíró matematikai összefüggéssel – lépésről lépésre építjük fel a detektorra érkező jelet. A mért adatok és az elméleti alapon felépített függvényből számoltak minél jobb egyezését frekvenciatérbeli optimalizációval lehet elérni. Az alkalmazott globális illesztési módszer esetében nem csak a törésmutató és az abszorpciós együttható, hanem a minta vastagsága is változó paraméter. Ezzel a megoldással kikerülhető a fenti egyszerűbb modell gyenge pontja, nevezetesen, hogy a nem jól megválasztott mintavastagságból félrevezető törésmutató és abszorpciós együttható-adatok származnak [4]. Az impulzus terjedését követő modell alapján saját kiértékelő szoftvert fejlesztettünk ki, és a méréseink kiértékelésére ezt használtuk.

A mérések során közvetlenül kapott – referencián és mintán átmenő – időtérbeli jelekből

$$e_{\text{minta}}(t), e_{\text{ref}}(t) \text{ FFT} \Rightarrow E_{\text{minta}}(\nu), E_{\text{ref}}(\nu)$$



5. ábra. Adalékolatlan kongruens (cLT) és sztöchiometrikus (sLT), illetve 1 mol% Mg adalékolt sztöchiometrikus LT (sLT + 1 Mg) ordinárius és extraordinárius irányú frekvenciafüggő dielektromos jellemzői (főleg törésmutató, alul az abszorpciós együttható).

Fourier-transzformációval származnak a komplex spektrumok. A terahertzes emitterből származó $E_{ref}(v)$ jelből felépített jel:

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

Ahol a közegbeli terjedéshez (fáziskésés, abszorpció) tartozó együttható:

$$P(\tilde{n}, L) = \exp\left(-\frac{j2\pi v \tilde{n} L}{c_0}\right),$$

a reflexiót és a transzmissziót figyelembe vevő Fresnel-együtthatók:

$$R_{10} = \frac{\tilde{n}_0 - \tilde{n}_1}{\tilde{n}_0 + \tilde{n}_1},$$

$$T_{10} = \frac{2\tilde{n}_1}{\tilde{n}_0 + \tilde{n}_1}.$$

A frekvenciatérbeli optimalizáció során a mért és az –

egy adott mintavastagsághoz tartozó – elméleti úton származtatott görbékhez tartozó átviteli függvényeket közelítjük:

$$H_{mért}(v) = \frac{E_{minta}(v)}{E_{ref}(v)},$$

$$H_{elméleti}(v) = \frac{E_{épített}(v)}{E_{ref}(v)}.$$

A valóstól eltérő úthossz esetén is meg lehet találni – egy kiválasztott frekvenciatartományra nézve – a mért és az elméleti átviteli függvények közötti legkisebb eltérést, ekkor azonban olyan oszcillációk jelennek meg a törésmutató és az abszorpciós együttható frekvenciafüggvényében, amik nem köthetők a minta anyagi tulajdonságaihoz. Ebben az esetben hamis törésmutató- és abszorpciós együttható-értékekhez jutunk. A mintavastagság adott tartományon való változtatásával ezek az oszcillációk csökkenthetők. A teljes variációk módszerével (TV) mérhető eltérések minimalizálása után kapható meg az a vastagság, aminél az anyagi paraméterek spektrumai a legsimábbak. Az ehhez a vastagsághoz tartozó törésmutató-, abszorpciós együttható-függvényeket fogadjuk el végeredményül, azzal a megszorítással, hogy tekintettel kell még lennünk a spektrométer dinamikus tartományára is. Ez azt jelenti, hogy a releváns frekvenciatartományt – az adott mintavastagsághoz tartozóan – az a maximális abszorpció határozza meg, amely esetén a mintán átmenő jel nagysága a spektrométer zajával egyezik meg. Tömbi anyag esetén ez a maximális abszorpciós együttható a következő összefüggéssel adható meg:

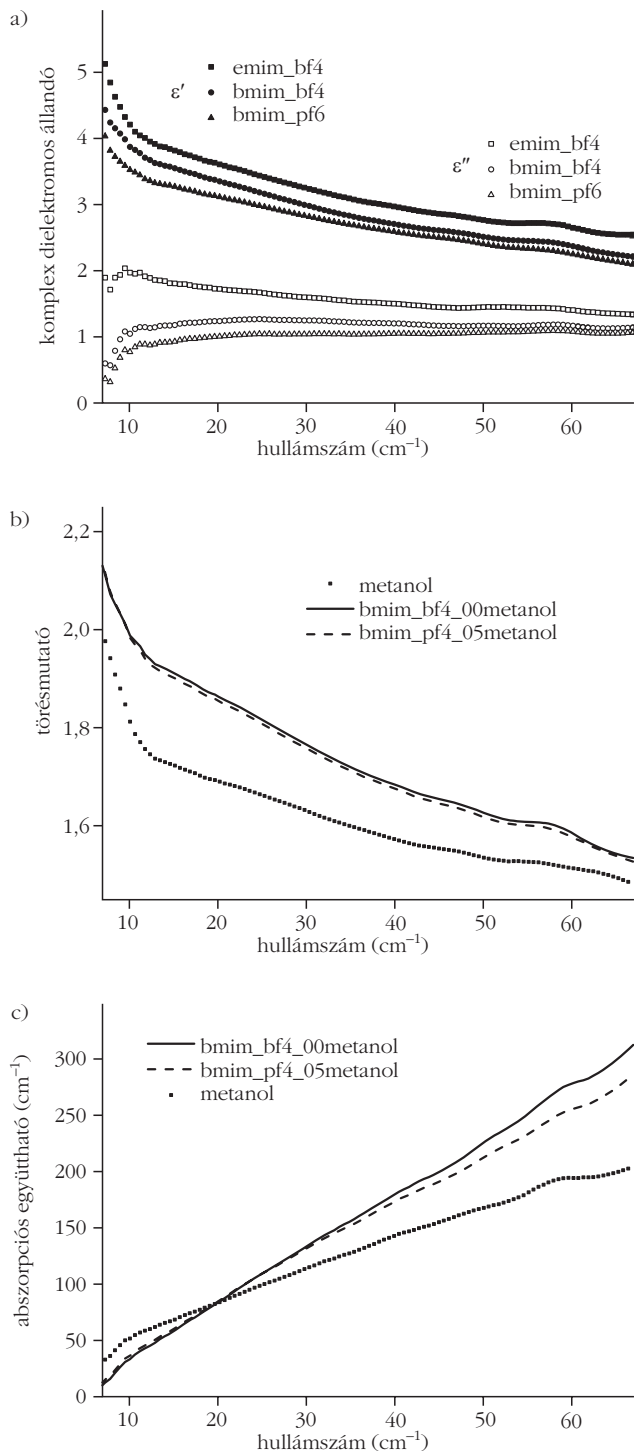
$$\alpha_{max}(v) = -\frac{2}{d} \ln \left[A(v) \frac{(n(v) + 1)^2}{4 n(v)} \right],$$

ahol

$$A(v) = \frac{E_{zaj}(v)}{E_{ref}(v)}.$$

A mérések kiértékelésénél a lítium-tantalát (LiTaO₃, LT) frekvenciafüggő törésmutatójának és abszorpciós együtthatójának meghatározásához ezt, a saját fejlesztésű szoftvert használtuk. A LT a LN-hoz hasonlóan ígéretes jelölt a terahertzes sugárzás keltésére alkalmazott elrendezésekben. Ebben a vonatkozásban a negatív kettőtörő kristály esetén különösen az extraordinárius dielektromos jellemzők az érdekesek. A 5. ábrán a kongruens és a sztöchiometrikus összetételű, illetve Mg-mal adalékolt kristályok esetén kapott eredményekből mutatunk be néhányat.

Folyadékminták méréséhez mintaoldatoknak – a korábban szerkezeti szempontból tanulmányozott – ionfolyadékokat választottunk [5–7], amelyeket kvarcküvetében mértünk. Ebben az esetben – a több rétegen áthaladó terahertzes nyaláb közeghatárokon bekövetkező reflexiói és az ionfolyadék-minták na-



6. ábra. Ionfolyadékok dielektromos jellemzői (a: komplex dielektromos állandó, b: törésmutató, c: abszorpciós állandó). emim_bf₄: etil-metil-imidazolium-tetrafluoro-borát, bmim_bf₄: butil-metil-imidazolium-tetrafluoro-borát, bmim_pf₆: butil-metil-imidazolium-hexafluoro-foszfát.

gyobb abszorpciója miatt alkalmazott kisebb mintavastagságok következtében – a mért jelben mindenképpen megjelenik a reflexiók és a többszöri áthaladás közbeni abszorpció hatása, nincs lehetőség az időbeli szétválasztásra, az egyszerűbb modell alkalmazására [8, 9]. A 6. ábrán etil-metil-imidazolium-tetrafluoro-borát (emim_bf₄), butil-metil-imidazolium-tetrafluoro-borát (bmim_bf₄), butil-metil-imidazolium-hexafluoro-foszfát (bmim_pf₆) és metanololdatokon végzett TDTS-es mérések eredményeiből mutatunk példákat. Folyadékos mintáknál a szokásoknak megfelelően a komplex dielektromos állandó ϵ' valós és ϵ'' képzetes részét, illetve a törésmutatót és az abszorpciós együtthatót a hullámszám függvényében adtuk meg.

Az impulzus terjedésének modellezésén alapuló saját fejlesztésű szoftver az időtérbeli mérések adatainak kiértékelése során a többszöri reflexiókat és áthaladásokat is figyelembe veszi, és ez – ahogy a fentebb bemutatott néhány eredmény alapján látszik – a törésmutató és az abszorpciós együttható pontos meghatározását teszi lehetővé.

A PTE TTK Fizikai Intézetében működő THz-TDS spektrométerrel (Menlo System Tera K8) lehetőségünk van a terahertzes frekvenciatartományon kristályok, félvezetők, egyéb szilárd, de akár folyadékmin-ták dielektromos jellemzőinek meghatározására is.

Irodalom

1. S. L. Dexheimer: *Terahertz Spectroscopy Principles and Applications*. 2007.
2. M. Unferdorben, Zs. Szaller, I. Hajdara, J. Hebling, L. Pálfalvi, *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves* 36 (2015) 1203.
3. M. Unferdorben, A. Buzády, J. Hebling, K. Kiss, I. Hajdara, L. Kovács, Á. Péter, L. Pálfalvi, *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves* 37 (2016) 703–709., DOI: 10.1007/s10762-016-0261-1
4. M. Scheller: Data extraction from terahertz time domain spectroscopy measurements. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves* 35 (2014) 638.
5. X. Li, Z. Hong, J. He, Y. Chen: Precisely optical material parameter determination by time domain waveform rebuilding with THz time-domain spectroscopy. *Opt. Commun.* 283 (2010) 4701.
6. S. Kunsági-Máté, B. Lemli G. Nagy G, L. Kollar: Conformational change of the cation-anion pair of an ionic liquid related to its low-temperature solid-state phase transitions. *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 9246.
7. B. Lemli, L. Kollár, G. Nagy, G. Molnár, S. Kunsági-Máté: The Predictive Behavior of the Phase Transition Temperatures of Imidazolium Based Ionic Liquids. *Lect. Ser. Computer. Co.* 4A (2005) 315.
8. K. Yamamoto, M. Tani, M. Hangyo: Terahertz Time-Domain Spectroscopy of Imidazolium Ionic Liquids. *J. Phys. Chem B* 111 (2007) 4854.
9. T. Yamada, Y. Tominar, S. Tanaka, M. Mizuno, K. Fukunaga: Vibration Modes at Terahertz and Infrared Frequencies of Ionic Liquids Consisting of an Imidazolium Cation and a Halogen Anion. *Materials* 7 (2014) 7409–7422., DOI: 10.3390/ma7117409

VAN ÚJ A FÖLD FELETT

Nézzd meg!
Töltsd le!
Mutasd meg másoknak!
Tanítsd meg diákjaidnak!

Keresd a fizikaiszemle.hu mellékletek menüpontjában!