

Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Absorção e efeitos da polarização de ondas terahertz no clinocloro.

Daniel Alves Matos



Orientador: Prof. Dr. Felix Guillermo Gonzalez Hernandez

Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Física
como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre
em Ciências

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Felix Guillermo Gonzalez Hernandez – Orientador (IF – USP)

Prof. Dr. Marcio Peron Franco de Godoy (DF – UFSCar)

Prof. Dr. Marcelos Lima Peres (IFQ – UNIFEI)

São Paulo
2023

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Matos, Daniel Alves

Absorção e efeitos da polarização de ondas terahertz no clinocloro. São Paulo, 2023.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Depto. de Física dos Materiais e Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Felix Guillermo Gonzalez Hernandez

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Unitermos: 1. Radiação terahertz; 2. Espectroscopia terahertz; 3. Fônons; 4. Clinocloro.

USP/IF/SBI-060/2023

University of São Paulo
Physics Institute

Absorption and polarization effects of terahertz waves on clinchlore.

Daniel Alves Matos

Supervisor: Prof. Dr. Felix Guillermo Gonzalez Hernandez

Dissertation submitted to the Physics Institute of the University of São Paulo in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science.

Examining Committee:

Prof. Dr. Felix Guillermo Gonzalez Hernandez – Supervisor (IF – USP)

Prof. Dr. Marcio Peron Franco de Godoy (DF – UFSCar)

Prof. Dr. Marcelos Lima Peres (IFQ – UNIFEI)

São Paulo
2023

Agradecimentos

Antes de tudo, gostaria de expressar minha sincera gratidão ao meu orientador, Felix G. G. Hernandez, cuja orientação e confiança durante os últimos 5 anos me possibilitaram uma formação em física experimental. Agradeço ao Nicolas Kawahala, por todo o aprendizado proporcionado dentro e fora do laboratório.

Agradeço a Dra. Ingrid Barcelos do CNPEM pelo fornecimento da amostra de cloro.

Agradeço à minha mãe, Silvia, ao meu pai, Carlos, e ao meu padrasto, Luiz, por estarem sempre ao meu lado, oferecendo amor, orientação e incentivo em todos os momentos. Em especial, agradeço à minha irmã e melhor amiga, Carla, cujo apoio e encorajamento sempre me impulsionaram a alcançar meus objetivos.

Também gostaria de agradecer aos meus amigos, Henrique Specian e Mônica Gonçalves, que têm sido uma presença constante na minha vida ao longo de mais de uma década de amizade.

Por fim, desejo expressar minha gratidão à minha companheira, Janne Chu, por estar ao meu lado na construção do nosso futuro com a nossa recém chegada cachorrinha, Filó.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Resumo

O uso da técnica de THz-TDS tem se mostrado essencial para o estudo das vibrações coletivas da rede cristalina dos sólidos na região do THz. O THz-TDS oferece uma abordagem poderosa ao fornecer informações sobre amplitude e fase do espectro de transmissão. Estudar minerais com a habilidade de serem exfoliados, como o clinocloro, está em destaque por se apresentarem como fontes baratas de materiais bidimensionais. Nesta dissertação, foram exploradas as propriedades do clinocloro na região do THz por meio da técnica THz-TDS. Foi observado um padrão de absorção distintivo em 1,13 THz, o que indica a interação entre o mineral e a radiação THz. Comparando com estudos anteriores, a absorção do clinocloro difere de uma variação sua, a serafinita, provavelmente devido a diferenças nas condições geológicas de formação. Foi constatada também a birrefringência do clinocloro, revelando suas propriedades anisotrópicas e a presença de atividade óptica quiral no clinocloro. Sem a aplicação de um campo magnético externo, a amostra apresentou rotação de Faraday e elipticidade no sinal THz transmitido, indicando sua capacidade de alterar a polarização da luz. Essa característica está relacionada à estrutura cristalina e à presença de impurezas e defeitos, que induzem os fônons a se tornarem circularmente polarizados.

Palavras-chave: espectroscopia de terahertz no domínio temporal (THz-TDS); radiação terahertz; clinocloro; fônons quirais.

Abstract

The use of THz-TDS technique has proven to be essential for studying the collective vibrations of the crystalline lattice in solids in the THz range. THz-TDS offers a powerful approach by providing information about the amplitude and phase of the transmission spectrum. The study of minerals with the ability to be exfoliated, such as clinochlore, is highlighted as a low-cost source of two-dimensional material. In this dissertation, the properties of clinochlore in the THz region were investigated using the THz-TDS technique. A distinct absorption pattern was observed at 1.13 THz, indicating the interaction between the mineral and THz radiation. Comparisons with previous studies revealed differences in absorption between clinocloro and serafinite, probably due to variations in geological formation conditions. Furthermore, the presence of birrefringence in clinochlore was confirmed, revealing its anisotropic properties and the existence of chiral optical activity. Without the application of an external magnetic field, the sample exhibited Faraday rotation and ellipticity in the transmitted THz signal, indicating its ability to modify the polarization of light. This characteristic is associated with the crystal structure and the presence of impurities and defects that induce circular polarization of phonons.

Keywords: terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS); terahertz radiation; clinochlore; chiral phonons.

Lista de Figuras

2.1	Onda eletromagnética.	7
2.2	Demonstração de Transformada de Fourier Discreta de uma onda quadrada. . .	12
2.3	Representação da medida de espectroscopia no domínio do tempo.	16
3.1	Representação da medida de espectroscopia no domínio do tempo.	20
3.2	Montagem básica de THz-TDS.	21
3.3	Elementos ópticos próprios para a região do THz.	22
3.4	Sistema de laser de femto-segundos	23
3.5	Ilustração do processo de geração de Terahertz via antena fotocondutora.	24
3.6	Antena Fotocondutora TERA8-1 da MenloSystems	28
3.7	Caracterização da antena fotocondutora TERA8-1.	29
3.8	Dependência do formato do pulso pela tensão de Bias aplicada.	30
3.9	Esquema da estrutura de dipolo da antena fotocondutora bPCA	30
3.10	Caracterização da antena fotocondutora bPCA	32
3.11	Variação da montagem básica de THz-TDS para medir mudanças no plano de polarização.	32
3.12	Rotação do plano de polarização e a elipticidade numa onda de polarização elíptica.	33
3.13	Clinocloro	37
3.14	Espectroscopia no domínio do tempo e transformadas de Fourier dos pulsos THz no ar atmosférico.	40
3.15	Transmissão da radiação THz no ar atmosférico.	43

4.1	Caracterização do clinocloro: Pulso, banda e absorbância.	45
4.2	Parâmetros ópticos do clinocloro: índice de refração e coeficiente de extinção na ressonância.	46
4.3	Parâmetros ópticos do clinocloro: índice de refração e coeficiente de extinção na ressonância.	47
4.4	Parâmetros ópticos do clinocloro: índice de refração e coeficiente de extinção na ressonância.	49
4.5	Rotação de Faraday e Elipticidade do clinocloro na região da ressonância.	50

Lista de Tabelas

2.1	Tabela de equivalência entre comprimento de onda, frequência e energia.	17
3.1	Incerteza dos dados de transmissão.	41
3.2	Resultados do ajuste de Lorentziana aos vales dos gráficos de Transmissão de THz no ar.	42

Sumário

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas	iii
1 Motivação	1
1.1 Objetivos do projeto	2
2 Introdução	5
2.1 As Equações de Maxwell	5
2.1.1 Ondas Eletromagnéticas	5
2.1.2 As equações de Maxwell na Matéria	7
2.1.3 Reflexão, Transmissão e Absorção	10
2.2 A Transformada de Fourier	12
2.2.1 As Séries de Fourier	12
2.2.2 A Transformada de Fourier	13
2.2.3 A Transformada de Fourier Discreta	15
2.3 A Radiação Terahertz	16
2.4 Fônons	18
3 Materiais e Métodos	19
3.1 A Espectroscopia Terahertz no Domínio do Tempo (THz-TDS)	20
3.2 Laser Ti:Sapphire Mira Optima	23

3.3	Antenas Fotocondutoras	24
3.3.1	Geração por Antenas Fotocondutoras	24
3.3.2	Detecção por Antenas Fotocondutoras	26
3.3.3	Antenas TERA8-1	28
3.3.4	Antenas bPCA	30
3.4	Elipsometria	32
3.5	Extração de Parâmetros Ópticos	35
3.6	Clinocloro	37
3.7	Teste da Acurácia do Sistema a Partir da Transmissão no Ar	39
4	Resultados: Caracterização do Clinocloro	45
4.1	Caracterização Inicial: Parâmetros Ópticos	45
4.2	Estudo da Birrefringência do Clinocloro	47
4.2.1	Estudo na frequência de 0,5 THz	47
4.2.2	Estudo na região da absorção	49
5	Considerações Finais	51
	Referências Bibliográficas	53

Capítulo 1

Motivação

O estudo das vibrações da estrutura cristalina (fônons) a partir da técnica de THz-TDS (Terahertz Time Domain Spectroscopy) ganhou destaque nos últimos anos, por justamente apresentar ordem de energia adequada aos modos fonônicos. Em geral, as frequências dos modos normais dos fônons ativos estão na região do THz no espectro eletromagnético [1]. Um fóton na frequência da região do THz não tem energia o suficiente para causar ionização, então o THz-TDS é considerado uma técnica completamente não invasiva. A acessibilidade tecnológica recente a essa radiação, tanto pelo desenvolvimento de técnicas e tecnologias que geram e detectam a radiação THz [2], como a fabricação de elementos ópticos específicos que atendem esse intervalo de frequências, geraram um aumento significativo de caracterizações realizadas na região do THz com um bom nível de sinal-ruído.

Recentemente, a quiralidade dos fônons foi observada em materiais 2D [3] e trabalhos expandindo esse conceito para materiais 3D também foram propostos [4]. Dentro das técnicas empregadas para o estudo da quiralidade dos fônons, a espectroscopia THz está ganhando notoriedade, sendo aplicada no estudo de biomoléculas [5] ou mesmo de materiais imersos num campo magnético capaz de quebrar a simetria temporal da estrutura [6].

Ao coletar ao mesmo tempo informações sobre a intensidade e a fase do campo elétrico, a técnica THz-TDS habilita a extração de parâmetros ópticos a partir de modelos para o sinal transmitido pelas amostras. Com a adição de polarizadores em sua construção mais tradicional, possibilita-se analisar a rotação e a elipticidade do sinal medido, com relação ao pulso incidente na amostra. Informações sobre a rotação e elipticidade causada pela amostra são exigidas no estudo da birrefringência do material. E quando esta é associada à uma ressonância na região do THz, o comportamento dos fônons ativos.

O THz-TDS oferece uma oportunidade promissora para o estudo das absorções na

região do THz em materiais que ainda não foram devidamente caracterizados. O clinocloro $[Mg_5Al(AlSi_3)O_{10}(OH)_8]$ é um dos minerais filossilicatos mais abundantes na natureza. Sua estrutura é baseada em camadas e, ao poder ser exfoliado mecanicamente, é considerado um material bi-dimensional de baixo custo. Suas propriedades ópticas no intervalo de frequência do THz, mesmo em formato de bulk, não foram exploradas ainda pela ciência.

A montagem de uma espectroscopia no domínio do tempo de THz é ainda incipiente no Brasil. A partir da construção de um espectrômetro de THz-TDS, diversas aplicações em diferentes materiais abundantes em solo nacional podem ser exploradas de forma pioneira. Tendo então grande relevância tanto a implementação de tal técnica, quanto sua utilização de forma proveitosa para o desenvolvimento científico nacional.

1.1 Objetivos do projeto

Este trabalho tem como objetivo preencher uma lacuna na caracterização óptica de uma amostra de Clinocloro ao estudar a transmissão do material na região do THz. Para isso, medidas de transmissão a partir de uma Espectroscopia THz no Domínio do Tempo foram realizadas. Os principais objetivos foram:

- Avaliar a implementação de um setup de THz-TDS para um material com absorções conhecidas na frequência utilizada e verificar a adequação e precisão do sistema em medidas de transmissão;
- Realizar uma Espectroscopia THz no Domínio do Tempo da amostra de Clinocloro;
- Aplicar um modelo de Lorentziana pra obter o valor da frequência de ressonância no gráfico de transmissão, bem como seu fator de amortecimento;
- Extrair parâmetros como índice de refração e coeficiente de extinção do gráfico de transmitância;
- Modificar o setup para se obter um elipsômetro e medir a Rotação de Faraday e Elipticidade do sinal transmitido em função do ângulo da amostra;
- Analisar a quiralidade dos fônons na frequência de ressonância;

A partir dessa caracterização, propriedades importantes, como a birrefringência do material e a quiralidade dos fônons ópticos, serão discutidas.

Capítulo 2

Introdução

2.1 As Equações de Maxwell

Das teorias científicas produzidas no século XIX, a descrição teórica das ondas eletromagnéticas realizada por James Clerk Maxwell tem papel central no desenvolvimento da óptica moderna. Essa formulação teórica, denominada Equações de Maxwell, foi consolidada em quatro equações por Rudolf Hertz e Oliver Heaviside [7].

2.1.1 Ondas Eletromagnéticas

Na ausência de cargas elétricas e correntes, as Equações de Maxwell podem ser escrita na forma diferencial como:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0 \quad \text{Lei de Gauss} \quad (2.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad \text{Lei de Gauss de Magnetismo} \quad (2.2)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad \text{Lei de Faraday da Indução} \quad (2.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad \text{Lei de Ampère} \quad (2.4)$$

onde \mathbf{E} é o vetor campo elétrico, \mathbf{B} o vetor campo magnético, μ_0 é a permeabilidade no vácuo ($4\pi \times 10^{-7} \text{ T} \cdot \text{m/A}$) e ϵ_0 é a permissividade do vácuo (aproximadamente $8,8542 \times 10^{-12} \text{ F/m}$).

Esse é um sistema de equações diferenciais parciais lineares e acopladas. Podendo-

se desacoplar-las a partir da aplicação de um operador rotacional nas Equações 2.3 e 2.4 e utilizando a propriedade do cálculo vetorial (Equação 2.5).

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E} = -\nabla \times \left(\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \right) = -\frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \mathbf{E}) \quad (2.5)$$

Consegue-se então a Equação 2.6, desacoplada para o campo elétrico.

$$\nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E} = -\mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} \quad (2.6)$$

Similarmente, para o vetor campo magnético chega-se ao resultado da equação 2.7.

$$\nabla(\nabla \cdot \mathbf{B}) - \nabla^2 \mathbf{B} = -\mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2} \quad (2.7)$$

Como não existem monopolos magnéticos ($\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$) e no vácuo não existem cargas elétricas ($\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$), as Equações de Maxwell, nesse contexto, se resumem a:

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} \quad (2.8)$$

$$\nabla^2 \mathbf{B} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2} \quad (2.9)$$

Essas são equações de onda e sua velocidade de propagação é justamente a velocidade da luz [8].

$$c \equiv \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} \approx 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1} \quad (2.10)$$

Uma onda monocromática harmônica com frequência angular ω e vetor de onda \mathbf{k} com propagação no eixo z e com um campo elétrico de amplitude constante no plano xy é solução para a Equação 2.8. Essa onda pode ser descrita como:

$$\mathbf{E}(z, t) = E_0 \cos(kz - \omega t + \gamma) \hat{x} \quad (2.11)$$

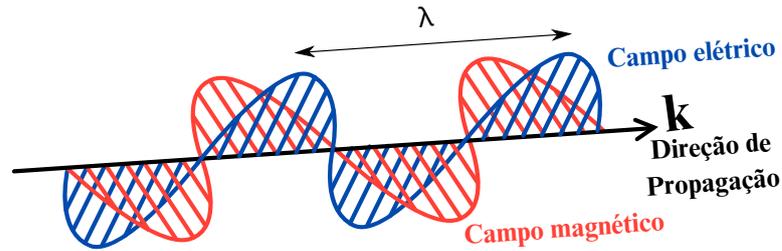


Figura 2.1: Onda eletromagnética.

A frequência angular ω , o comprimento de onda λ e velocidade de propagação v são relacionados por:

$$\omega = \frac{2\pi}{\lambda}v = kv \quad (2.12)$$

A frequência e o comprimento de onda se relacionam como $\lambda = v/f$. Então a frequência angular ω em função da frequência f (número de oscilações por unidade de tempo) é dada por:

$$\omega = 2\pi f \quad (2.13)$$

2.1.2 As equações de Maxwell na Matéria

As consequências das Equações de Maxwell podem ser estendidas a outras aplicações que não apenas uma onda eletromagnética no vácuo. Na matéria é conveniente escrever as Equações de Maxwell como sendo [9]:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_f \quad (2.14)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.15)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.16)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}_f + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (2.17)$$

\mathbf{D} e \mathbf{H} são campos macroscópicos que podem ser relacionados com os campos \mathbf{E} e \mathbf{B} a partir das Equações 2.18 e 2.19. \mathbf{P} é a polarização e \mathbf{M} a magnetização do material.

$$\mathbf{D} \equiv \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (2.18)$$

$$\mathbf{H} \equiv \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} - \mathbf{M} \quad (2.19)$$

Num meio linear e homogêneo, a polarização e a magnetização podem ser escritas a partir das relações:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi_e \mathbf{E} \quad (2.20)$$

$$\mathbf{M} = \chi_m \mathbf{H} \quad (2.21)$$

χ_e e χ_m são, respectivamente, a susceptibilidade elétrica e magnética do material. Somando às condições acima, a de que a permissividade ϵ e a permeabilidade μ se relacionam com as susceptibilidades, respectivamente, como $\epsilon = \epsilon_0(1 + \chi_e)$ e $\mu = \mu_0(1 + \chi_m)$, chega-se que na ausência de cargas e correntes livres, as Equações de Maxwell na Matéria podem ser reescritas como:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0 \quad (2.22)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.23)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.24)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu\epsilon \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (2.25)$$

Consequentemente, as Equações de Maxwell num meio linear, homogêneo e sem cargas e correntes livres tem a forma das equações de Maxwell no vácuo. Logo, soluções do tipo ondas eletromagnéticas também devem ser compatíveis.

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \mu\epsilon \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} \quad (2.26)$$

$$\nabla^2 \mathbf{B} = \mu\epsilon \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2} \quad (2.27)$$

Com velocidade de propagação:

$$v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon\mu}} = c\sqrt{\frac{\mu_0\epsilon_0}{\epsilon\mu}} \quad (2.28)$$

De forma que o índice de refração do meio é definido por:

$$n \equiv \sqrt{\frac{\mu\epsilon}{\mu_0\epsilon_0}} \quad (2.29)$$

Ao considerar a susceptibilidade χ_e como uma grandeza dependente da frequência ω , o meio que a onda eletromagnética se propaga se torna um meio dispersivo. Esta é uma grandeza complexa, com χ_e' sendo a componente real e χ_e'' a componente imaginária.

$$\tilde{\chi}_e = \chi_e' + i\chi_e'' \quad (2.30)$$

Gerando assim também uma permissividade complexa, com ϵ' sendo a componente real e ϵ'' a componente imaginária.

$$\epsilon' = \epsilon_0(1 + \chi_e') \quad (2.31)$$

$$\epsilon'' = \epsilon_0\chi_e'' \quad (2.32)$$

Com a aproximação de que $\tilde{\mu} \approx \mu_0$, as Equações de Maxwell para esse meio, sem cargas nem correntes, serão:

$$\nabla \cdot \tilde{\mathbf{E}} = 0 \quad (2.33)$$

$$\nabla \cdot \tilde{\mathbf{B}} = 0 \quad (2.34)$$

$$\nabla \times \tilde{\mathbf{E}} = -\frac{\partial \tilde{\mathbf{B}}}{\partial t} \quad (2.35)$$

$$\nabla \times \tilde{\mathbf{B}} = \mu_0\tilde{\epsilon}\frac{\partial \tilde{\mathbf{E}}}{\partial t} \quad (2.36)$$

Que é um sistema de equações bem parecido com os outros que foram tratados até então. Tendo então como solução a equação de onda:

$$\tilde{\mathbf{E}}(z, t) = \tilde{\mathbf{E}}_0 \exp\{i(\tilde{k}z - \omega t)\} \quad (2.37)$$

Com $\tilde{k} = \omega\sqrt{\tilde{\epsilon}\mu_0}$, pode-se escrever o índice de refração como:

$$\tilde{n} = \frac{c}{\omega}\tilde{k} = n + i\kappa \quad (2.38)$$

onde a parte imaginária de \tilde{n} é o índice (ou coeficiente) de extinção (κ), que caso seja positivo, realiza uma atenuação da onda.

2.1.3 Reflexão, Transmissão e Absorção

Das formas de caracterização óptica de materiais, a reflexão, transmissão e absorção tem papel central na interação luz-matéria. Uma vez que a onda eletromagnética existe numa região do espaço, pode-se relacionar à luz uma potência por unidade de área se propagando na direção \mathbf{k} . Sendo esta o vetor de Poynting, definido pelo teorema de Poynting [10] como:

$$\mathbf{S} = \frac{1}{\mu}(\mathbf{E} \times \mathbf{B}) \quad (2.39)$$

Calculando a média temporal do vetor de Poynting, podemos definir a densidade de fluxo radiante, ou intensidade do campo elétrico, como:

$$I = \frac{1}{2}\epsilon v E_0^2 \quad (2.40)$$

Se $\mu_1 = \mu_2 = \mu_0$, define-se a quantidade de intensidade que foi refletida a partir de também medir a intensidade incidente:

$$R \equiv \frac{I_{refletida}}{I_{incidente}} = \left| \frac{E_{refletida}}{E_{incidente}} \right|^2 \quad (2.41)$$

O mesmo é válido para a quantidade de intensidade transmitida:

$$T \equiv \frac{I_{transmitida}}{I_{incidente}} = \frac{\epsilon_2 v_2}{\epsilon_1 v_1} \left| \frac{E_{transmitida}}{E_{incidente}} \right|^2 \quad (2.42)$$

Para um campo elétrico complexo medido transmitido através de uma amostra ($\tilde{E}_{amostra}$) e comparando com uma medida sem a amostra, portanto, o campo elétrico incidente ($\tilde{E}_{incidente}$), define-se uma transmitância complexa:

$$\tilde{T} = \frac{\tilde{E}_{amostra}}{\tilde{E}_{incidente}} \quad (2.43)$$

O módulo de \tilde{T} é justamente a transmitância definida na Equação 2.42 e a fase é a diferença de fase entre o pulso após passar na amostra e antes.

A absorbância pode ser definida como [11]:

$$\alpha = -2\ln(T(\omega)) \quad (2.44)$$

Num tratamento clássico da interação luz-matéria, a atenuação da intensidade da onda ocorre exponencialmente de acordo com o coeficiente de absorção $\alpha(\omega)$, esse ligado à parte imaginária do índice de refração. O coeficiente de absorção tem como parâmetro do material sua frequência de ressonância ω_0 , realizando assim em torno desta, uma atenuação em forma de Lorentziana [12].

$$\alpha(\omega) = \left(\frac{Ne^2}{mc\epsilon_0}\right) \frac{\omega^2 b}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega b)^2} \quad (2.45)$$

O parâmetro b é o fator de amortecimento, deixando a curva de absorção mais pronunciada quanto menor este for.

Ao determinar a posição das frequências de ressonância, pode-se ter informações importantes a cerca dos materiais da amostra e suas transições.

2.2 A Transformada de Fourier

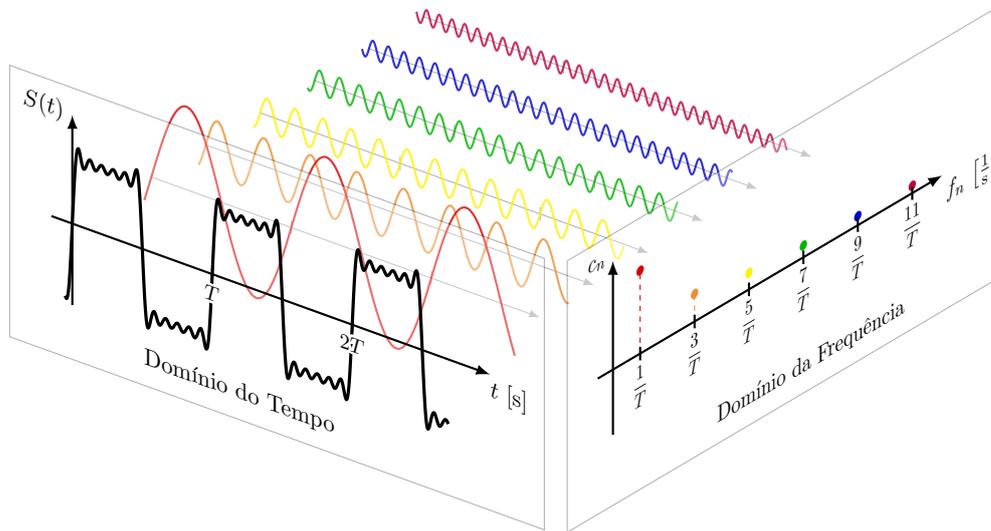


Figura 2.2: Demonstração do uso da Transformada de Fourier numa onda quadrada de período T e frequência f .

Pela resolução das Equações de Maxwell, uma onda eletromagnética descrita pela equação de onda pode ser tratada como uma superposição de ondas harmônicas planas [13]. Este é o Teorema de Fourier que é a base da óptica de Fourier. Consegue-se então desenvolver uma ferramenta teórica central em uma espectroscopia no domínio do tempo: representar um sinal no domínio da frequência a partir do sinal original. Esta ferramenta chama-se Transformada de Fourier.

2.2.1 As Séries de Fourier

Uma função periódica real $S(t)$, pode ser escrita como uma expansão da forma:

$$S(t) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(a_n \cos \left(n \frac{2\pi}{T} t \right) + b_n \text{sen} \left(n \frac{2\pi}{T} t \right) \right) \quad (2.46)$$

Em que T é o período da função. Os coeficientes a_n e b_n podem ser definidos ao multiplicar ambos os lados por $\cos \left(n \frac{2\pi}{T} t \right)$ ou por $\text{sen} \left(n \frac{2\pi}{T} t \right)$ e integrando de 0 à 2π .

$$a_n = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} f(t) \cos\left(n \frac{2\pi}{T} t\right) dt \quad (2.47)$$

$$b_n = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} f(t) \operatorname{sen}\left(n \frac{2\pi}{T} t\right) dt \quad (2.48)$$

Usando notação complexa, pode-se escrever tal função sendo como:

$$S(t) = \sum_{-\infty}^{\infty} c_n e^{2\pi i n t / T} \quad (2.49)$$

Pode-se obter c_n ao multiplicar os dois lados da função por $e^{-2\pi i m t / T}$ e integrar no intervalo de 0 à T (ou qualquer janela de tamanho T). No lado direito da igualdade, fora o coeficiente c_n , observa-se a seguinte relação:

$$\int_0^T e^{2\pi i n t / T} e^{-2\pi i m t / T} dt = T \delta_{mn} \quad (2.50)$$

δ_{mn} é o delta de Kronecker, que tem por definição:

$$\delta_{mn} = \begin{cases} 1, & \text{se } m = n \\ 0, & \text{if } m \neq n \end{cases} \quad (2.51)$$

Logo, após a multiplicação definida anteriormente, a Equação 2.49 será:

$$\frac{1}{T} \int_0^T S(t) e^{-2\pi i m t / T} dt = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n \delta_{mn} = c_m \quad (2.52)$$

Definindo assim o coeficiente c_n .

2.2.2 A Transformada de Fourier

O resultado anterior é válido apenas para funções periódicas, de forma que funções não periódicas equivalem à alargar o período T ao infinito. A soma da Equação 2.49 deve então virar uma integral [14].

Partindo da definição de:

$$\omega = n \frac{2\pi}{T} \quad (2.53)$$

E:

$$Tc_n = g(\omega) \quad (2.54)$$

Logo:

$$d\omega = \frac{2\pi}{T} dn \quad (2.55)$$

Aumentando infinitamente o número de passos n :

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} S_n = \int_{-\infty}^{\infty} S_n dn = \frac{T}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} S(\omega) d\omega \quad (2.56)$$

A Equação 2.49 do tópico anterior se transformam em:

$$S(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} g(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (2.57)$$

E c_n se transforma como sendo:

$$g(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} S(t) e^{-i\omega t} dt \quad (2.58)$$

$g(\omega)$ é chamada de transformada de Fourier de $S(t)$. Para manter uma certa simetria entre as Equações 2.57 e 2.58, pode-se colocar a constante 2π em ambas da seguinte forma:

$$S(t) = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} g(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (2.59)$$

$$g(\omega) = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} S(t) e^{-i\omega t} dt \quad (2.60)$$

2.2.3 A Transformada de Fourier Discreta

Pelo aparato experimental, o sinal é medido em passos e não de forma contínua. Então o sinal $S(t)$, medido a intervalos temporais $t = nT$, com T sendo o período da aquisição desse dado e n um número inteiro, é escrito como:

$$S(t) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(t - nT)S(nT) \quad (2.61)$$

De forma que $\sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(t - nT)$ é o impulso de Dirac, obtido a partir do Delta de Dirac (δ). Aplicando a Transformada de Fourier no sinal medido $S(t)$, obtém-se:

$$S(\Omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(t)e^{-i\Omega t} dt = \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(t - nT)S(nT)e^{-i\Omega t} dt \quad (2.62)$$

Com Ω sendo a frequência contínua, usando as propriedades do Delta de Dirac e definindo $\omega = \Omega T$ como a frequência discreta, pode-se escrever a Transformada de Fourier Discreta no Tempo do sinal $S(nT)$:

$$S(\omega) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} S(nT)e^{-i\omega n} \quad (2.63)$$

O algoritmo que realiza esse cálculo chama-se Fast Fourier Transform (FFT). Uma técnica muito empregada é o uso do *zeropadding*. Consiste, basicamente, na adição de zeros de forma que a quantidade de dados no domínio do tempo seja uma potência de dois e assim aumentar a velocidade do algoritmo da FFT. Porém, essa adição não tem como característica aumentar a resolução no domínio da frequência. Com essa técnica, a FFT gera uma visualização dos dados mais clara devido à uma interpolação. Para aumentar a resolução no domínio da frequência deve-se aumentar o número de passos no domínio do tempo.

2.3 A Radiação Terahertz

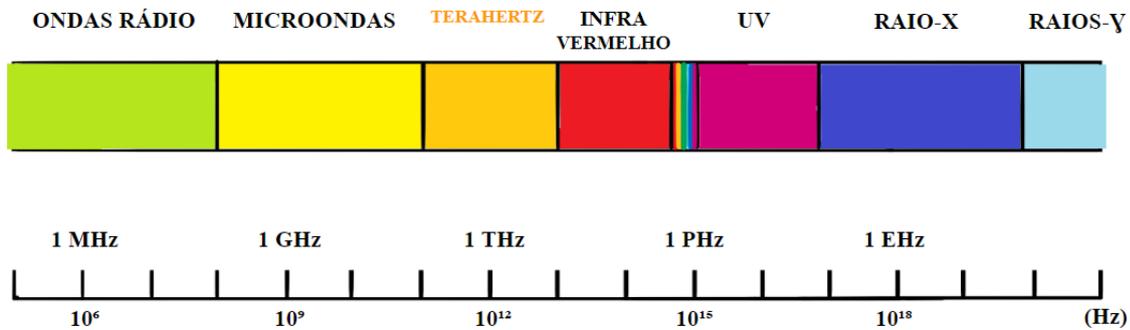


Figura 2.3: Representação da medida de espectroscopia no domínio do tempo. Cada ponto do gráfico do pulso THz corresponde a um pulso infravermelho chegando com uma diferença temporal diferente em relação ao início do pulso THz.

No espectro eletromagnético, onde organiza-se as radiações de acordo com o seu comprimento de onda (ou frequência ou energia), a frequência Terahertz se encontra numa faixa de intersecção entre as radiações infravermelho e micro-ondas (Figura 2.3).

Também chamada de radiação submilimétrica ou raios-T e conhecida até os anos 80 do Século XX [15] como infravermelho longínquo, essa região é delimitada comumente entre 30 μm e 3 mm.

Enquanto circuitos baseados em transistores produzem radiação em baixas frequências, tendo como limite superior cerca de 300 GHz, lasers produzem luz coerente em altas frequências mas tem seu limite inferior em torno de 30 THz. Ou seja, existe um intervalo no espectro eletromagnético, chamado Terahertz gap, que não é acessível por estas tecnologias [16].

Diversas formas de geração e detecção da radiação THz foram aprimoradas nas últimas décadas. Técnicas baseadas em explorar processos não-lineares de segunda ordem por retificação óptica em cristais não-lineares ou construir antenas fotocondutoras capazes de gerar radiação nessa faixa de energia, são opções viáveis comumente empregadas em experimentos com geração e detecção de THz a partir do uso de lasers pulsados de femtosegundo.

A energia de um fóton de frequência f é calculada por [17]:

$$E = hf \quad (2.64)$$

Sendo h a constante de Planck, c a velocidade da luz no vácuo e com $\lambda = c/f$, consegue-se realizar a equivalência entre comprimento de onda, frequência e energia. Os resultados obtidos ao aplicar tais equações para o intervalo de comprimento de onda de THz estão contidas na Tabela 2.1.

Comprimento de onda	Frequência	Energia
3 mm	0,1 THz	0,41 meV
30 μm	10 THz	41 meV

Tabela 2.1: Tabela de equivalência entre comprimento de onda, frequência e energia para o gap THz.

2.4 Fônons

Os modos fonônicos são aqueles que determinam as frequências vibracionais de uma rede cristalina, dando origem à quasipartícula nomeada como fônon. Em geral, esses modos vibracionais são classificados como longitudinais ou transversais, sendo estes referentes a um deslocamento paralelo ou perpendicular à direção de propagação da onda [18].

A quiralidade é uma propriedade de um objeto que não é idêntico à sua imagem. Com o aumento da complexidade da célula unitária na rede cristalina, os modos normais dos fônons tendem a se tornar quirais, devido à contribuição das componentes rotacionais [5]. Estes fônons quirais tem polarização circular e momento angular associados devido a movimentos circulares dos íons [19]. Ou seja, a quiralidade do fônon diz respeito à quebra de simetria do sentido da polarização circular, se tornando outro modo fonônico ao rotacionar em outra direção.

Fônons de materiais não-magnéticos costumam demonstrar essa propriedade quando a simetria de reversão temporal é quebrada com a aplicação de um campo magnético externo. Porém, recentemente foi teorizada [20] uma quiralidade intrínseca dos fônons próximos às extremidades da zona de Brillouin de uma rede atômica hexagonal assimétrica. Também foi observada a natureza quiral em uma monocamada de WSe_2 [21] via dicroísmo circular óptico.

Enquanto os modos vibracionais ativos no infravermelho estão associados à grandes mudanças no momento de dipolo, os modos vibracionais Raman ativos estão associados à grandes mudanças na polarizabilidade. Vibrações na região do THz costumam envolver muitos átomos, então estão associados às duas mudanças. Algumas ainda são superposições de múltiplos estados vibracionais, muito próximos energeticamente porém com simetrias diferentes [22].

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Apesar de outras espectroscopias (Raman ou FTIR) possibilitarem o acesso à interação com os fônons ópticos na região do THz em materiais, abaixo de 3 THz a razão sinal-ruído para esses sistemas costumam ser menor que em sistemas típicos de THz-TDS [23]. Além disso, não só a intensidade transmitida é obtida, mas também esta técnica fornece informação sobre a fase da onda, sendo um diferencial da THz-TDS.

Alguns materiais são centrais na produção e detecção da radiação THz por meio de uma espectroscopia no domínio do tempo. Neste capítulo, as características da Espectroscopia no domínio do tempo de THz, suas variações, bem como os principais equipamentos que foram utilizados serão detalhados em seu funcionamento e caracterizados.

Também discute-se o estado da arte do clinocloro, indicando as características estudadas até então e o limite que tais avaliações apresentam para o estudo aqui desenvolvido.

Uma alteração do setup foi utilizada para que se possibilite o estudo dos efeitos da polarização do sinal ao passar pela amostra.

Por fim, a montagem foi avaliada de forma a validar os dados que serão obtidos posteriormente. Essa avaliação foi desenvolvida ao fazer a espectroscopia no próprio ar atmosférico entre as antenas fotocondutoras que produzem e detectam a radiação THz. As linhas de absorção do ar atmosférico na região do THz são conhecidas pela ciência [24] e esse tipo de análise foi historicamente realizada como medida de controle [25].

3.1 A Espectroscopia Terahertz no Domínio do Tempo (THz-TDS)

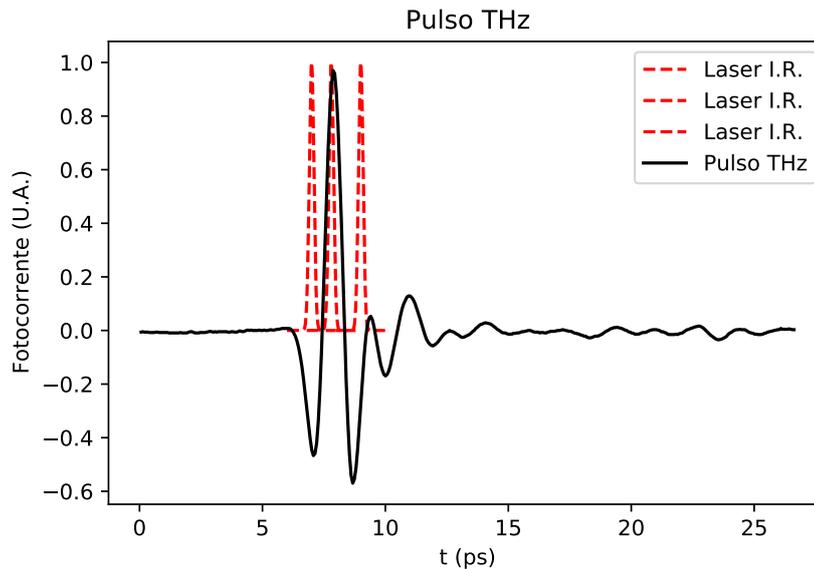


Figura 3.1: Representação da medida de espectroscopia no domínio do tempo. Cada ponto do gráfico do pulso THz corresponde a um pulso infravermelho chegando com uma certa diferença temporal em relação ao início do pulso THz.

A energia do fóton com frequência na faixa do THz é baixa, estando na mesma ordem de grandeza da energia térmica à temperatura ambiente ($E_{temp.ambiente} = k_b T \approx 26$ meV). Ou seja, as interações com a matéria que são observadas são aquelas atreladas a baixas ressonâncias: fônons ópticos e níveis energéticos de rotação e vibração de moléculas [26, 27].

Uma técnica empregada para o estudo da interação entre a luz e a matéria é a espectroscopia. Ao empregar tal técnica, consegue-se informações quanto a transmissão, absorção, reflexão, radiação ou espalhamento da radiação que foi empregada na amostra. Historicamente, a forma mais comum de realizar uma espectroscopia na região do THz é a partir da medição temporal do pulso de picosegundo [28]. Para esse tipo de espectroscopia se dá o nome de Espectroscopia no Domínio do Tempo.

A configuração necessária para esse tipo de produção de radiação será a partir de uma sincronização entre dois pulsos de laser de femtosegundo correspondentes à detecção e emissão. A detecção então não deverá integrar a energia do pulso recebido por inteiro, mas sim medir o

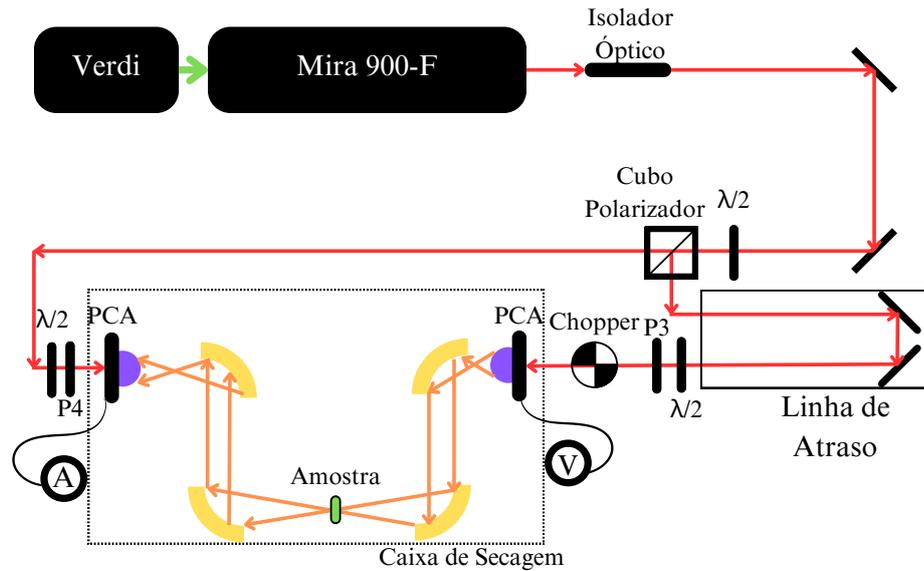


Figura 3.2: Montagem básica para THz-TDS.

sinal num período de tempo muito menor que qualquer mudança relevante na forma da onda de THz. O pulso de laser para emissão e detecção deverá ser gerado pelo mesmo laser, sendo dividido por um cubo polarizador em um feixe de bombeio (para geração) e um de prova (para detecção).

Adiantando (ou atrasando) um dos pulsos em relação ao outro, consegue-se mapear o pulso THz em sua totalidade, com baixo ruído de fundo e alta precisão temporal. Em geral, encontra-se o pico do pulso THz, ou seja, quando os pulsos de emissão e detecção chegam ao mesmo tempo, e varia-se o tamanho de um dos caminhos com uma linha de atraso, tomando o pulso por completo.

Um dispositivo de uso habitual para essa a geração e detecção de THz a partir de um laser pulsado de femtosegundo é por meio de uma antena fotocondutora (photoconductive antenna - PCA), a qual será discutida mais profundamente nas Seções 3.3.1 e 3.3.2. Como discutido nessas seções, nesse tipo de geração e detecção, a potência utilizada é um parâmetro importante. Então, uma placa de meia onda é disposta antes do cubo polarizador para controlar a potência enviada para cada um dos caminhos ópticos. Por esse mesmo motivo, foram fixados polarizadores horizontais antes das antenas com uma placa de meia onda, podendo controlar assim quanto de potência chega em cada uma das antenas.

O sinal obtido por esse tipo de dispositivo, em geral, é baixo, requerendo uma filtragem do ruído. Para minimizar esse efeito, o feixe infravermelho do caminho de bombeio é modulado

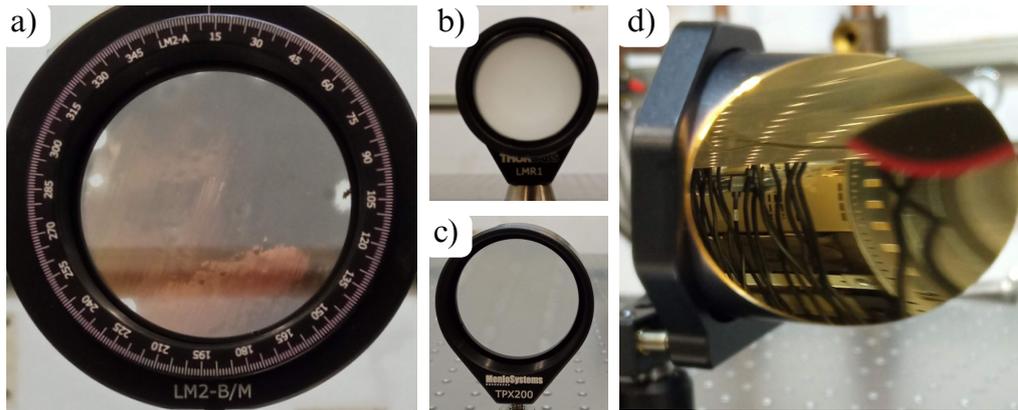


Figura 3.3: Elementos ópticos próprios para a região do THz. (a) Polarizador de grade (WGP). Foram adquiridas também lentes de TPX produzidos tanto pela Batop (b) e quanto pela MenloSystems (c). Espelhos parabólicos metálicos (d).

pele uso de um chopper óptico de frequência 1 kHz. A antena detectora é conectada à um lock-in que tem como sinal de referência a modulação do chopper, amplificando e medindo apenas sinais nessa frequência.

Se for necessária a manipulação óptica do feixe THz, deve-se usar elementos ópticos próprios para essa faixa de frequências. Muitos materiais utilizados para o infravermelho não apresentam as mesmas características para o THz. Fez-se então necessário o uso de espelhos parabólicos metálicos, modificando o ângulo de divergência e focalizando o feixe na região da amostra. A depender do uso, lentes de TPX (4-methylpentene-1-based olefin copolymer) são interessantes de serem utilizadas por suas dimensões compactas quando comparadas com um espelho parabólico. Porém, sua transmissão costuma ser menor que a reflexão dos espelhos metálicos. Por outro lado, os espelhos podem gerar uma pequena rotação de polarização do próprio feixe.

3.2 Laser Ti:Sapphire Mira Optima

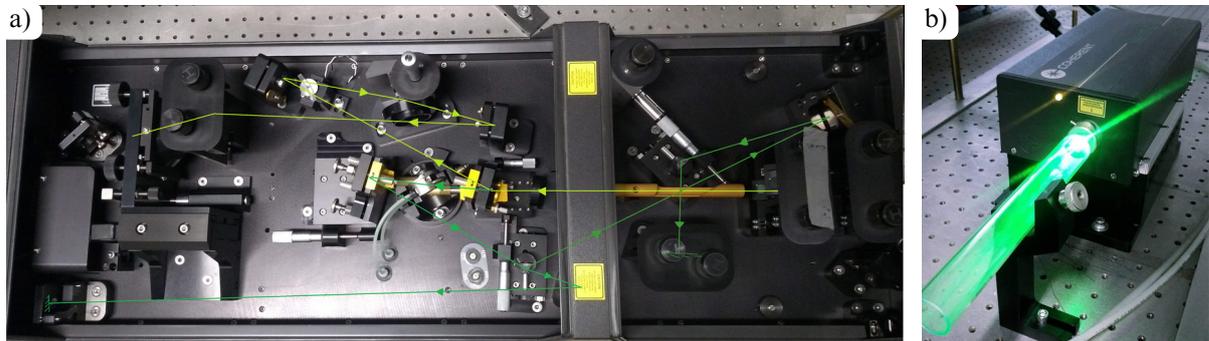


Figura 3.4: Sistema de laser de femto-segundos. (a) Cavityde *Coherent Mira 900-F*. (b) Laser *Coherent Verdi* de bombeio.

O sistema utilizado para a geração do feixe na região do infravermelho é constituído primeiramente de um laser Verdi G5. Este laser dispara um feixe de bombeio de 532 ± 2 nm de comprimento de onda e de potência máxima de 5,5 W. Então esse feixe bombeia a cavidade óptica comercial Ti:Sapphire Mira Optima 900-F, composta por um cristal de titânio:safira ($\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$) capaz de produzir um feixe infravermelho de comprimento de onda sintonizável entre 700 nm e 900 nm [29].

Manuseando o controlador do Mira, é possível operar em um regime de *mode-locking*, isto é, produzir pulsos de luz de duração curta, com uma taxa de repetição de 76 MHz. A duração do pulso é na ordem de centenas de femto-segundos (fs), tendo uma curta duração e sendo adequado para a geração e detecção de terahertz por meio de antenas fotocondutoras.

O Ti:Sapphire Mira Optima 900-F teve como potência de saída 0,641 W medidos no Power Meter PM400 da Thorlabs e uma largura de banda de $5,770 \pm 0,022$ nm com comprimento de onda de 780 nm na saída do laser de infravermelho com laser de bombeio Verdi G em sua potência máxima.

3.3 Antenas Fotocondutoras

Dentre a variedade de formas de geração e detecção de radiação Terahertz desenvolvidas nos últimos anos, uma comumente utilizada é a partir do uso de antenas fotocondutoras. Suas vantagens estão, por exemplo, em seu formato compacto, estabilidade e em operar em temperatura ambiente.

3.3.1 Geração por Antenas Fotocondutoras

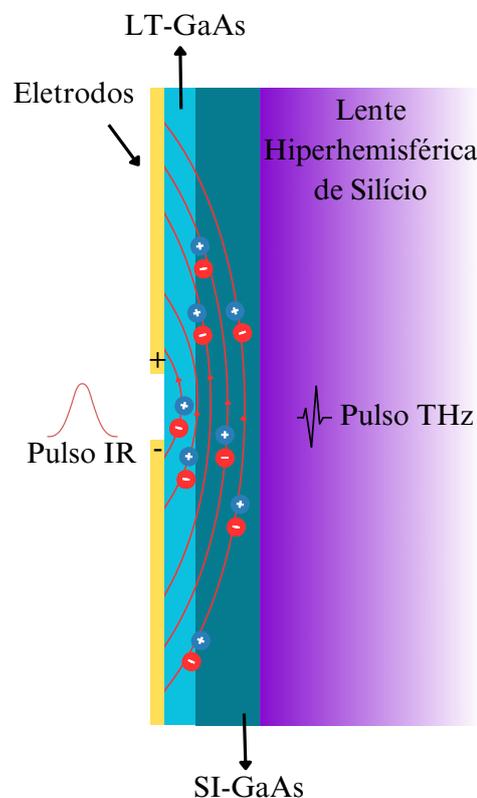


Figura 3.5: Ilustração, sem escala, do processo de geração de Terahertz via antena fotocondutora. Os materiais aqui representados no substrato são o LT-GaAs (Arseneto de Gálio crescido à baixa temperatura - low temperature-grown gallium arsenide) e o SI-GaAs (substrato semi-insulante de Arseneto de Gálio - Semi-insulating gallium arsenide).

É possível realizar a emissão de pulsos de subpicosegundos ao iluminar uma antena fotocondutora (Figura 3.5) com pulsos infravermelhos de um laser de femtosegundo [30]. Na construção da antena fotocondutora se encontra um substrato semiconductor com dois eletrodos metálicos depositados, tendo uma tensão de bias podendo ser aplicada entre eles. Sem a

aplicação do laser de femtosegundo, a antena pode ser tratada simplesmente por um capacitor carregado.

Se a energia do laser for maior que o *bandgap* do semiconductor que compõe o substrato, a aplicação de pulsos infravermelhos sobre o substrato entre os eletrodos gerará pares elétrons-buracos. A polarização desse laser deve ser paralela ao sentido da aplicação da tensão de bias. A tensão aplicada entre os eletrodos gerará uma aceleração dos elétrons livres, que, ao serem aprisionados em defeitos do substrato, diminuem a densidade de carga. A aceleração e decaimento dos portadores de carga livres que geram pulsos de radiação eletromagnética em escala temporal de subpicosegundo.

Usando um modelo simples e unidimensional de Drude-Lorentz [31], a densidade de corrente das cargas livres (j) no substrato depende da velocidade média (v) das cargas como:

$$j = -en_f v \quad (3.1)$$

Onde n_f é a densidade de cargas livres na antena. Enquanto a dependência temporal da densidade de carga é dada por [32]:

$$\frac{dn_f}{dt} = -\frac{n_f}{\tau_c} + G(t) \quad (3.2)$$

Com τ_c é o tempo de captura do portador pelo defeito do substrato e $G(t)$ descreve a geração de cargas livres pelo pulso de infravermelho. A dependência temporal da velocidade média e da polarização no modelo de Drude-Lorentz é:

$$\frac{dv(t)}{dt} = -\frac{v}{\tau_s} + \frac{e}{m^*} E_{mol} \quad (3.3)$$

$$\frac{dP_{sc}}{dt} = -\frac{P_{sc}}{\tau_r} + j(t) \quad (3.4)$$

O campo E_{mol} , na posição das cargas varia com $E_{mol} = E_{bias} - P_{sc}/\eta\epsilon$, com E_{bias} sendo o campo elétrico gerado pela diferença de potencial aplicada na antena de THz, P_{sc} é a polarização criada pelas cargas, o fator geométrico $\eta = 3$ para um material dielétrico isotrópico e ϵ é a permissividade do material. τ_s é o tempo de relaxação das cargas e τ_r é o tempo de

recombinação.

Com esses parâmetros e tirando a derivada temporal da variação temporal da velocidade, consegue-se chegar em:

$$\frac{d^2v(t)}{dt^2} + \frac{1}{\tau_s} \frac{dv}{dt} + \frac{\omega_p^2 v}{\eta} = \frac{eP_{sc}}{m^* \eta \epsilon \tau_r} \quad (3.5)$$

ω_p é a frequência do plasma. Como a Equação 3.5 é proporcional ao campo elétrico produzido pela antena THz, tendo os parâmetros para as Equações 3.1, 3.2 e 3.4, tem-se todas as informações sobre o campo elétrico produzido pela antena terahertz [33].

3.3.2 Detecção por Antenas Fotocondutoras

Para a detecção tem-se basicamente o mesmo fenômeno: enquanto o campo elétrico THz acelera os portadores criados pelo pulso de prova na antena, ela induz uma pequena fotocorrente. Este sinal é amplificado por um lock-in e medido em referência à frequência determinada por um chopper óptico. A detecção acontece apenas quando há sinal de prova, isto é: enquanto os elétrons da antena detectora estiverem excitados devido ao laser infravermelho, haverá detecção do sinal do pulso THz [34].

Utilizar a espectroscopia no domínio temporal é medir a transição do campo elétrico e não somente sua intensidade após passar por uma amostra, então consegue-se medir pontos diferentes do pulso a cada passo da linha de atraso. Para que se mantenha a sincronia entre os pulsos de emissão e de prova, já que o pulso de THz costuma durar poucos picossegundos, é utilizado um *beamsplitter* para dividir o pulso do laser em dois caminhos. Mede-se então a dependência temporal do campo em THz.

O sinal detectado será proporcional à intensidade do pulso do laser $I_{opt}(t)$ e o pulso de terahertz $E_{THz}(t)$ no tempo t :

$$S(t) \propto I_{opt}(t)E_{THz}(t) \quad (3.6)$$

A convolução de dois pulsos é:

$$S(t_1) \propto I_{opt}(t) * E_{THz}(t_1) \quad (3.7)$$

Como o pulso do laser tem uma duração menor que o pulso de terahertz, pode-se aproximar como uma função delta:

$$S(t_1) \propto I_{opt}(t) * E_{THz}(t_1) \approx \delta(t) * E_{THz}(t_1) = E_{THz}(t_1) \quad (3.8)$$

Logo, consegue-se medir o campo THz em função do tempo ao aplicarmos este feixe de prova do laser. Este sinal corresponde à amplitude de apenas um ponto temporal (t_1). Para conseguir medir todos os pontos utilizamos uma linha de atraso, conseguindo assim aumentar o tamanho do caminho óptico de um dos feixes divididos pelo cubo polarizador. Este aumento afetará o tempo em que o pulso leva para chegar à antena (t) com:

$$t = \frac{x}{c} \quad (3.9)$$

Onde c é a velocidade da luz e x o caminho percorrido. Assim, a velocidade em que a linha de atraso se move define a velocidade de amostragem no domínio temporal.

3.3.3 Antenas TERA8-1

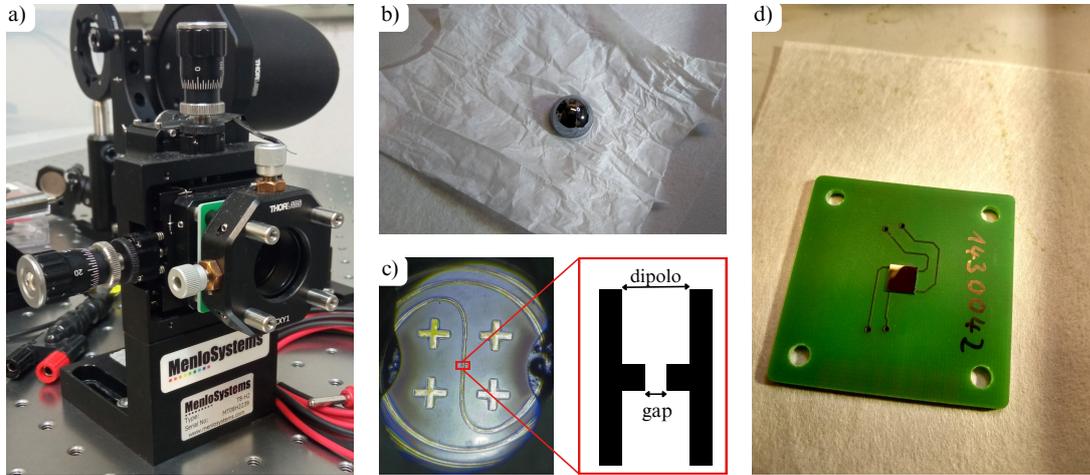


Figura 3.6: (a) Antena fotocondutora TERA8-1 no suporte T8-H2, ambos fabricados pela *MenloSystems*. (b) Lente hiper-hemisférica de silício que corrige a divergência da radiação THz emitida para $14,5^\circ$. (c) Dipolo da antena fotocondutora. O gap está no centro da estrutura e tem uma largura de $5\ \mu\text{m}$. As demais regiões do dipolo têm uma largura de $20\ \mu\text{m}$. (d) Antena fotocondutora TERA8-1.

A antena fotocondutora utilizada neste trabalho como antena emissora, foi fabricada pela *MenloSystems*. Essa antena é constituída por um substrato semi-isolante de GaAs, no qual foi crescido um filme fotocondutor de LT-GaAs (Arseneto de Galio crescido em baixas temperaturas). O dipolo tem um gap de $5\ \mu\text{m}$ de comprimento e tem um formato de *wrapped* como pode ser visto na Figura 3.6(c). Pelo fabricante, a potência do pulso infravermelho utilizado para criar os portadores no filme fotocondutor tem como limite máximo $10\ \text{mW}$ e a diferença de potencial máxima aplicada ao dipolo é de $30\ \text{V}$.

Com a antena fotocondutora, um suporte T8-H2, também fabricado pela *MenloSystems*, foi adquirido. A partir deste, consegue-se utilizar uma lente hiper-hemisférica de silício (Figura 3.6(b)) que corrige a divergência da radiação emitida para em torno de $14,5^\circ$ e acopla o pulso THz na interface substrato-ar. Em geral, lentes hiper-hemisféricas são construídas a partir do corte de uma esfera abaixo do seu plano central, sendo então uma parte maior que a metade de uma esfera. Este suporte tem controladores manuais que possibilita o alinhamento fino tanto do foco do pulso de infravermelho no *gap* do dipolo, como da lente hiper-hemisférica.

Parte da dificuldade da utilização dessa antena é o seu alto número de controles a serem

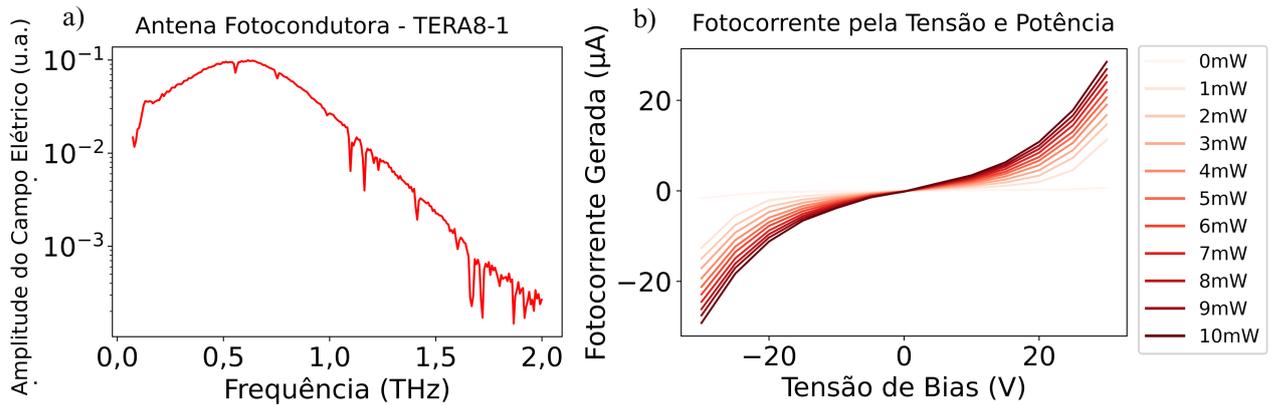


Figura 3.7: Caracterização da antena fotocondutora TERA8-1. (a) Banda do pulso eletromagnético de THz no ar atmosférico. (b) Comportamento da antena fotocondutora TERA8-1 quando se aplica uma potência incidente entre 0 mW e 10 mW e varia-se a tensão de bias aplicada.

operados para otimizar o sinal. A banda máxima obtida foi em torno de 2 THz (Figura 3.7 (a)). Esta foi obtida a partir da transformada de Fourier do sinal medido temporalmente ao percorrer o ar atmosférico, sem tratamentos estatísticos.

Uma caracterização dessa antena foi realizada (Figura 3.7(b)). Nota-se uma dependência exponencial da fotocorrente gerada pela tensão de bias aplicada. Isto tem coerência com o comportamento de um diodo metal/semicondutor/metal (ou diodo de Schottky) [35]. Além disso, há um crescimento da fotocorrente gerada ao aumentar a potência do pulso infravermelho incidente. Nota-se que esse crescimento diminui nas potências mais altas, isso se deve à um efeito de blindagem que ocorre na formação dos pares elétron-buraco [36].

A Figura 3.8 foi também uma caracterização da antena TERA8-1, na qual não se observa mudanças no formato do pulso THz ao se diminuir a tensão de bias aplicada.

Em geral, nos experimentos aqui relatados, essa antena será utilizada como emissora, com uma incidência do laser de infravermelho de 10 mW e com uma tensão de bias aplicada de 30 V.

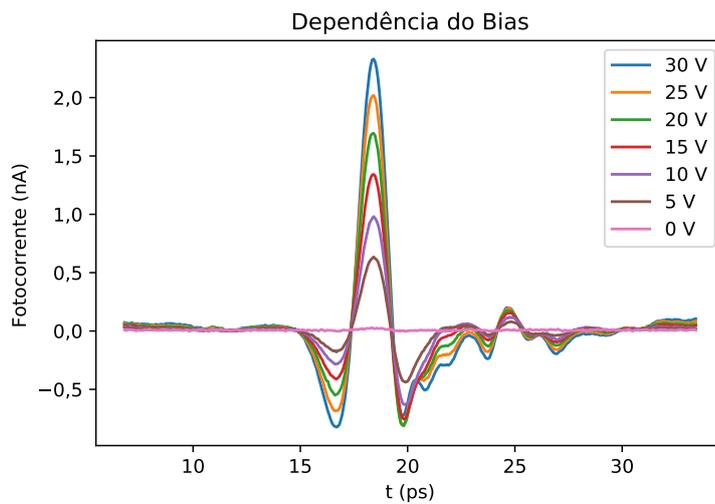


Figura 3.8: Dependência do formato do pulso pela tensão de Bias aplicada.

3.3.4 Antenas bPCA

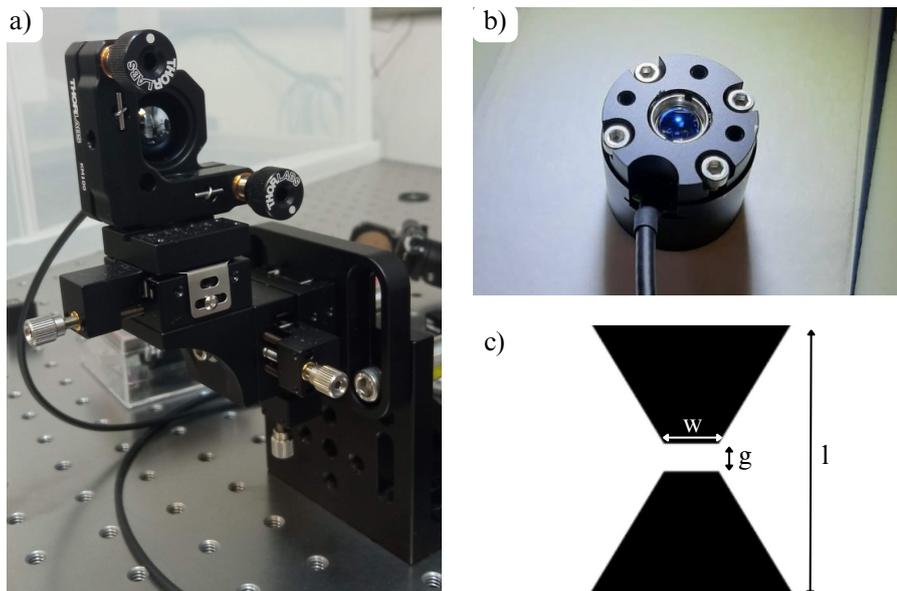


Figura 3.9: (a) Antena fotocondutora bPCA fabricada pela *Batop Optoelectronics* no suporte KM-100 da ThorLabs. (b) Detalhe da lente de infravermelho já alinhada com o gap do dipolo da antena fotocondutora. (c) Dipolo da antena fotocondutora. O gap tem um comprimento $w = 10\ \mu\text{m}$ e uma distância de $g = 5\ \mu\text{m}$. O comprimento da antena é de $l = 100\ \mu\text{m}$

A antena fotocondutora utilizada para a detecção foi a bPCA-100-05-10-800, fabricada pela Batop Optoelectronics. Quando comparada com a antena TERA8-1, esta apresenta algumas vantagens pela sua estrutura modular. Uma lente para um feixe infravermelho acoplada ao

suporte da antena, que ao acoplar, se posiciona de forma a focalizar o pulso infravermelho ao gap, também foi adquirida.

Uma lente colimadora TPX já num suporte compatível com a antena fotocondutora também foi adquirida. Com essa lente colimadora, o diâmetro do feixe THz é de 22 mm. Então, em comparação com a antena TERA8-1, sua montagem é mais simples. Não é necessário operar um grande número de graus de liberdade para conseguir focalizar o feixe infravermelho no gap ou mesmo colimar seu sinal.

Uma fibra acoplada à antena com um conector elétrico BNC permite uma conexão fácil com uma fonte de tensão, se for utilizada como antena emissora de THz. Pode-se conectar também com um lock-in, para ser utilizada como antena detectora de radiação THz. Para esse caso, um chip pré-amplificador instalado na antena possibilita a medição de tensão e não fotocorrente, proporcionando um sinal menos ruidoso.

O gap da bPCA possui formato de "gravata borboleta" (*bow-tie*), tendo as suas medidas informadas na Figura 3.9(c). Sua banda está representada na caracterização obtida na Figura 3.10(a). Assim, nota-se uma potência maior que a emitida pela antena TERA8-1, porém, com uma largura de banda menor, chegando em torno de 1,5 THz.

Pelo fabricante [37], a potência do pulso infravermelho deve ser no máximo de 10 mW e a diferença de potencial máxima aplicada ao dipolo é de 15 V. Na caracterização da Figura 3.10(b) nota-se, assim como para a antena TERA8-1, um efeito de blindagem dos portadores ao se aplicar pulsos de infravermelho com uma potência próxima da máxima definida no manual do fabricante.

Esta antena foi utilizada como detectora nos experimentos aqui relatados. Para isso, uma lente de TPX (Figura 3.3) é utilizada após o espelho parabólico que focaliza o THz na antena detectora (Figura 3.2).

Um limitante dessa antena é justamente o suporte no qual a lente é acoplada para colimar o feixe. Esse suporte tem a mesma ordem de grandeza do comprimento de onda do THz, podendo gerar efeitos de difração.

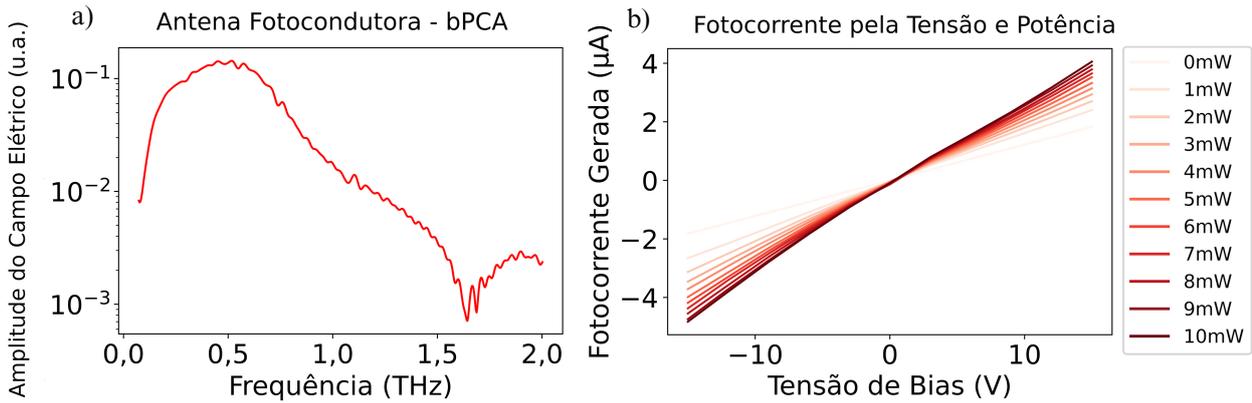


Figura 3.10: Caracterização da antena fotocondutora bPCA. (a) Banda do pulso eletromagnético de THz sem nenhum tratamento estatístico. (b) Comportamento da antena fotocondutora bPCA quando se aplica uma potência incidente entre 0 mW e 10 mW e varia-se a tensão de bias aplicada quando utilizada como antena de detecção.

3.4 Elipsometria

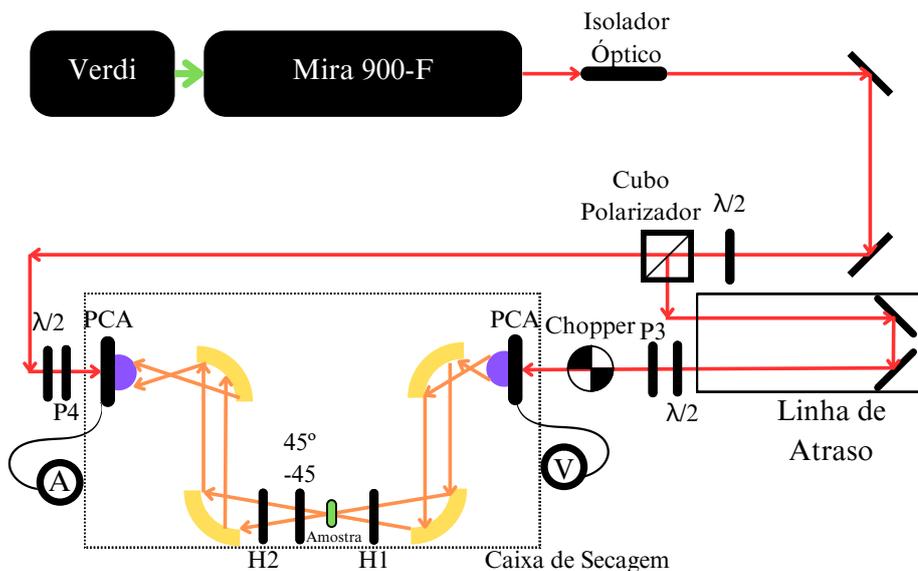


Figura 3.11: Variação da montagem básica de THz-TDS para medir mudanças no plano de polarização. Foram adicionados 3 polarizadores. O primeiro, fixo horizontalmente antes da amostra. Após a amostra, os outros dois polarizadores são dispostos, sendo o primeiro um polarizador analisador, medindo a diagonal (45°) ou antidiagonal (-45°) e o segundo fixo horizontalmente.

Apesar da técnica de THz-TDS alcançar o nível energético necessário para acessar os modos vibracionais e de fônon dos materiais, ela não permite, por si só, estudar as propriedades de materiais anisotrópicos, materiais birrefringentes ou mesmo a quiralidade dos fônons. Então uma variação do setup mais comum será necessária.

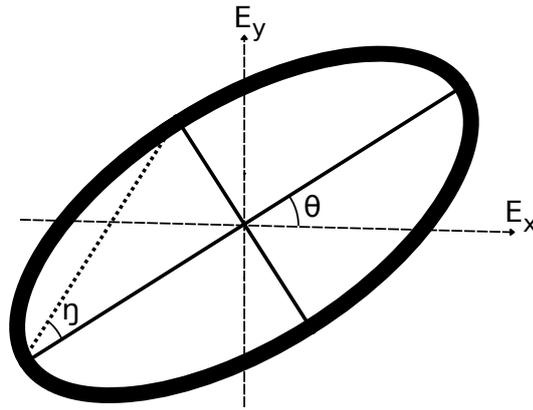


Figura 3.12: Diagrama definindo a rotação do plano de polarização θ e a elipticidade η numa onda de polarização elíptica.

Uma forma de estudar essa variedade de fenômenos está no emprego de polarizadores no caminho óptico do feixe THz. Três polarizadores foram posicionados logo antes e logo depois da amostra analisada. Enquanto o primeiro foi disposto antes da amostra e se mantinha fixo paralelo ao eixo de emissão e detecção do feixe THz, o segundo foi colocado à 45° (diagonal) ou -45° (anti-diagonal), funcionando como um polarizador analisador posicionado após a amostra. Um terceiro polarizador fixo na horizontal compõe esse sistema após o polarizador analisador. Dessa forma, se houver alguma rotação do plano de polarização do feixe THz ao passar pela amostra, haverá uma certa diferença entre as amplitudes dos campos elétricos medidos pelos polarizadores na diagonal (E_1) e na anti-diagonal (E_2).

Somando vetorialmente os campos elétricos medidos pelos polarizadores, obtém-se os campos horizontal E_x e vertical E_y . Uma base circular é conveniente para um estudo dessa natureza e pode ser obtida com as seguintes relações:

$$E_{\pm} = \frac{1}{2}(E_x \pm iE_y) \quad (3.10)$$

As componentes circulares E_+ e E_- representam, respectivamente, as polarizações à direita e à esquerda de uma onda se movendo na direção z positiva. As transmissões complexas desses campos ($T_{\pm} = E_{\pm}/E_x^{ref}$, com E_x^{ref} sendo a polarização incidente na amostra) possibilitam calcular a rotação de Faraday complexa (θ_f) [38]:

$$\theta_f = -\arctan\left(i\frac{T_+ - T_-}{T_+ + T_-}\right) \quad (3.11)$$

onde sua parte real equivale à rotação do plano de polarização da luz transmitida pela amostra (θ) e a parte imaginária a elipticidade do campo elétrico transmitido (η) (Figura 3.12).

3.5 Extração de Parâmetros Ópticos

A técnica de THz-TDS permite a extração de parâmetros ópticos de forma direta de seu espectro de transmissão definido pela Equação 2.43. Uma amostra de espessura d e índice de refração complexo \tilde{n}_s , imersa em um meio de índice de refração complexo \tilde{n}_a , que é homogênea e de faces planas e paralelas, tem uma transmissão da radiação em função da frequência podendo ser escrita como [39]:

$$\tilde{T}(\omega) = \frac{4\tilde{n}_s(\omega)\tilde{n}_a}{(\tilde{n}_s(\omega) + \tilde{n}_a)^2} \exp\left\{-i(\tilde{n}_s(\omega) - \tilde{n}_a)\frac{\omega d}{c}\right\} \tilde{F}(\omega) = T(\omega)e^{i\phi(\omega)}\tilde{F}(\omega) \quad (3.12)$$

$T(\omega)$ é a amplitude do espectro de transmissão e $\phi(\omega)$ é a diferença de fase entre o campo elétrico transmitido pela amostra em relação à referência (sem a amostra). $\tilde{F}(\omega)$ representa o efeito de Fabry-Pérot:

$$\tilde{F}(\omega) = \frac{1}{1 - (\tilde{n}_s - \tilde{n}_a/\tilde{n}_s + \tilde{n}_a)^2 \exp\{-2i\tilde{n}_s(\omega d/c)\}} \quad (3.13)$$

Esse efeito ocorre pelas múltiplas reflexões internas na amostra. Quando essas reflexões são de fácil identificação, estando longe do pulso principal, a partir da aplicação de janelas ao pulso temporal consegue-se cortar tais reflexões. Para este caso, se deduz que $\tilde{F}(\omega) = 1$.

O meio no qual a amostra está imerso neste experimento é o ar, tendo um índice de refração real de $n_a = 1$. Com a definição de índice de refração da Equação 2.38, pode-se dividir a parte real e a parte imaginária de $\tilde{T}(\omega)$, de forma que:

$$\text{Im}\{\tilde{T}(\omega)\} = \exp\left\{i\frac{\omega}{c}(n_s(\omega) - 1)d\right\} = e^{i\phi(\omega)} \quad (3.14)$$

$$\text{Re}\{\tilde{T}(\omega)\} = \frac{4n_s(\omega)}{(n_s(\omega) + 1)^2} \exp\left\{-\frac{\omega}{c}\kappa_s(\omega)d\right\} = T(\omega) \quad (3.15)$$

Obtendo-se o índice de refração como:

$$n_s(\omega) = 1 + \frac{c}{\omega d} \phi(\omega) \quad (3.16)$$

E o coeficiente de extinção:

$$\kappa_s(\omega) = -\frac{c}{\omega d} \ln \left(T(\omega) \frac{(n_s(\omega) + 1)^2}{4n_s(\omega)} \right) \quad (3.17)$$

O índice de refração depende linearmente da diferença de fase entre os pulsos da amostra e da referência. Porém, essa fase quando extraída por uma função de arco-tangente, estará definida entre $-\pi/2$ e $\pi/2$. Desamarrar a fase é justamente o processo que a transforma em uma fase contínua, recuperando a fase original. Notou-se que este processo é muito sensível, sendo importante uma análise criteriosa. A simples aplicação da função *unwrapping* do pacote *NumPy* da linguagem Python pode causar resultados errados, principalmente em regiões de ressonância. Por isso, foi utilizado o método presente em [40].

Ao identificar a localização temporal do pico do pulso de referência ($t_{0,ref}$) e do pulso transmitido pela amostra ($t_{0,sam}$) na janela temporal, após a aplicação de uma transformada de Fourier, a fase da campo elétrico de referência deve ser aproximadamente $\phi_{0,ref}(f) = 2\pi f t_{0,ref}$. O mesmo vale para o campo elétrico transmitido pela amostra ($\phi_{0,sam}(f) = 2\pi f t_{0,sam}$).

Com as transformadas de Fourier dos sinais de referência ($\tilde{E}_{ref}(\omega)$) e da amostra ($\tilde{E}_{sam}(\omega)$), se obtém as fases reduzidas:

$$\phi_{ref}^{red} = \text{fase}(\tilde{E}_{ref}(\omega) \exp\{-i\phi_{0,ref}\}) \quad (3.18)$$

$$\phi_{sam}^{red} = \text{fase}(\tilde{E}_{sam}(\omega) \exp\{-i\phi_{0,sam}\}) \quad (3.19)$$

Com diferença temporal dos dois pulsos t_{offset} , a diferença de fase total então será:

$$\delta\phi = \phi_{sam}^{red} - \phi_{ref}^{red} - \phi_{0,ref} + \phi_{0,sam} + \phi_{offset} \quad (3.20)$$

Dessa forma, não se compensou a fase de forma não intencional, principalmente na região da ressonância.

3.6 Clinocloro

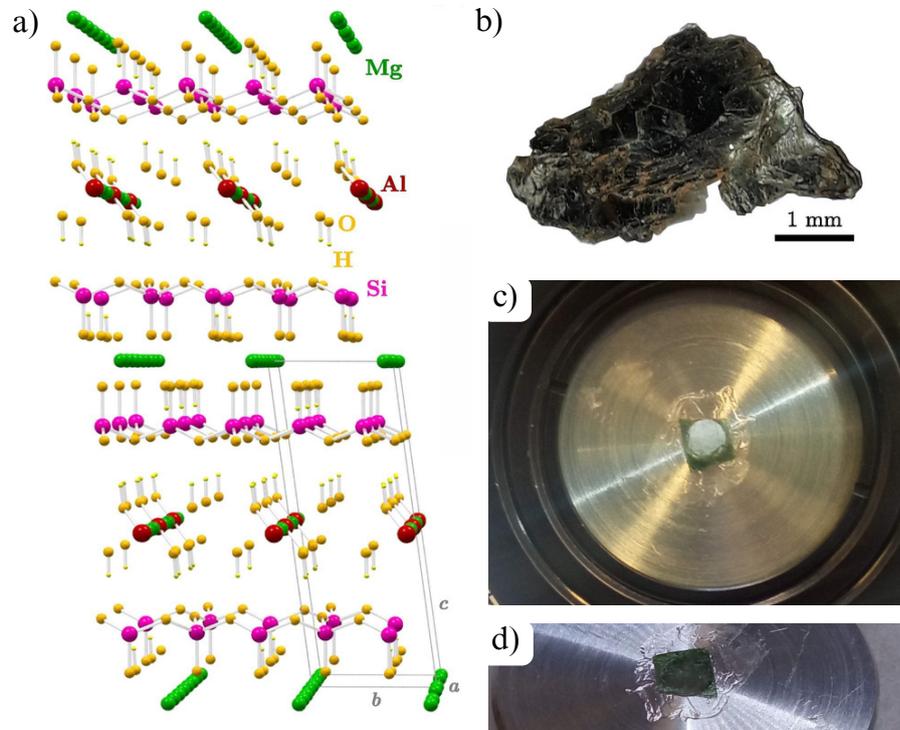


Figura 3.13: (a) Estrutura atômica do clinocloro. (b) Bulk de clinocloro (Figuras extraídas de [41]). (c) e (d) Amostra utilizada neste experimento.

O Clinocloro ($Mg_5Al(AlSi_3)O_{10}(OH)_8$) é um mineral filossilicato do grupo das cloritas que tem capacidade de ser esfoliado mecanicamente [42]. Esta técnica empregada para a obtenção de materiais bidimensionais como o grafeno [43] e o fosforeno [44], possibilita também a sintetização do clinocloro bidimensional. Pela sua abundância na natureza, é considerado uma fonte barata de material bidimensional.

A estrutura lamelar do clinocloro (Figura (3.13(a)) [41] consiste em uma camada de óxido de silício tetraedral, no qual um átomo de alumínio (Al) ocupa o lugar do quarto silício, intercalando com dois tipos de camadas octahedrais, sendo uma delas de íons bivalentes de magnésio (Mg) como átomo central e a outra formada por íons de alumínio e de magnésio como átomos centrais do octaedro com grupos de hidroxila (OH) nos vértices.

Variações em sua composição química e em sua estrutura cristalina são esperadas a depender do ambiente geológico no qual foi formado, podendo, por exemplo, apresentar ferro (Fe^{2+}) na camada octaédrica do material [45]. Esses defeitos e impurezas na rede cristalina

são, em geral, desafios para que se use minerais em aplicações de materiais bidimensionais. O estudo dessas variações do clinocloro e como elas implicam em suas aplicações, tem papel fundamental para o uso em sensores e dispositivos eletrônicos.

Em [41] foi observado que o clinocloro é um isolante de bandgap em torno de 3,6 eV e que a presença de defeitos e impurezas modificam significativamente as propriedades do material. A ordem de grandeza do bandgap eletrônico é muito maior que a energia de um fóton na região do THz.

Uma simulação DFT [46] demonstrou que esse mineral tem mais de 100 modos ativos de fônons, sendo 3 destes fônons acústicos. Na região entre 0 – 500 cm^{-1} foram encontrados 64 modos ópticos, sendo 33 infravermelho ativos e 31 Raman ativos. Este cálculo foi realizado para um clinocloro ideal, sem defeitos ou impurezas.

Caracterizações na faixa do THz da serafinita [47], uma variação do clinocloro, foram publicadas recentemente. No entanto, pela complexidade da estrutura cristalina das cloritas quando formadas em diferentes condições, sua resposta óptica nesta faixa deve também variar com os defeitos e impurezas presentes.

O bulk da amostra utilizada foi extraída no Estado de Minas Gerais, no Brasil e o pedaço analisado foi disponibilizado pela Dra. Ingrid Barcelos do CNPEM. A amostra foi obtida a partir do corte do bulk, ficando com 0,175 mm de espessura e caracterizada anteriormente em [41] e formando aproximadamente um quadrado de lado 3 mm.

3.7 Teste da Acurácia do Sistema a Partir da Transmissão no Ar

A avaliação da precisão do setup foi realizada a partir de medidas de transmissão da radiação THz no ar atmosférico e dessa forma, foi possível comparar com resultados obtidos na literatura. Para isso, realizou-se medidas de espectroscopia no domínio do tempo alterando tanto a constante temporal de integração do lock-in, quanto a umidade relativa do ar no qual o feixe THz percorre. Das quatro medidas realizadas, duas realizaram-se com 30 ms de integração do sinal do lock-in, para as umidades relativas de 53,85% e 5,30% cada e duas com o tempo de 300 ms, para as umidades relativas de 53,85% e 7,30%. O tempo de integração é o intervalo de tempo durante o qual o lock-in mede a fotocorrente do sinal de entrada. Quanto maior o tempo de integração, mais dados serão acumulados pelo lock-in e, portanto, exibirá uma resolução de frequência mais alta. O tempo de resposta nesse caso será maior.

Também foi verificado o quanto a aplicação de *zeropadding* e de uma janela *Hamming* afeta a precisão dos picos de transmissão. Assim, completou-se com zeros o início da medida, de forma que o pico do pulso THz estivesse temporalmente no centro da medida e que o total de dados seja 4096. Valores maiores para a quantidade de dados não apresentou mudanças significativas na visualização de dados. É importante ressaltar que apenas adicionar zeros aos dados é equivalente a aplicar uma janela retangular aos dados (Figura 3.14).

A antena Batop foi utilizada tanto para emissão quanto para detecção, tendo seu sinal percorrido 1 m. O espaço entre a emissão e a detecção, contendo todo o caminho percorrido pelo pulso THz, foi isolado com uma caixa onde era possível alimentar com nitrogênio gás, secando o ar para realizar medidas em baixa umidade .

A transmissão foi calculada a partir da Equação 2.42, tomando sua parte real.

Foram ajustadas retas em intervalos de frequência no qual a transmissão tem comportamento aproximadamente linear, determinando a incerteza dos dados de transmissão (σ) ao estimar a incerteza do dado (S_i) que, para a reta ajustada, o χ^2 seja aproximadamente igual ao número de graus de liberdade.

Então pode-se determinar a incerteza dos dados de transmissão a partir da seguinte equação:

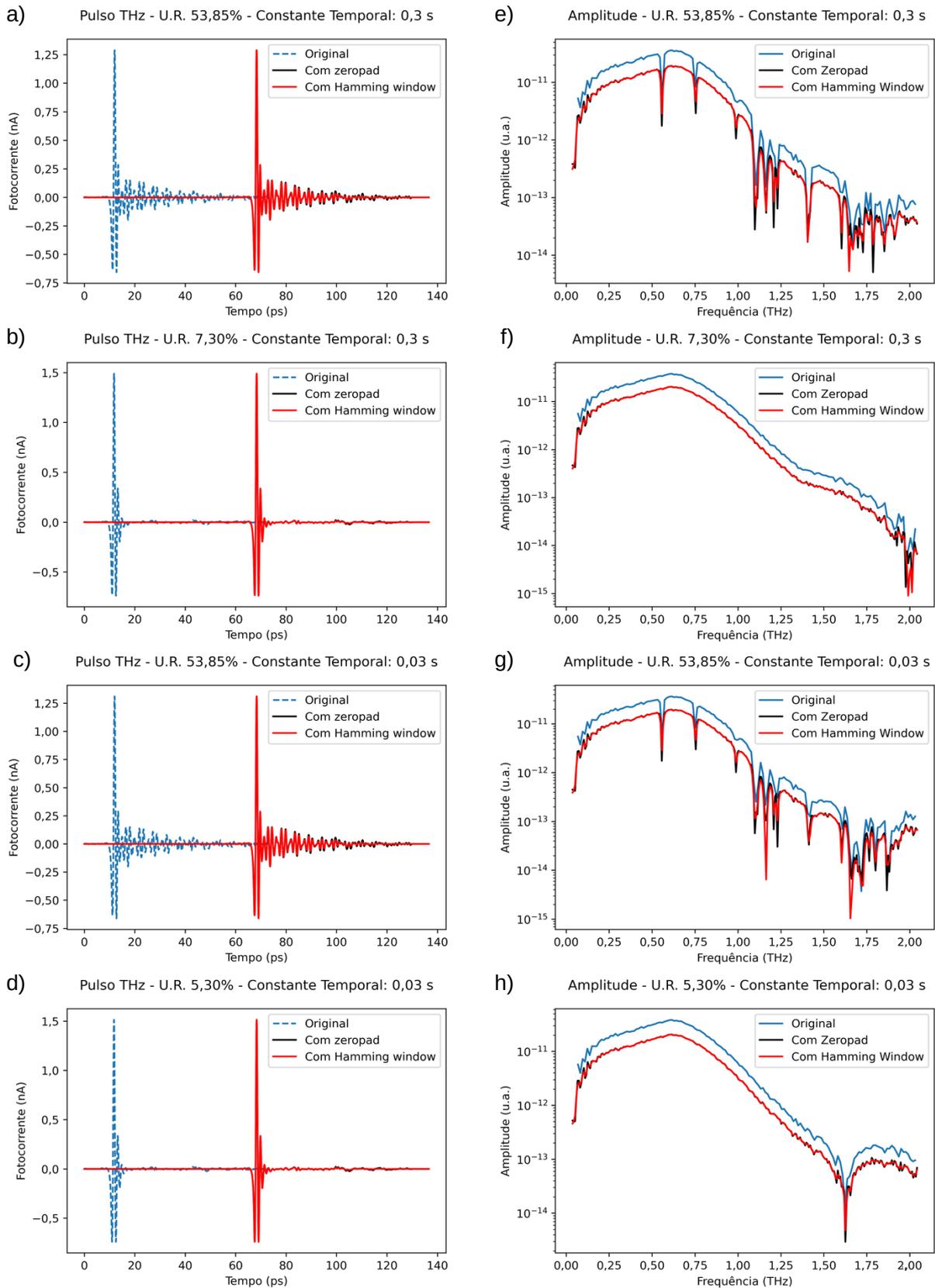


Figura 3.14: (a) Medida de espectroscopia no domínio do tempo do ar atmosférico utilizando 0,3 segundos de constante temporal no lock-in com umidade relativa de 53,85% e (b) com umidade relativa 7,30%. (c) Mesma medida do ar atmosférico, mas utilizando 0,03 segundos de constante temporal no lock-in com umidade relativa de 53,85% e (d) com umidade relativa de 5,30%. (e), (f), (g) e (h) são as respectivas amplitudes da transformadas de Fourier das fotocorrentes no domínio do tempo.

Incerteza dos dados de Transmissão	
Constante temporal: 0,3 s	0,002
Constante temporal: 0,3 s com <i>zeropadding</i>	0,008
Constante temporal: 0,3 s com janela <i>Hamming</i>	0,003
Constante temporal: 0,03 s	0,002
Constante temporal: 0,03 s com <i>zeropadding</i>	0,015
Constante temporal: 0,3 s com janela <i>Hamming</i>	0,004

Tabela 3.1: Incerteza dos dados de transmissão ao realizar um ajuste linear em intervalos definidos de forma que a incerteza dos dados ajustados pela reta tenha como χ^2 um valor igual ao número de graus de liberdade desse intervalo.

$$\sigma = S_i \sqrt{\frac{\chi^2}{NGL}} \quad (3.21)$$

Os gráficos que haviam a possibilidade de ajustar mais de uma reta, atentando a ter ao menos 10 graus de liberdade cada, combinou-se da seguinte forma:

$$\sigma = \sqrt{S_1^2 \frac{\chi^2}{NGL} + S_2^2 \frac{\chi^2}{NGL}} \quad (3.22)$$

As incertezas para cada ponto de transmissão de cada gráfico estão presentes na Tabela 3.1. Consegue-se avaliar que não há uma mudança considerável nas incertezas dos dados quando comparados as medidas com as constantes temporais de 300 ms e 30 ms. Isto deve ser levado em consideração ao realizar experimentos nos quais os parâmetros avaliados (por exemplo, temperatura) não são constantes no tempo. Por esse resultado, medidas longas temporalmente não teriam menos ruídos que uma mais instantânea.

Como parte dos parâmetros ópticos extraídos pela técnica de THz-TDS dependem das absorções encontradas na região estudada, a avaliação da acurácia do sistema foi feita a partir da determinação do centro do vale de absorção, comparando com valores encontrados na literatura. Foram ajustadas funções Lorentzianas aos vales (Figura 3.15), os resultados estão dispostos na Tabela 3.2.

Consegue-se concluir então que os resultados obtidos pelo setup construído são confiáveis, podendo utilizar a espectroscopia no ar atmosférico como medida de controle ao realizar mudanças em sua configuração. Não se encontrou diferenças significativas entre os resultados obtidos com o uso das constantes temporais 0,3 s e 0,03 s. No entanto, o uso de uma alta constante temporal aumenta o tempo que uma medida será feita, prejudicando medidas nas quais um dos

	1° vale (THz)	2° vale (THz)	3° vale (THz)
Constante temporal: 0,3 s	0,5570(3)	0,7516(7)	0,987(1)
Constante temporal: 0,3 s com <i>zeropadding</i>	0,5573(1)	0,7519(1)	0,9882(4)
Constante temporal: 0,3 s com janela <i>Hamming</i>	0,5572(1)	0,7523(1)	0,9881(3)
Constante temporal: 0,03 s	0,5569(3)	0,7514(6)	0,9870(13)
Constante temporal: 0,03 s com <i>zeropadding</i>	0,5572(1)	0,7518(1)	0,9888(4)
Constante temporal: 0,03 s com janela <i>Hamming</i>	0,5572(1)	0,7522(1)	0,9879(3)

Tabela 3.2: Resultados do ajuste de Lorentziana aos vales dos gráficos de Transmissão de THz no ar.

parâmetros varia rapidamente com o tempo, por exemplo no caso de um criostato saindo de uma baixa temperatura para a temperatura ambiente.

O uso do *zeropadding*, como esperado, melhora a visualização porém não aumenta a resolução dos parâmetros obtidos. O mesmo vale para uso da janela hamming. Este último, não se observou mudanças significativas quando comparado com os dados nos quais só o *zeropadding* foi aplicado. Pode-se ter como causa não ser fácil a identificação de reflexões no pulso temporal do THz modificado pela passagem pelo ar. Logo, não só reflexões foram atenuadas, mas também o próprio sinal foi atenuado.

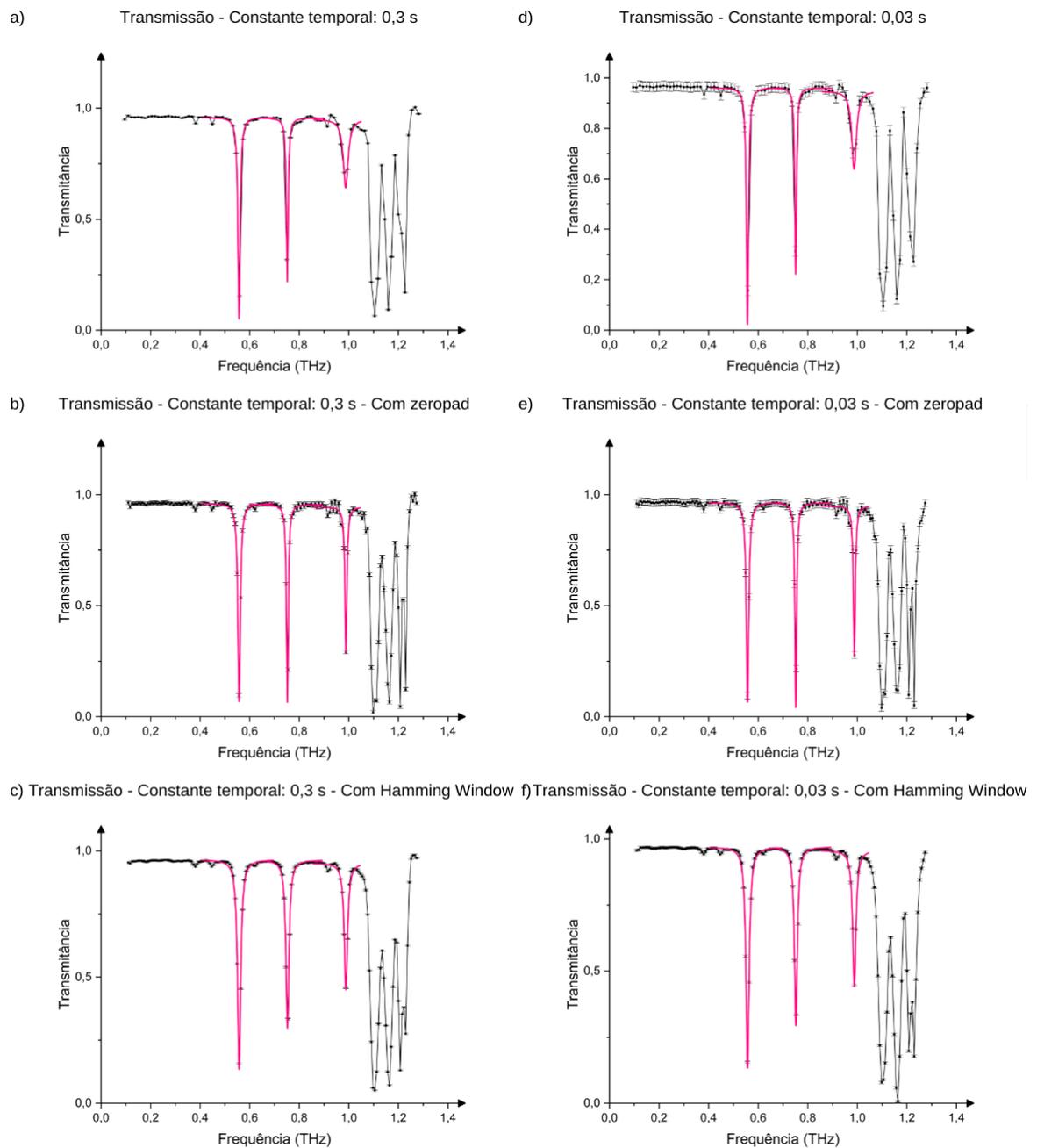


Figura 3.15: Transmissão da radiação THz no ar atmosférico medindo com a constante temporal de 0,3 segundos no lock-in (a), adicionando zeros aos dados (b) e aplicando uma hamming window (c). (d), (e), (f) o mesmo para a constante temporal de 0,03 segundos no lock-in.

Capítulo 4

Resultados: Caracterização do Clinocloro

4.1 Caracterização Inicial: Parâmetros Ópticos

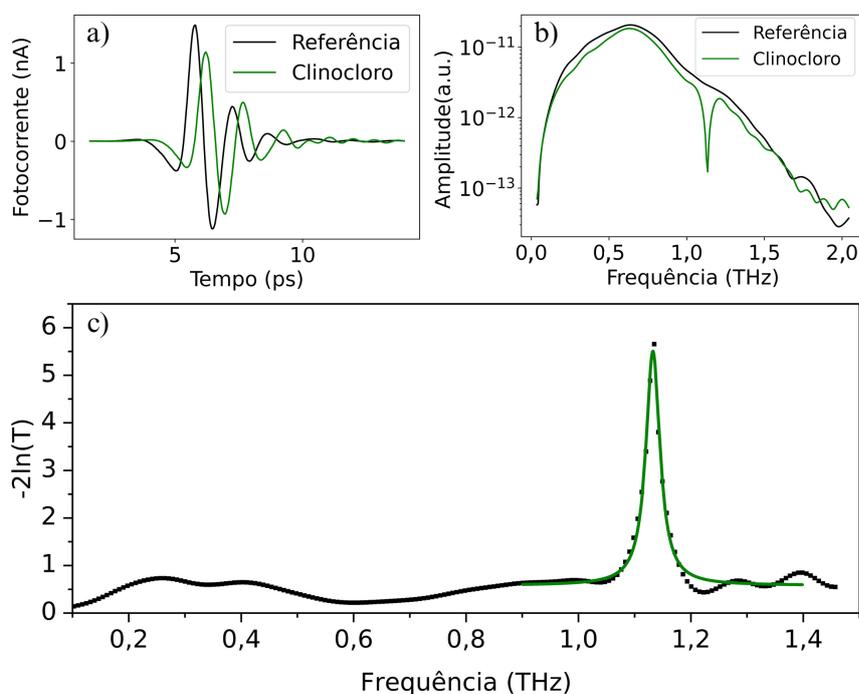


Figura 4.1: (a) Pulso antes de chegar na amostra de clinocloro (preto) e pulso THz transmitido pela amostra de clinocloro (verde). (b) Banda transmitida pelo clinocloro (verde) em comparação com a referência (preto). (c) Absorbância do clinocloro com o ajuste de uma curva Lorentziana na frequência de ressonância. A frequência de ressonância encontrada foi de 1,13 THz para uma largura à meia altura de 0,03 THz. O fator de qualidade portanto é 38.

Inicialmente, uma espectroscopia THz-TDS de transmissão foi realizada. Para isso, duas medidas foram necessárias. A medida de referência, com o porta amostra com um furo de 3 mm de diâmetro e o feixe THz atravessando o ar atmosférico seco (5 % de umidade relativa).

O furo do porta-amostra foi justamente o qual não gera perdas significativas do sinal de

THz, já que este foi estimado em torno de 3 mm. Além disso, a amostra cobre totalmente esse furo, não passando feixe THz que não interagiu com a amostra pelas bordas. O clinocloro então foi colocado no porta amostra e ao ser atravessado pelo feixe THz, consegue-se estudar como o campo elétrico foi modificado.

Ao analisar o pulso THz transmitido pela amostra (Figura 4.1(a)), uma diferença de fase entre a referência e o clinocloro é notada. Da amplitude do campo elétrico (Figura 4.1(b)), percebe-se uma absorção alta numa frequência de ressonância e uma pequena atenuação do sinal. Para estudar melhor essa ressonância, foi ajustada uma curva Lorentziana (Figura 4.1(c)), de forma que os parâmetros extraídos foram justamente a frequência de ressonância e sua largura à meia altura. A frequência de ressonância encontrada foi de 1,13 THz para uma largura à meia altura de 0,03 THz. Consegue-se estimar o fator de qualidade ($Q - factor = f/\Delta f$) como 38. Quando comparado com o obtido em [47] para as absorções da serafinita, é um alto fator de qualidade.

Com a amplitude do espectro de transmissão e a diferença de fase entre os sinais de referência e transmitido pela amostra, aplica-se o modelo para extração de parâmetros ópticos de amostras espessas sem substrato. Consegue-se então, obter o índice de refração complexo ($\tilde{n} = n + i\kappa$), sendo n o índice de refração e κ o coeficiente de extinção (Figura 4.2).

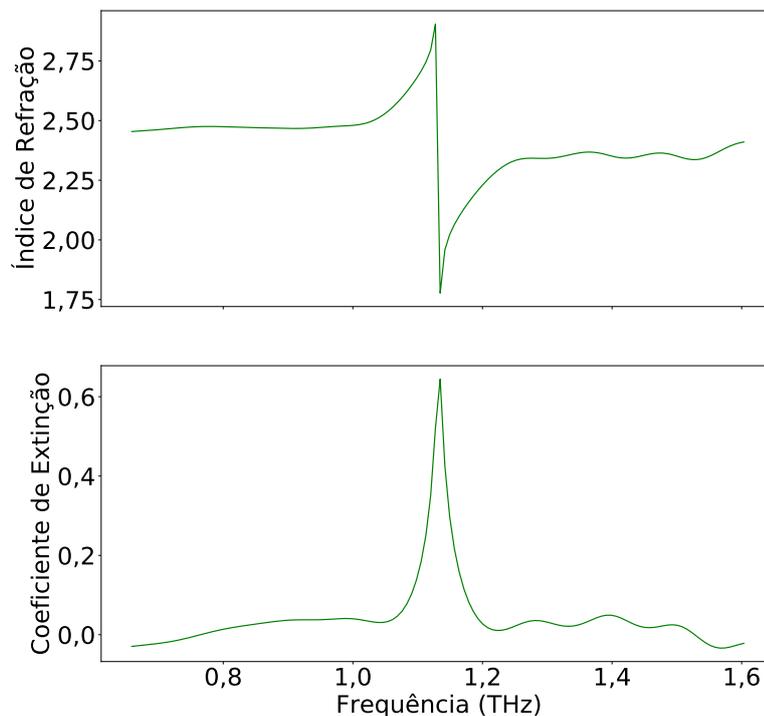


Figura 4.2: Índice de refração e coeficiente de extinção do clinoclite na região da ressonância.

4.2 Estudo da Birrefringência do Clinocloro

Pela polarização do feixe THz emitido pela antena estar no mesmo plano de polarização da radiação incidente em seu dipolo, pode-se considerar que ela seja horizontal. Consegue-se então estudar a conhecida birrefringência do clinocloro ao girar a amostra e aplicar a radiação em diversos ângulos diferentes de incidência. Para isso, a amostra foi disposta num suporte rotativo com escala de ângulo em graus. Medidas de THz-TDS foram realizadas a cada 10° de rotação da amostra com a variação do setup destinada à elipsometria (Capítulo 3.4). A amostra foi alinhada por um lado com o plano horizontal, sendo os ângulos aqui informados arbitrários conforme a escolha do 0°.

Estudou-se como o índice de refração complexo se comportou tanto numa região de alta amplitude do campo elétrico (0,5 THz) como na região da ressonância do fônon óptico. Foi possível estudar a Rotação de Faraday complexa da polarização da luz transmitida pelo clinocloro também nas duas regiões.

4.2.1 Estudo na frequência de 0,5 THz

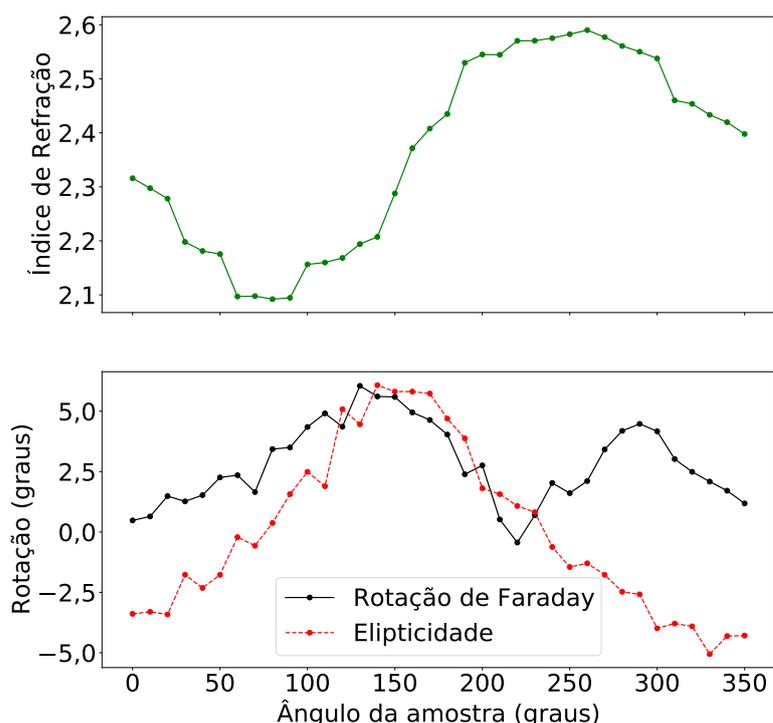


Figura 4.3: Índice de refração e coeficiente de extinção do clinocloro na região da ressonância.

Por estar longe da frequência de ressonância obtida no estudo anterior e estar localizada na parte alta da amplitude do sinal, a região em torno da frequência de 0,5 THz apresenta estabilidade e uma boa relação sinal-ruído. Sendo então, uma boa estimativa do comportamento dos parâmetros ópticos e fenômenos estudados em função do ângulo, norteando as próximas análises.

O índice de refração foi calculado a partir da Equação 3.16, com a diferença de fase entre o campo elétrico E_x transmitido pela amostra e o campo elétrico E_x^{ref} do feixe THz sem a amostra. A rotação de faraday e a elipticidade foram calculadas tomando, respectivamente, a parte real e imaginária da Equação 3.11.

O comportamento birrefringente do clinocloro fica evidente ao analisar o índice de refração em função do ângulo de incidência da radiação THz, encontrando valores mínimos entre 50° e 100° e máximos entre 220° e 270° . A rotação do plano de polarização tem máximo em torno de 120° e mínimo em torno de 0° e 220° . A elipticidade do sinal tem máximo em torno de 150° e passa pelo zero em torno de 230° (Figura 4.3).

É interessante também notar que em 0° , a amostra não gira a polarização mas a deixa elíptica, enquanto que em 80° há uma baixa elipticidade porém existe uma rotação do plano de polarização. Esses resultados podem indicar possíveis aplicações deste material como constituinte de elementos ópticos para a radiação THz.

4.2.2 Estudo na região da absorção

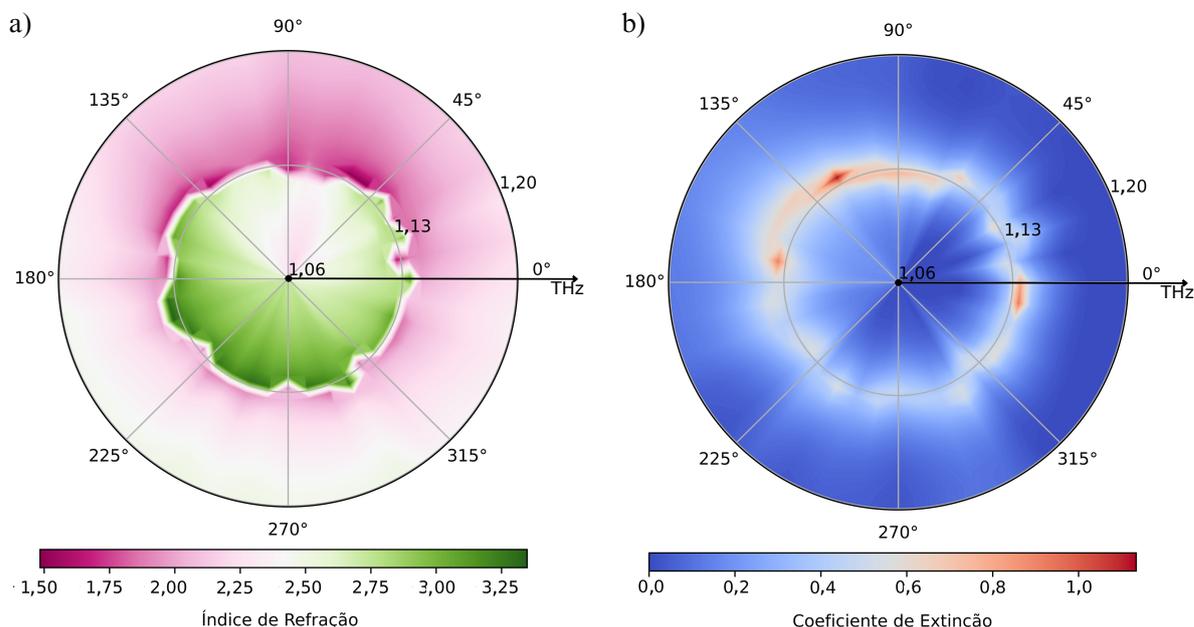


Figura 4.4: (a) Índice de refração e coeficiente de extinção (b) do clinoclóro na região da ressonância.

A região da ressonância obtida no estudo da Seção 4.1 é a delimitada em torno de 1,13 THz. Pela Figura 4.4 consegue-se visualizar o comportamento do índice de refração e do coeficiente de extinção nessa região, delimitando o espectro entre 1,06 THz e 1,20 THz.

O índice de refração, nessa região, cresce com a frequência, aumentando e diminuindo abruptamente muito próximo da frequência do fônon encontrada anteriormente, retornando lentamente ao valor central de 2,50. Esse é um comportamento esperado na região de ressonância, assim como presente na Figura 4.2.

O coeficiente de extinção mostra o local no qual o pico de absorção está ocorrendo. Em geral esse pico não se desloca em mais que 0,02 THz. Porém, sua intensidade e largura muda com o ângulo de incidência do feixe THz. Quando a amostra está com um ângulo de 120° encontra-se um forte pico de absorção enquanto na região entre 225° e 315° esse efeito é menor.

Ao realizar os cálculos de Rotação de Faraday e Elipticidade para essa região (Figura 4.5), encontrou-se uma polarização circular do fônon. A depender do ângulo de incidência, tanto o ângulo de rotação do plano de polarização quanto a sua elipticidade muda. Compor-

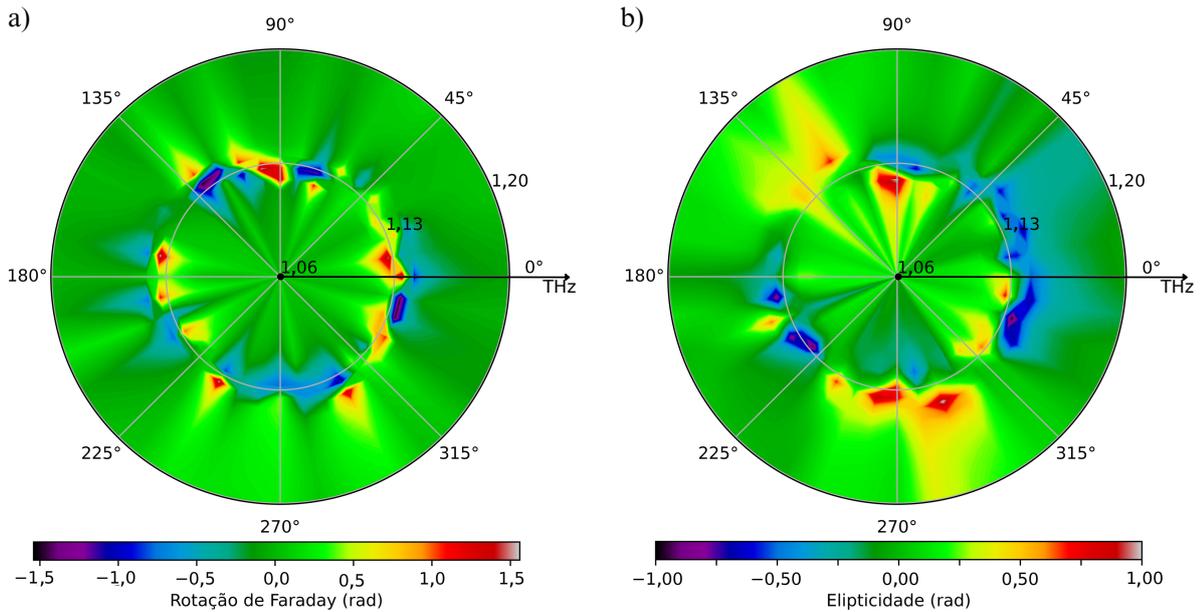


Figura 4.5: Rotação de Faraday (a) e Elipticidade (b) do clinocloro na região da ressonância.

tamentos inversos se notam quando analisa-se a rotação de Faraday em função do ângulo para a região da absorção. Para a frequência de 1,13 THz, em alguns ângulos de incidência do feixe THz, a rotação do plano de polarização é um valor positivo e em outros ângulos, valores negativos.

Capítulo 5

Considerações Finais

Em conclusão, o estudo explorou as propriedades do clinocloro na região do THz por meio da técnica THz-TDS. Foi apresentado o padrão de absorção da amostra de clinocloro nesta região e uma forte absorção foi observada em 1,13 THz. Um estudo publicado recentemente [47] indica absorções em 0,8 THz, 0,96 THz e 1,2 THz para a serafinita, uma variação do clinocloro. Essa diferença pode ser atribuída a variações na composição e pureza dos materiais, devido a condições geológicas de formação distintas. Em suma, é raro encontrar linhas de absorção em materiais de estado-sólido, logo, interações desse mineral com a radiação THz possibilita futuras aplicações nesta região do espectro eletromagnético.

Além disso, foi observada a birrefringência do clinocloro. A amostra foi disposta num suporte giratório, aplicando a radiação THz em passos de 10° e o seu índice de refração foi calculado para cada um destes passos. A variação do índice de refração de 2,1 para 2,6 indica propriedades anisotrópicas do material. Indicando uma possível exploração do clinocloro no desenvolvimento de elementos ópticos para a região do THz.

A observação da rotação de Faraday e da elipticidade do sinal THz transmitido pela amostra, sem um campo magnético externo aplicado, sugere a presença de atividade óptica quiral no clinocloro. Enquanto a presença da elipticidade indica que o clinocloro é capaz de alterar a polarização linear da luz incidente, resultando em uma luz elipticamente polarizada, a rotação de Faraday demonstra uma capacidade deste mineral de rotacionar o plano de polarização da luz incidente.

Na região da absorção verificou-se que o ângulo de rotação do plano de polarização e sua elipticidade muda conforme o ângulo de incidência do feixe THz. Encontrando um comportamento quiral das vibrações coletivas da estrutura cristalina. Essa propriedade pode estar relacionada à presença de impurezas defeitos que, alteram a simetria de sua estrutura cristalina

e induzem os fônons a se tornarem circularmente polarizados.

A partir desse estudo, abre-se a possibilidade de medidas adicionais serem realizadas. Entre elas, o comportamento dos fônons tanto para baixas temperaturas quanto ao aquecer a amostra são interessantes. Ao aquecer o clinocloro, pode-se verificar o efeito da hidratação na resposta óptica e quiralidade desse mineral. Por fim, uma modelagem teórica e computacional pode desempenhar um papel importante na interpretação dos resultados experimentais aqui relatados.

Referências Bibliográficas

- [1] Y.-S. Lee, *Principles of terahertz science and technology*, vol. 170. Springer Science & Business Media, 2009.
- [2] S. Dhillon, M. Vitiello, E. Linfield, A. Davies, M. C. Hoffmann, J. Booske, C. Paoloni, M. Gensch, P. Weightman, G. Williams, *et al.*, “The 2017 terahertz science and technology roadmap,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 50, no. 4, p. 043001, 2017.
- [3] H. Chen, W. Zhang, Q. Niu, and L. Zhang, “Chiral phonons in two-dimensional materials,” *2D Materials*, vol. 6, no. 1, p. 012002, 2018.
- [4] H. Chen, W. Wu, J. Zhu, S. A. Yang, and L. Zhang, “Propagating chiral phonons in three-dimensional materials,” *Nano Letters*, vol. 21, no. 7, pp. 3060–3065, 2021.
- [5] W. J. Choi, K. Yano, M. Cha, F. M. Colombari, J.-Y. Kim, Y. Wang, S. H. Lee, K. Sun, J. M. Kruger, A. F. de Moura, *et al.*, “Chiral phonons in microcrystals and nanofibrils of biomolecules,” *Nature Photonics*, vol. 16, no. 5, pp. 366–373, 2022.
- [6] A. Baydin, F. G. Hernandez, M. Rodriguez-Vega, A. K. Okazaki, F. Tay, I. G Timothy Noe, I. Katayama, J. Takeda, H. Nojiri, P. H. Rappl, *et al.*, “Magnetic control of soft chiral phonons in pbte,” *Physical review letters*, vol. 128, no. 7, p. 075901, 2022.
- [7] M. Mitolo and R. Araneo, “A brief history of maxwell’s equations,” *IEEE industry applications magazine*, vol. 25, no. 3, pp. 8–13, 2019.
- [8] G. R. Fowles, *Introduction to modern optics*. Courier Corporation, 1989.
- [9] D. J. Griffiths, *Introduction to electrodynamics*. American Association of Physics Teachers, 2005.
- [10] G. P. Harnwell, *Principles of electricity and magnetism*. McGraw-Hill, 1938.
- [11] K. Niessen, Y. Deng, and A. Markelz, “Near-field thz micropolarimetry,” *Optics Express*, vol. 27, no. 20, pp. 28036–28047, 2019.

- [12] M. Fox, *Optical properties of solids*. American Association of Physics Teachers, 2002.
- [13] E. Hecht, *Optics*. Pearson, 2012.
- [14] J. de Heer, *Mathematical Methods of Physics*. By Jon Mathews and Robert L. Walker, vol. 4. ACS Publications, 1965.
- [15] L. Zhao, Y.-H. Hao, and R.-Y. Peng, “Advances in the biological effects of terahertz wave radiation,” *Military Medical Research*, vol. 1, no. 1, pp. 1–4, 2014.
- [16] C. Sirtori, “Bridge for the terahertz gap,” *Nature*, vol. 417, no. 6885, pp. 132–133, 2002.
- [17] A. Einstein, “Sobre a teoria quântica da radiação,” *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 27, pp. 93–99, 2005.
- [18] C. Kittel and P. McEuen, *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons, 2018.
- [19] D. M. Juraschek and N. A. Spaldin, “Orbital magnetic moments of phonons,” *Phys. Rev. Mater.*, vol. 3, p. 064405, Jun 2019.
- [20] L. Zhang and Q. Niu, “Chiral phonons at high-symmetry points in monolayer hexagonal lattices,” *Physical review letters*, vol. 115, no. 11, p. 115502, 2015.
- [21] H. Zhu, J. Yi, M.-Y. Li, J. Xiao, L. Zhang, C.-W. Yang, R. A. Kaindl, L.-J. Li, Y. Wang, and X. Zhang, “Observation of chiral phonons,” *Science*, vol. 359, no. 6375, pp. 579–582, 2018.
- [22] W. J. Choi, S. H. Lee, B. C. Park, and N. A. Kotov, “Terahertz circular dichroism spectroscopy of molecular assemblies and nanostructures,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 144, no. 50, pp. 22789–22804, 2022.
- [23] P. Han, M. Tani, M. Usami, S. Kono, R. Kersting, and X.-C. Zhang, “A direct comparison between terahertz time-domain spectroscopy and far-infrared fourier transform spectroscopy,” *Journal of Applied Physics*, vol. 89, no. 4, pp. 2357–2359, 2001.
- [24] M. Van Exter, C. Fattinger, and D. Grischkowsky, “Terahertz time-domain spectroscopy of water vapor,” *Optics letters*, vol. 14, no. 20, pp. 1128–1130, 1989.
- [25] B. You and J.-Y. Lu, *Terahertz Technology*. BoD–Books on Demand, 2022.

- [26] A. Bera, S. Bera, S. Kalimuddin, S. Gayen, M. Kundu, B. Das, and M. Mondal, “Review of recent progress on thz spectroscopy of quantum materials: superconductors, magnetic and topological materials,” *The European Physical Journal Special Topics*, vol. 230, no. 23, pp. 4113–4139, 2021.
- [27] J.-L. Coutaz, F. Garet, and V. Wallace, *Principles of Terahertz time-domain spectroscopy*. CRC Press, 2018.
- [28] K. Cheung and D. Auston, “A novel technique for measuring far-infrared absorption and dispersion,” *Infrared physics*, vol. 26, no. 1, pp. 23–27, 1986.
- [29] Coherent Inc., 5100 Patrick Henry Drive, Santa Clara, CA, *Operator’s Manual - The Coherent - Mira Optima 900-F Laser*, 1 ed., 8 2004.
- [30] P. R. Smith, D. H. Auston, and M. C. Nuss, “Subpicosecond photoconducting dipole antennas,” *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 24, no. 2, pp. 255–260, 1988.
- [31] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid state physics*. Cengage Learning, 2022.
- [32] Z. Piao, M. Tani, and K. Sakai, “Carrier dynamics and terahertz radiation in photoconductive antennas,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 39, no. 1R, p. 96, 2000.
- [33] P. U. Jepsen, R. H. Jacobsen, and S. Keiding, “Generation and detection of terahertz pulses from biased semiconductor antennas,” *JOSA B*, vol. 13, no. 11, pp. 2424–2436, 1996.
- [34] Menlo Systems, Am Klopferspitz 19a D-82152 Martinsried Germany, *Discover the World of THz*, 7 2014.
- [35] S. M. Sze, Y. Li, and K. K. Ng, *Physics of semiconductor devices*. John wiley & sons, 2021.
- [36] G. C. Loata, M. D. Thomson, T. Löffler, and H. G. Roskos, “Radiation field screening in photoconductive antennae studied via pulsed terahertz emission spectroscopy,” *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 23, 2007.
- [37] Batop Optoelectronics, *Instruction manual and data sheet bPCA-100-05-10-800-x*.
- [38] B. Cheng, P. Taylor, P. Folkes, C. Rong, and N. Armitage, “Magnetoterahertz response and faraday rotation from massive dirac fermions in the topological crystalline insulator pb 0.5 sn 0.5 te,” *Physical review letters*, vol. 122, no. 9, p. 097401, 2019.

- [39] L. Duvillaret, F. Garet, and J.-L. Coutaz, “A reliable method for extraction of material parameters in terahertz time-domain spectroscopy,” *IEEE Journal of selected topics in quantum electronics*, vol. 2, no. 3, pp. 739–746, 1996.
- [40] P. U. Jepsen, “Phase retrieval in terahertz time-domain measurements: a “how to” tutorial,” *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, vol. 40, pp. 395–411, 2019.
- [41] R. de Oliveira, L. A. Guallichico, E. Policarpo, A. R. Cadore, R. O. Freitas, F. M. da Silva, V. d. C. Teixeira, R. M. Paniago, H. Chacham, M. J. Matos, *et al.*, “High throughput investigation of an emergent and naturally abundant 2d material: Clinocllore,” *Applied Surface Science*, vol. 599, p. 153959, 2022.
- [42] R. Frisenda, Y. Niu, P. Gant, M. Muñoz, and A. Castellanos-Gomez, “Naturally occurring van der waals materials,” *npj 2D Materials and Applications*, vol. 4, no. 1, p. 38, 2020.
- [43] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D.-e. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, “Electric field effect in atomically thin carbon films,” *science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [44] H. Liu, A. T. Neal, M. Si, Y. Du, and D. Y. Peide, “The effect of dielectric capping on few-layer phosphorene transistors: Tuning the schottky barrier heights,” *IEEE Electron Device Letters*, vol. 35, no. 7, pp. 795–797, 2014.
- [45] N. Gopal, K. Narasimhulu, and J. L. Rao, “Optical absorption, epr, infrared and raman spectral studies of clinocllore mineral,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 65, no. 11, pp. 1887–1893, 2004.
- [46] G. Ulian, D. Moro, and G. Valdrè, “Infrared and raman spectroscopic features of clinocllore mg₆si₄o₁₀(oh)₈: A density functional theory contribution,” *Applied Clay Science*, vol. 197, p. 105779, 2020.
- [47] D. Han, H. Jeong, Y. Song, J. S. Ahn, and J. Ahn, “Lattice vibrations of natural seraphinite gemstone probed by terahertz time-domain spectroscopy,” *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*, vol. 5, no. 6, pp. 1021–1027, 2015.