

Universidade de São Paulo  
Instituto de Física

# Espectroscopia de terahertz no domínio do tempo: implementação, caracterização e aplicações

Nícolas Massarico Kawahala



Orientador: Prof. Dr. Felix Guillermo Gonzalez Hernandez

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física como  
requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em  
Ciências.

Banca Examinadora:

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

Profa. Dra. Valentina Martelli (IF – USP)

Profa. Dra. Yara Galvão Gobato (DF – UFSCar)

Dra. Ingrid David Barcelos (LNLS – CNPEM)

Dr. Raul de Oliveira Freitas (LNLS – CNPEM)

São Paulo  
2023

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

Kawahala, Nicolás Massarico

Espectroscopia de terahertz no domínio do tempo: implementação, caracterização e aplicações. São Paulo, 2023.

Tese (Doutorado) - 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 de terahertz; 3. Fônons.

USP/IF/SBI-030/2023

University of São Paulo  
Physics Institute

# Terahertz time-domain spectroscopy: implementation, characterization and applications

Nícolas Massarico Kawahala

Supervisor: Prof. Dr. Felix Guillermo Gonzalez Hernandez

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

Examining Committee:

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

Prof. Dr. Valentina Martelli (IF – USP)

Prof. Dr. Yara Galvão Gobato (DF – UFSCar)

Dr. Ingrid David Barcelos (LNLS – CNPEM)

Dr. Raul de Oliveira Freitas (LNLS – CNPEM)

São Paulo  
2023



*À minha companheira Tércila*



# AGRADECIMENTOS

No contexto desse trabalho, quero começar agradecendo ao meu orientador, Felix Hernandez, que durante a longa convivência desde as iniciações científicas e o mestrado, até o doutorado que se encerra, esteve sempre acessível a discussões, ao auxílio no laboratório, e a conselhos importantes para meu desenvolvimento acadêmico. Agradeço a ele também por esse projeto e por sua confiança em mim para executá-lo. Minha gratidão também se estende a Daniel Matos que, mesmo nos momentos mais difíceis da pandemia, acompanhou todas as etapas desse projeto, das soluções dos (vários) desafios de implementação no laboratório às interpretações dos resultados obtidos, sempre encontrando um livro ou artigo útil. Agradeço também a Flávio Moraes, cujos auxílios cruciais com o sistema laser foram determinantes para o êxito da montagem experimental.

Antes de prosseguir, é impossível não destacar o fato desse trabalho ter sido realizado durante os quatro piores anos recentes em um contexto político-social-econômico-sanitário brasileiro. Em meio ao caos da pandemia, realizar um trabalho experimental só foi possível graças às trabalhadoras e trabalhadores essenciais, da limpeza à segurança, que mantiveram o funcionamento da Universidade. A elas e eles o meu reconhecimento, e também a todos profissionais da saúde que dedicaram suas vidas ao combate da pandemia. Sobrevivemos. E esse trabalho também sobreviveu. Por isso, agradeço também a Eder Magri pelas terapias que sempre me ajudam. Por fim, minha gratidão a todos que lutaram e lutam pela ciência brasileira, e minha esperança que, num futuro imediato, alunes de mestrado e doutorado não precisem dividir seu amor e dedicação à pesquisa com tantas incertezas.

Agradeço ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo, minha casa acadêmica na última década, pelas professoras e professores que tive, e pelas amigas e colegas que fiz e que enfrentaram comigo a graduação e/ou a pós-graduação. Ao Departamento de Física dos Materiais e Mecânica, onde esse trabalho foi instalado, agradeço pela estrutura e por todos funcionários, técnicos, docentes e colegas que me prestaram auxílio sempre que precisei.

Agradeço à minha família pelo apoio. Agradeço aos meus avós, Raul, Cida, Rose e Nelito, por todo amor e estrutura, e aos meus pais, Rita e André, por todo o incentivo que sempre me deram. Agradeço também aos meus sogros, Cleide e Antônio, e ao meu sobrinho Davi.

Minha gratidão mais profunda à minha companheira Tércila Santos, por tudo que compartilhamos nesses nossos mais de onze anos de amor e carinho, até em nossas ansiedades e inquietações, sempre apoiando um ao outro. Agradeço também por tudo que aprendi com ela e por tudo que aprendemos juntos. Aos nossos bichinhos, Yuppi e Odara, agradeço por terem nos ajudado a atravessar a pandemia em casa.

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico CNPq (141746/2019-0) e da FAPESP (2015/16191-5 e 2018/06142-5).





*Quanta do latim, plural de quantum*

*Quando quase não há*

*Quantidade que se medir*

*Qualidade que se expressar*

*Fragmento infinitésimo, quase que apenas mental*

*Quantum granulado no mel, quantum ondulado do sal*

— Gilberto Gil, em *Quanta* (1997)



# RESUMO

Em tempos recentes, a disponibilidade de métodos que permitem a geração e a detecção eficientes de radiação eletromagnética na banda do terahertz (THz) – principalmente graças a extensos esforços em avanços tecnológicos ao longo das três últimas décadas – tem sido de grande interesse para o desenvolvimento de técnicas modernas para investigar uma ampla gama de sistemas em matéria condensada. De fato, entre as muitas propriedades atrativas do THz, podemos destacar seus fótons na faixa dos poucos mili-elétron-volts (meV), adequados para investigar interações de baixas energias em materiais. Com os principais emissores e detectores de pulsos de THz de banda larga sendo baseados ou na exploração de processos ópticos não-lineares de segunda ordem em cristais eletro-ópticos (EO) ou no uso de antenas fotocondutoras (PCAs) – essas últimas com uma crescente variedade de configurações comercialmente acessíveis – uma característica absolutamente notável compartilhada por eles é a habilidade de detectar o campo elétrico do THz ao invés de suas intensidades. Isso significa que ambas as informações de amplitude e fase podem ser recuperadas simultaneamente através de medidas com técnicas poderosas como a espectroscopia de terahertz no domínio do tempo (THz-TDS). Nesse sentido, esse trabalho apresenta a construção de uma montagem para THz-TDS até então inédita em laboratórios de pesquisa brasileiros. Depois de uma breve introdução de conceitos pertinentes, as diferentes etapas da implementação experimental são mostradas e discutidas. PCAs bombeadas por pulsos de laser infravermelho (IR) ultrarrápidos de femtossegundos (fs) foram usadas para emitir pulsos de THz de picossegundos (ps) em uma banda de frequências entre 0,1 THz e 2 THz. Ademais, o método preferido para detectá-los também foi baseado em PCAs, embora uma detecção EO também tenha sido caracterizada. Tomando a transformada rápida de Fourier (FFT) de varreduras temporais desses pulsos quando transmitidos por amostras e comparando-as com medidas de referência adequadas, quantidades como o índice de refração complexo e a permissividade complexa puderam ser obtidas através de modelos de transmissão apropriados. Adicionalmente, um criostato foi utilizado para investigar dependências com a temperatura em uma faixa de 10 K a 300 K. Uma avaliação inicial do arranjo implementado foi conduzida por experimentos prova-de-conceito, dos quais resultados compatíveis com revisões de literatura foram mostrados. Mais além, uma última validação do sistema foi possível através de medidas robustas de fônons ópticos transversais (TO) suaves em filmes finos monocristalinos de telureto de chumbo (PbTe), com espessuras menores do que 500 nm. Dessas investigações, um comportamento consistente com uma instabilidade ferroelétrica com a diminuição da temperatura, associada a uma transição de fase estrutural em uma temperatura de Curie extrapolada como  $-77$  K, foi observado.

**Palavras-chave:** radiação terahertz; espectroscopia de terahertz no domínio do tempo; espectroscopia ultrarrápida; telureto de chumbo; fônons suaves.



# ABSTRACT

In recent times, the availability of methods that permit efficient generation and detection of electromagnetic radiation in the terahertz (THz) band – enabled primarily due to extensive efforts on technological improvements over the last three decades – has been of high interest for the development of modern techniques for investigating a wide range of condensed matter systems. In fact, amidst the many THz compelling properties, one can highlight its photons in the few milli-electron-volts (meV) range, suitable for probing low-energy interactions in materials. As the main emitters and detectors of broadband THz pulses are based either on the exploitation of second-order nonlinear optical processes on electro-optic (EO) crystals or by the use of photoconductive antennas (PCAs) – the latter with an increasing variety of designs being commercially accessible – an absolutely remarkable feature shared by them is the ability to detect the THz electric fields rather than its intensities. This means that both amplitude and phase information can be simultaneously retrieved from measurements with powerful techniques such as the terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS). In this sense, this work presents the construction of a THz-TDS setup hitherto unprecedented in Brazilian research laboratories. After a brief introduction of pertinent concepts, the different steps of the experimental implementation are shown and discussed. PCAs pumped by ultrafast femtosecond (fs) infrared (IR) laser pulses were used for emitting picosecond (ps) THz pulses in a 0.1 THz to 2 THz frequency band. Moreover, the preferred method for detecting them was also PCA-based, although EO detection was also characterized. Taking the fast Fourier transform (FFT) of the time scans of those pulses when transmitted by samples and comparing them to suitable reference measurements, quantities such as the complex refractive index and the complex permittivity could be obtained through appropriated transmission models. In addition, a cryocooler was used for investigating the temperature dependence in the range from 10 K to 300 K. An initial evaluation of the implemented setup was conducted by proof-of-concept experiments, from which results compatible with literature reviews were shown. Further, one last validation of the system was possible through robust measurements of soft transverse optical (TO) phonons in single-crystalline lead telluride (PbTe) thin films, with less than 500 nm thicknesses. From these investigations, a behavior consistent with a ferroelectric instability with decreasing temperature, associated with a structural phase transition at an extrapolated Curie temperature of  $-77$  K, was observed.

**Keywords:** terahertz radiation; terahertz time-domain spectroscopy; ultrafast spectroscopy; lead telluride; soft phonons.



# LISTA DE FIGURAS

2.1	Uma onda plana monocromática . . . . .	10
2.2	O espectro visível . . . . .	13
2.3	Regiões do espectro eletromagnético em torno da banda do terahertz . . . . .	15
2.4	Potência de diferentes fontes THz CW de estado sólido como função da frequência da radiação . . . . .	16
2.5	Banda do terahertz para diferentes propriedades da radiação eletromagnética . .	18
2.6	Antena fotocondutora configurada para a geração de pulsos de terahertz . . . .	22
2.7	Simulação da emissão de THz por PCA para valores típicos dos tempos característicos . . . . .	23
2.8	Antena fotocondutora configurada para a detecção de pulsos de terahertz . . . .	24
2.9	Geração de pulsos de terahertz através da retificação óptica em cristais eletro-ópticos . . . . .	26
2.10	Detecção de pulsos de terahertz através da amostragem eletro-óptica de espaço livre . . . . .	27
2.11	Representação de um feixe Gaussiano . . . . .	29
2.12	Tomografia terahertz computadorizada de Matriochkas . . . . .	30
3.1	Reflexão, propagação e transmissão de um feixe de luz em um meio material . .	32
3.2	Reflexão e refração de uma onda eletromagnética na interface entre dois meios com diferentes índices de refração . . . . .	33
3.3	Reflexão e refração de ondas com polarizações <i>s</i> e <i>p</i> . . . . .	35
3.4	Esquema genérico para THz-TDS por transmissão . . . . .	38
3.5	Escaneamento temporal com THz-TDS . . . . .	40
3.6	Exemplo de análise espectral de um pulso de terahertz medido através da THz-TDS	42
3.7	Transmissão por uma amostra simples . . . . .	43
3.8	Esquema para a transmissão de THz através de uma amostra sem substrato . . .	44

3.9	Esquema para a transmissão de THz através de uma amostra crescida sobre um substrato . . . . .	51
4.1	Fotografia do sistema laser usado no arranjo experimental para THz-TDS . . . . .	55
4.2	Estrutura de dipolo da antena TERA8-1 . . . . .	57
4.3	Fotografia da antena TERA8-1 . . . . .	57
4.4	Diagrama para um feixe de THz em uma lente hiper-hemisférica de silício . . . . .	58
4.5	Fotografia dos suportes T8-H2 para as antenas TERA8-1 . . . . .	59
4.6	Estrutura de dipolo da antena bPCA-100-05-10-800 . . . . .	60
4.7	Fotografias da antena bPCA-100-05-10-800 . . . . .	60
4.8	Fotografia das antenas bPCA-100-05-10-800 montadas em suportes . . . . .	61
4.9	Comportamento de uma lente elíptica colimadora de Si . . . . .	61
4.10	Cristal ZnTe-2000H . . . . .	63
4.11	Fotografia do amplificador <i>lock-in</i> SR830 . . . . .	64
4.12	Fotografia da linha de atraso ODL100/M . . . . .	65
4.13	Elementos focalizadores/colimadores para o THz . . . . .	67
4.14	Polarizador WGP-50-40 . . . . .	68
4.15	Fotografia do criostato dedo-frio . . . . .	69
4.16	Esquema do criostato dedo-frio para medidas sob baixas temperaturas . . . . .	70
4.17	Fotografia do porta-amostras e do Cernox® no criostato . . . . .	71
4.18	Medidas do comportamento da temperatura no porta-amostras durante a operação do criostato . . . . .	72
5.1	Esquema geral dos caminhos ópticos do laser em experimentos com THz-TDS . . . . .	74
5.2	Diagrama da relação entre os comprimentos dos caminhos ópticos . . . . .	77
5.3	Configuração 1: configuração mais simples para a emissão e detecção de pulsos de THz com as antenas TERA8-1 . . . . .	78
5.4	Mecanismo utilizado para monitorar a posição do laser na PCA . . . . .	80
5.5	Picos de fotocorrente para uma varredura em $x$ da antena TERA8-1 . . . . .	82
5.6	Varredura manual da fotocorrente para posições $y$ na antena TERA8-1 . . . . .	83
5.7	Fotografias do motor de passo adaptado ao suporte da antena TERA8-1 . . . . .	83
5.8	Mapeamento das resposta da fotocorrente para posições $x$ e $z$ de uma antena TERA8-1 . . . . .	84
5.9	Primeiras varreduras de pulsos de THz com a configuração 1 . . . . .	87



5.10	Configuração 2: colimando e focalizando pulsos de THz emitidos e detectados por antenas TERA8-1 usando espelhos parabólicos . . . . .	89
5.11	Fotografia da montagem óptica com a configuração 2 . . . . .	89
5.12	Varreduras de pulsos de THz com a configuração 2 . . . . .	90
5.13	Configuração 3: colimando e focalizando pulsos de THz emitidos e detectados por antenas TERA8-1 usando lentes de TPX . . . . .	92
5.14	Fotografia da montagem óptica com a configuração 3 . . . . .	92
5.15	Varreduras de pulsos de THz com a configuração 3 . . . . .	93
5.16	Configuração 4: emitindo e detectando pulsos de THz por antenas bPCA . . . . .	94
5.17	Varreduras de pulsos de THz com a configuração 4 . . . . .	94
5.18	Configuração 5: emitindo e detectando pulsos de THz em uma configuração mista de antenas TERA8-1 e bPCA . . . . .	95
5.19	Varredura de um pulso de THz com a configuração 5 . . . . .	96
5.20	Configuração 6: emitindo e detectando pulsos de THz por antenas bPCA, focalizados e colimados por lentes de TPX . . . . .	97
5.21	Fotografia da montagem óptica com a configuração 6 . . . . .	97
5.22	Configuração 7: emitindo e detectando pulsos de THz em uma configuração mista de antenas TERA8-1 e bPCA, focalizados e colimados por lentes de TPX e espelhos parabólicos . . . . .	98
5.23	Caixa seca utilizada para medidas de THz-TDS em baixas umidades . . . . .	99
5.24	Varreduras de pulsos de THz transmitidos por um WGP . . . . .	101
5.25	Comportamento da banda espectral como função do eixo de polarização de um WGP . . . . .	102
5.26	Configuração de polarizadores para monitorar modificações da polarização do THz transmitido . . . . .	102
5.27	Configuração 8: detectando pulsos de THz através da FSEOS . . . . .	105
5.28	Fotografia da montagem óptica com a configuração 8 . . . . .	105
5.29	Varreduras de pulsos de THz com a configuração 8 . . . . .	106
5.30	Varreduras do pico do campo elétrico de pulsos de THz como função do ângulo entre o eixo $z$ do ZnTe e a direção de polarização do THz . . . . .	107
6.1	Varreduras de pulsos de THz com a configuração 4 encerrada em uma caixa seca para medidas em baixa e alta umidades . . . . .	110
6.2	Parâmetros ópticos extraídos por THz-TDS do vapor d'água presente no ar atmosférico . . . . .	112
6.3	Traços temporais recuperados para a análise de THz-TDS por transmissão em um substrato de GaAs. . . . .	113

6.4	Traços temporais e respectivas bandas espectrais de pulsos de interesse em um experimento de THz-TDS por transmissão em um substrato de GaAs . . . . .	115
6.5	Parâmetros ópticos extraídos por THz-TDS de um substrato de GaAs . . . . .	116
6.6	Resultado do ajuste do modelo ao coeficiente de transmissão complexo experimental, considerando as múltiplas reflexões no substrato de GaAs . . . . .	118
6.7	Fotografia de uma montagem óptica baseada na configuração 7 . . . . .	119
6.8	Caixa seca da montagem experimental para baixas temperaturas e detalhe de uma das janelas ópticas de PFTE . . . . .	119
6.9	Traços temporais e respectivas bandas espectrais de pulsos de interesse em um experimento de THz-TDS por transmissão em uma janela óptica de PFTE . . . . .	121
6.10	Parâmetros ópticos extraídos por THz-TDS de uma janela de PFTE . . . . .	121
6.11	Traços temporais e respectivas bandas espectrais de pulsos de THz transmitidos por um substrato de GaAs submetido a diferentes temperaturas . . . . .	123
6.12	Parâmetros ópticos extraídos por THz-TDS de um substrato de GaAs, como função da temperatura . . . . .	124
7.1	Dispersão de fônons ópticos e acústicos . . . . .	127
7.2	Fotografias do substrato de BaF <sub>2</sub> instalado no porta-amostras do criostato . . . . .	130
7.3	Resultados da THz-TDS em um substrato de BaF <sub>2</sub> submetido a diferentes temperaturas . . . . .	131
7.4	Fotografias de uma das amostras de PbTe instalada no porta-amostras do criostato	132
7.5	Varreduras de THz-TDS em filmes finos de PbTe de diferentes espessuras e submetidos a variadas temperaturas, comparadas com a referência no substrato de BaF <sub>2</sub> . . . . .	133
7.6	Picos de absorção por filmes finos de PbTe de diferentes espessuras submetidos a variadas temperaturas . . . . .	134
7.7	Resposta dielétrica de filmes finos de PbTe de diferentes espessuras submetidos a variadas temperaturas . . . . .	136
7.8	Ajustes do modelo às permissividades complexas experimentais obtidas para um filme fino de PbTe. . . . .	137
7.9	Parâmetros otimizados do ajuste do modelo às permissividades experimentais para filmes finos de PbTe de diferentes espessuras submetidos a variadas temperaturas . . . . .	138

# LISTA DE TABELAS

2.1	Algumas das propriedades tipicamente usadas para caracterizar o espectro eletromagnético . . . . .	14
2.2	Faixas de frequências correspondentes às regiões mais abrangentes do espectro eletromagnético . . . . .	14
2.3	Propriedades da radiação eletromagnética em 1 THz . . . . .	18
4.1	Especificações do laser MIRA 900-F . . . . .	56
4.2	Parâmetros de operação das antenas TERA8-1 . . . . .	59
4.3	Parâmetros de operação das antenas bPCA-100-05-10-800 . . . . .	62
4.4	Especificações dos cristais ZnTe-2000H . . . . .	62
4.5	Especificações da linha de atraso ODL100/M . . . . .	66
4.6	Especificações do TPX utilizado em lentes . . . . .	67
5.1	Procedimento geral para o alinhamento das antenas TERA8-1 . . . . .	79
5.2	Procedimento geral para o encontrar o <i>gap</i> das antenas TERA8-1 . . . . .	85
6.1	Parâmetros das linhas de absorção por vapor d'água . . . . .	112



# LISTA DE CÓDIGOS

A.1	Aquisição de dados com o amplificador <i>lock-in</i> SR830 . . . . .	146
A.2	Controle da linha de atraso ODL100/M . . . . .	147
A.3	Aquisição de dados com o multímetro 34410A . . . . .	149
A.4	Programa de controle e aquisição de dados para experimentos de THz-TDS com varreduras contínuas . . . . .	150
A.5	Programa de controle e aquisição de dados para experimentos de THz-TDS com varreduras em passos . . . . .	151



# LISTA DE ABREVIACOES

<b>2D</b>	.....	Bidimensional
<b>3D</b>	.....	Tridimensional
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	.....	xido de alumínio
<b>API</b>	.....	<b>A</b> pplication <b>P</b> rogramming <b>I</b> nterface
<b>BaF<sub>2</sub></b>	.....	Fluoreto de bário
<b>BWO</b>	.....	<b>B</b> ackward- <b>W</b> ave <b>O</b> scillator
<b>CLR</b>	.....	<b>C</b> ommon <b>L</b> anguage <b>R</b> untime
<b>Cu-Au</b>	.....	Liga de cobre e ouro
<b>CW</b>	.....	<b>C</b> ontinuous <b>W</b> ave (onda contínua)
<b>DC</b>	.....	<b>D</b> irect <b>C</b> urrent (corrente contínua)
<b>DFG</b>	.....	<b>D</b> ifference- <b>F</b> requency <b>G</b> eneration
<b>DFT</b>	.....	<b>D</b> iscrete <b>F</b> ourier <b>T</b> ransform (transformada discreta de Fourier)
<b>EO</b>	.....	<b>E</b> leto- <b></b> ptico
<b>FET</b>	.....	<b>F</b> ield- <b>E</b> ffect <b>T</b> ransistor (transistor de efeito de campo)
<b>FFT</b>	.....	<b>F</b> ast <b>F</b> ourier <b>T</b> ransform (transformada rápida de Fourier)
<b>fs</b>	.....	Femtosegundos
<b>FSEOS</b>	.....	<b>F</b> ree- <b>S</b> pace <b>E</b> lectro- <b>O</b> ptic <b>S</b> ampling (amostragem eletro-ptica de espaço livre)
<b>FWHM</b>	.....	<b>F</b> ull <b>W</b> idth at <b>H</b> alf <b>M</b> aximum (largura  meia altura)
<b>GaAs</b>	.....	Arseneto de glio
<b>GaP</b>	.....	Fosfeto de glio
<b>GaSe</b>	.....	Seleneto de glio (II)
<b>GPIB</b>	.....	<b>G</b> eneral <b>P</b> urpose <b>I</b> nterface <b>B</b> us

---

<b>GUI</b>	<b>Graphical User Interface</b> (interface grfica de usuário)
<b>He</b>	Hlio
<b>IMPATT</b>	<b>IMPAct ionization Transit Time</b>
<b>InP</b>	Fosfeto de ndio
<b>IR</b>	<b>InfraRed</b> (infravermelho)
<b>KLM</b>	<b>Kerr Lens Mode-locking</b>
<b>LA</b>	<b>Longitudinal Acoustic</b> (acstico longitudinal)
<b>LIA</b>	<b>Lock-In Amplifier</b> (amplificador lock-in)
<b>LiNbO<sub>3</sub></b>	Niobato de ltio
<b>LiTaO<sub>3</sub></b>	Tantalato de ltio
<b>LO</b>	<b>Longitudinal Optic</b> (ptico longitudinal)
<b>LST</b>	<b>Lyddane-Sachs-Teller relationship</b> (relação de Lyddane-Sachs-Teller)
<b>LT-GaAs</b>	<b>Low-Temperature grown GaAs</b> (GaAs crescido sob baixas temperaturas)
<b>MBE</b>	<b>Molecular Beam Epitaxy</b> (epitaxia de feixe molecular)
<b>ML</b>	<b>Mode-Locking</b>
<b>OPTP</b>	<b>Optical-Pump Terahertz-Probe</b> (bombeio ptico e prova com terahertz)
<b>PBS</b>	<b>Polarizing BeamSplitter cube</b> (cubo divisor polarizador)
<b>PbTe</b>	Telureto de chumbo
<b>PCA</b>	<b>PhotoConductive Antenna</b> (antena fotocondutora)
<b>PCB</b>	<b>Printed Circuit Board</b> (placa de circuito impresso)
<b>PFTE</b>	Politetrafluoretileno
<b>ps</b>	Picossegundos
<b>PVC</b>	Policloreto de vinila
<b>QCL</b>	<b>Quantum-Cascade Laser</b> (laser quntico em cascata)
<b>RD-SOS</b>	<b>Radiation-Damaged Silicon-On-Sapphire</b> (silício danificado por radiação sobre safira)
<b>RH</b>	<b>Relative Humidity</b> (umidade relativa)
<b>RTD</b>	<b>Resonant-Tunneling Diode</b>



---

<b>SBD</b>	.....	<b>S</b> chottky <b>B</b> arrier <b>D</b> iode (diodo Schottky)
<b>SI</b>	.....	<b>S</b> istema <b>I</b> nternacional de unidades
<b>Si</b>	.....	<b>S</b> il�cio
<b>SI-GaAs</b>	.....	<b>S</b> emi- <b>I</b> nsulating <b>GaAs</b> (GaAs semi-isolante)
<b>SiC</b>	.....	<b>C</b> arbeto de silício
<b>THF</b>	.....	<b>T</b> remendously <b>H</b> igh <b>F</b> requency (frequ�ncia tremendamente alta)
<b>THz</b>	.....	<b>T</b> erahertz
<b>THz-TDS</b>	.....	<b>T</b> erahertz <b>T</b> ime- <b>D</b> omain <b>S</b> pectroscopy (espectroscopia de terahertz no domínio do tempo)
<b>TI</b>	.....	<b>T</b> opological <b>I</b> nsulator (isolante topol�gico)
<b>TO</b>	.....	<b>T</b> ransverse <b>O</b> ptic (�ptico transversal)
<b>TPX</b>	.....	<b>P</b> olimetilpenteno
<b>TWT</b>	.....	<b>T</b> raveling- <b>W</b> ave <b>T</b> ube
<b>USB</b>	.....	<b>U</b> niversal <b>S</b> erial <b>B</b> us
<b>UV</b>	.....	<b>U</b> ltra <b>V</b> ioleta
<b>VISA</b>	.....	<b>V</b> irtual <b>I</b> nstrument <b>S</b> oftware <b>A</b> rchitecture
<b>WGP</b>	.....	<b>W</b> ire- <b>G</b> rid <b>P</b> olarizer (polarizador de grade)
<b>ZnTe</b>	.....	<b>T</b> elureto de zinco



# SUMÁRIO

<b>Lista de Figuras</b>	<b>i</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>v</b>
<b>Lista de Códigos</b>	<b>vii</b>
<b>Lista de Abreviações</b>	<b>ix</b>
<b>Sumário</b>	<b>xiii</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Motivação . . . . .	1
1.2 Objetivos . . . . .	3
1.3 Conteúdo e organização . . . . .	4
<b>2 A radiação terahertz</b>	<b>7</b>
2.1 Conceitos básicos de eletrodinâmica clássica . . . . .	8
2.1.1 Equações de Maxwell . . . . .	8
2.1.2 Ondas eletromagnéticas . . . . .	9
2.1.3 Intensidade da radiação . . . . .	11
2.1.4 Estado de polarização . . . . .	12
2.1.5 O espectro eletromagnético . . . . .	13
2.2 A banda do THz . . . . .	15
2.2.1 O gap do THz . . . . .	15
2.2.2 O interesse nessa região . . . . .	16
2.2.3 Definição da banda e nomenclatura . . . . .	17
2.2.4 Fontes e detectores . . . . .	19
2.3 Geração e detecção de pulsos de banda larga . . . . .	21

2.3.1	Geração via antenas fotocondutoras . . . . .	21
2.3.2	Detecção via antenas fotocondutoras . . . . .	24
2.3.3	Geração via retificação óptica em cristais eletro-ópticos . . . . .	25
2.3.4	Detecção via efeito Pockels em cristais eletro-ópticos . . . . .	26
2.4	Propagação no espaço livre . . . . .	28
2.5	Aplicações . . . . .	29
<b>3</b>	<b>Espectroscopia de terahertz no domínio do tempo</b>	<b>31</b>
3.1	Conceitos básicos da interação da luz com a matéria em estado sólido . . . . .	32
3.1.1	Reflexão e refração . . . . .	33
3.1.2	Índice de refração complexo . . . . .	36
3.1.3	Permissividade complexa . . . . .	37
3.2	THz-TDS por transmissão . . . . .	38
3.2.1	Recuperação do sinal com resolução temporal . . . . .	39
3.2.2	Obtenção da informação espectral . . . . .	41
3.2.3	Obtenção do coeficiente de transmissão complexo . . . . .	43
3.3	Alguns modelos para a transmissão do THz . . . . .	44
3.3.1	Amostra sem substrato . . . . .	44
3.3.2	Amostra espessa sem substrato . . . . .	46
3.3.3	Filme fino sem substrato . . . . .	48
3.3.4	Amostra crescida sobre um substrato . . . . .	51
3.3.5	Amostra espessa sobre um substrato espesso . . . . .	52
3.3.6	Filme fino sobre um substrato espesso . . . . .	53
<b>4</b>	<b>Materiais e instrumentos</b>	<b>55</b>
4.1	Laser infravermelho de femtossegundos . . . . .	55
4.2	PCAs para geração e detecção de THz . . . . .	56
4.2.1	Antenas TERA8-1 . . . . .	57
4.2.2	Antenas bPCA . . . . .	60
4.3	Cristais de ZnTe para detecção de THz . . . . .	62
4.4	Amplificadores lock-in . . . . .	63
4.5	Linha de atraso . . . . .	65
4.6	Óptica para o terahertz . . . . .	66

---

4.6.1	Elementos focalizadores/colimadores . . . . .	66
4.6.2	Polarizadores . . . . .	68
4.7	Criostato . . . . .	69
<b>5</b>	<b>Implementação do arranjo experimental para THz-TDS</b>	<b>73</b>
5.1	Caminhos ópticos do laser de femtossegundos . . . . .	74
5.2	Alinhando as antenas TERA8-1 . . . . .	78
5.2.1	Encontrando o gap no dipolo espiral . . . . .	80
5.2.2	Primeiras varreduras do pulso de THz . . . . .	86
5.3	Lidando com a divergência das antenas TERA8-1 . . . . .	88
5.3.1	Colimando e focalizando com espelhos parabólicos . . . . .	88
5.3.2	Colimando e focalizando com lentes de TPX . . . . .	91
5.4	Introduzindo as antenas bPCA . . . . .	93
5.4.1	Emitindo com a antena TERA8-1 . . . . .	95
5.5	Focalizando o THz para medidas em amostras . . . . .	97
5.6	Lidando com as absorções pelo ar atmosférico . . . . .	99
5.7	Manipulando a polarização com WGP . . . . .	100
5.7.1	Decompondo o THz em uma base de polarizações lineares . . . . .	102
5.8	Opção: detecção via FSEOS em um cristal de ZnTe . . . . .	104
<b>6</b>	<b>Avaliação do arranjo experimental para THz-TDS</b>	<b>109</b>
6.1	Obtenção das linhas de absorção por vapor d'água . . . . .	110
6.2	Obtenção dos coeficientes ópticos do GaAs à temperatura ambiente . . . . .	113
6.3	Avaliação da montagem para baixas temperaturas . . . . .	119
6.3.1	Janelas óptica de PFTE para o criostato . . . . .	120
6.3.2	Dependência dos coeficientes do GaAs com a temperatura . . . . .	122
<b>7</b>	<b>Aplicação da THz-TDS ao estudo de fônons ópticos no PbTe</b>	<b>125</b>
7.1	Conceitos teóricos . . . . .	126
7.1.1	Fônons IR ativos . . . . .	126
7.1.2	Transições de fase estruturais e fônons suaves . . . . .	128
7.2	Amostras . . . . .	129
7.3	Obtenção da resposta espectral do substrato . . . . .	130
7.4	Obtenção da resposta espectral do PbTe . . . . .	132

---

7.5	Obtenção e análise da permissividade complexa . . . . .	135
<b>8</b>	<b>Considerações finais</b>	<b>141</b>
8.1	Conclusões . . . . .	141
8.2	Perspectivas futuras . . . . .	143
	<b>Apêndices</b>	<b>145</b>
<b>A</b>	<b>Programas para o controle do experimento</b>	<b>145</b>
<b>B</b>	<b>Publicações e apresentações no período do doutorado</b>	<b>153</b>
B.1	Publicações em periódicos . . . . .	153
B.2	Trabalhos apresentados em eventos . . . . .	154
	<b>Bibliografia</b>	<b>155</b>

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

*A franja na encosta cor de laranja, capim rosa chá  
O mel desses olhos luz, mel de cor ímpar  
O ouro ainda não bem verde da serra, a prata do trem  
A lua e a estrela, anel de turquesa  
Os átomos todos dançam, madrugada, reluz neblina  
Crianças cor de romã entram no vagão  
O oliva da nuvem chumbo ficando pra trás da manhã  
E a seda azul do papel que envolve a maçã*

— Caetano Veloso, em Trem das Cores (1989)

### 1.1 MOTIVAÇÃO

Os objetos que se acumulam à nossa volta nos são visualmente perceptíveis através de sua interação com a luz [1]. De forma corriqueira, uma quantidade massiva de informação sobre mundo que nos rodeia pode ser extraída através da visão [2], dentre as quais podemos citar percepções de tamanho, forma, distância, e cor. Em especial, é essa última que carrega características culturais de comunicação mais arraigadas. Todavia, ao passo que as cores são cotidianamente úteis como ferramenta descritiva<sup>1</sup>, também podemos destacar a importância de entendê-las cientificamente a partir da interação da luz com a matéria.

Em seu tratado *Opticks* [3], publicado em 1704, Newton estabelece que a luz branca é de fato composta por várias cores, tendo sido ele o primeiro a utilizar o termo *spectrum* (ou

---

<sup>1</sup>Evidentemente que restringindo o papel social das cores em um recorte mais técnico, para dizer o mínimo.

aparição, em Latim) para se referir ao padrão de cores que emerge da decomposição dessa luz por um prisma. De fato, na medida em que a luz atinge a superfície de um objeto, são fenômenos de absorção seletiva que conferem sua coloração. Maçãs, por exemplo, são vermelhas por absorverem as componentes verde e azul, mas não a vermelha. De forma similar, rubis também são vermelhos, porém safiras são azuis<sup>2</sup> ainda que ambos os minerais sejam compostos por cristais de óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Efetivamente, são impurezas de íons de crômio ( $\text{Cr}^{3+}$ ) que conferem o vermelho aos rubis [4] e, com isso, podemos dizer que a cor desses minerais está relacionada a propriedades de sua estrutura cristalina. Essa é a base da espectroscopia óptica, cujo desenvolvimento pode ser rastreado desde os experimentos simples de Newton [5].

É importante notar que o espectro não se limita às cores que podemos enxergar, da mesma forma em que a interação luz–matéria também não se encerra na absorção. Primeiro porque a luz visível corresponde a apenas uma pequena porção de um muito mais amplo espectro eletromagnético. Para além disso, fenômenos como reflexão, transmissão, refração, luminescência, e espalhamento também se somam ao quadro geral de interações. Por outro lado, ao passo que o espectro eletromagnético foi sendo historicamente preenchido por classificações em regiões denominadas como ultravioleta (UV), infravermelho (IR), raios-x, micro-ondas, entre outras, definidas de acordo com os tipos de aplicação e campos de estudo, por exemplo, o muitas vezes chamado *gap* do terahertz (THz) permanece como uma das últimas fronteiras [6] a ser plenamente explorada.

São progressos tecnológicos recentes que vêm garantindo um acesso cada vez maior à radiação na faixa dos THz [7], possibilitando diversas novas aplicações práticas e científicas. Em um contexto de espectroscopia, o recorte energético correspondente à região dos terahertz é sobretudo atrativo para o estudo de muitas excitações e fenômenos dinâmicos importantes que ocorrem nessa faixa em sistemas de matéria condensada, como lacunas supercondutoras, ressonâncias ciclotron, energias de ligação de doadores, fônons, plásmons, entre outros [8]. Particularmente, a espectroscopia de terahertz no domínio do tempo (THz-TDS) vem sendo associada a investigações em isolantes topológicos (TIs), supercondutores, materiais bidimensionais (2D) [9], entre outros amplamente classificados como materiais quânticos [10].

*Mas por que estudamos materiais?* No fim das contas, perguntas como essa costumam aceitar respostas das mais variadas. Decerto, materiais sempre tiveram um papel importante no

---

<sup>2</sup>Na verdade, safira pode se referir a qualquer variedade do mineral coríndon (óxido de alumínio,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) que não seja vermelha. Não obstante, quando a cor não é especificada, safira geralmente se refere à variedade azul.



desenvolvimento da humanidade, mas sobretudo contemporaneamente é indiscutível que a vida moderna só seja possível graças ao uso de materiais em suas tecnologias [11]. Inevitavelmente, dessa dependência tecnológica que se mantém em expansão, decorrem preocupações reais sobre os impactos ambientais, os quais já são perceptíveis nas mudanças climáticas antropogênicas e em suas consequências [12–14]. Nesse sentido, viabilizar materiais que contribuam para um consumo energético mais eficiente ajuda na composição de soluções para esse problema. Em última instância, o desenvolvimento de materiais sustentáveis [15, 16], como um todo, entremeia as motivações de toda pesquisa em ciência dos materiais.

## 1.2 OBJETIVOS

O principal objetivo desse trabalho é a implementação de um arranjo experimental que possibilite o emprego da poderosa técnica de espectroscopia de terahertz no domínio do tempo (THz-TDS) para investigações em uma ampla gama de sistemas de matéria condensada, com uma montagem até então inédita em laboratórios de pesquisa brasileiros. O grande diferencial dessa técnica é a possibilidade da recuperação simultânea das informações de amplitude e fase, culminando na extração direta do índice de refração complexo e/ou da permissividade elétrica complexa de materiais, as quais são quantidades que podem ser utilizadas posteriormente na determinação da condutividade dependente da frequência sem a necessidade de contatos [17]. Nesse sentido, a meta de se implementar do zero uma técnica de disponibilidade recente, envolvendo tecnologias no estado-da-arte para geração, detecção e manipulação de pulsos de radiação terahertz no espaço livre – considerando todos os desafios e particularidades que envolvem cada uma das etapas da construção experimental – evidencia as contribuições científicas ambicionadas por essa tese, as quais depreendem das possibilidades oferecidas pela THz-TDS como ferramenta de estudo de excitações e fenômenos dinâmicos importantes que ocorrem, por exemplo, em materiais quânticos [10], como discutido nas motivações (seção §1.1) acima.

Para isso, os principais métodos de geração e detecção de pulsos de terahertz devem ser explorados, bem como os elementos ópticos utilizados para manipulá-los, em diferentes configurações, fornecendo ferramentas e informações necessárias para a construção de uma montagem versátil para a técnica de THz-TDS pretendida. Dessa forma, uma vez implementada, a montagem deve ser avaliada e caracterizada através de experimentos prova-de-conceito que

atestem seus limites e a confiabilidade dos resultados que com ela podem ser obtidos.

Finalmente, a aplicabilidade da técnica implementada deve ser posta à prova no contexto de investigações físicas de relevância. Para tanto, um estudo via THz-TDS dependente da temperatura de propriedades fonônicas de filmes finos de telureto de chumbo (PbTe) – um material notável por propriedades termoelétricas atrativas – é remetido ao final dessa tese.

### 1.3 CONTEÚDO E ORGANIZAÇÃO

Essa tese é organizada de modo a apresentar os desenvolvimentos logrados ao longo do projeto de doutorado, com o intuito de que eles possam ser compreendidos de uma forma aproximadamente linear. Para isso, o conteúdo se inicia no **CAPÍTULO 2** com uma introdução fundamental sobre a radiação terahertz, partindo de uma breve revisão teórica de conceitos básicos de eletrodinâmica clássica, na seção §2.1, importante para estabelecer grande parte da notação adotada nesse trabalho. Ainda dentro desse capítulo, definições sobre a banda do THz são apresentadas na seção §2.2, enquanto que formalizações dos principais métodos de geração e detecção de pulsos de THz de banda larga, além de sua propagação no espaço livre, são endereçadas nas seções §2.3 e §2.4, respectivamente. Por fim, uma visão geral das possíveis aplicações para o terahertz é fornecida na seção §2.5.

Em sequência, o **CAPÍTULO 3** é reservado a uma apresentação da técnica de THz-TDS propriamente dita. Para isso, alguns conceitos básicos de interação da luz com a matéria são revisados resumidamente na seção §3.1, contribuindo com mais uma parcela de notação. Nesse trabalho, a THz-TDS é empregada em medidas de transmissão, de forma que uma generalização da técnica é introduzida na seção §3.2. Finalmente, modelos que poderão ser utilizados para extrair informações espectrais relevantes são construídos na seção §3.3.

Antes de descrever a implementação do arranjo experimental, os principais materiais e instrumentos disponíveis para essa tarefa são expostos no **CAPÍTULO 4**. Nomeadamente: o laser ultrarrápido de femtossegundos (fs) que bombeia o sistema (§4.1); dois modelos antenas fotocondutoras (PCAs) para a geração e detecção de pulsos de THz (§4.2); cristais de telureto de zinco (ZnTe) para a detecção de THz; amplificadores *lock-in* (LIA) para a recuperação do sinal (§4.4); a linha de atraso que permite a varredura temporal dos pulsos (§4.5); elementos ópticos para o THz, como lentes, espelhos parabólicos, e polarizadores (§4.6); e o criostato para

medidas dependentes da temperatura (§4.7).

No **CAPÍTULO 5**, o desenvolvimento da montagem óptica é enfim apresentado, começando pelo alinhamento dos caminhos ópticos do laser de femtossegundos, na seção §5.1, dos quais dependem os métodos de geração e detecção de pulsos de THz escolhidos. Em sequência, um método para o alinhamento de um dos modelos de PCA adquiridos é oferecido na seção §5.2, onde o primeiro pulso obtido também pode ser visualizado. O uso de espelhos parabólicos e lentes é introduzido na seção §5.3, enquanto que em §5.4 um modelo diferente de PCA é caracterizado. Configurações que permitem focalizar o feixe de THz em uma amostra são discutidas na seção §5.5. Já soluções para lidar com as absorções do terahertz pela umidade do ar atmosférico e para manipular o estado de polarização dos pulsos são fornecidas nas seções §5.6 e §5.7, respectivamente. Por último, uma opção de detecção usando cristais de ZnTe é caracterizada na seção §5.8.

O sistema implementado é avaliado no **CAPÍTULO 6**, onde os primeiros resultados de transmissão foram alcançados utilizando os modelos construídos no **CAPÍTULO 3**. Na seção §6.1, as linhas de absorção características do vapor d'água puderam ser obtidas e comparadas com as expectativas. Medidas de transmissão em um substrato típico de arseneto de gálio foram então exploradas na seção §6.2, incluindo considerações sobre a influência de múltiplas reflexões internas. Já em §6.3, um primeiro contato com uma configuração para baixas temperaturas é apresentado depois de uma caracterização das janelas ópticas de politetrafluoretileno (PFTE) fabricadas para o criostato.

Em sequência, os resultados da aplicação da THz-TDS ao estudo de fônons ópticos em filmes finos de PbTe são remetidos no **CAPÍTULO 7**. Nele, considerações teóricas relevantes são apresentadas na seção §7.1, fornecendo ferramentas necessárias à construção de modelos físicos adequados para entender as observações realizadas com as amostras que são introduzidas na seção §7.2. A resposta espectral dos substratos em que elas foram crescidas é discutida em §7.3, enquanto que os resultados para os filmes propriamente ditos são analisados nas seções §7.4 e §7.5.

Por fim, considerações finais que versam sobre as conclusões e perspectivas futuras que decorrem desse trabalho são apresentadas no **CAPÍTULO 8**. Adicionalmente, o **APÊNDICE A** traz uma visão geral dos códigos que compõem os programas desenvolvidos para o controle das varreduras e da aquisição de dados nos experimentos com a presente montagem.



## CAPÍTULO 2

# A RADIAÇÃO TERAHERTZ

**O QUE NOS REFERIMOS POR TERAHERTZ?** De forma geral, sem especificar um contexto, o terahertz (THz) representa uma ordem de grandeza de  $10^{12}$  vezes o hertz, a unidade da frequência no sistema internacional de unidades (SI) [18] cotidianamente presente em nosso vocabulário, para citar alguns exemplos, nos 60 Hz da frequência padrão da corrente alternada nas tomadas<sup>1</sup>, nos kHz e MHz das rádios AM e FM, ou nos GHz<sup>2</sup> das frequências de processamento dos computadores. Nessa tese, entretanto, o terahertz assume um contexto mais específico.

Chamamos de *radiação terahertz* as ondas eletromagnéticas com frequências na faixa do espectro entre as micro-ondas e o infravermelho (IR). Embora estejamos cercados por diversas fontes naturais de THz – desde a radiação cósmica de fundo até a radiação de corpo negro de objetos à temperatura ambiente<sup>3</sup> –, essa banda permanece como uma das regiões menos exploradas do espectro eletromagnético, sobretudo devido às grandes dificuldades envolvendo o desenvolvimento de tecnologias compactas e eficientes para a geração e detecção de THz [19, 20] enfrentadas principalmente em grande parte do século passado. Não obstante a isso, uma rápida expansão científica e tecnológica, ocorrida ao longo das três últimas décadas, permite que hoje presenciemos o momento em que o terahertz se transforma de um campo emergente em um mais estabelecido e interdisciplinar [21]. Esse capítulo é reservado a uma introdução da radiação terahertz – partindo de uma revisão de conceitos básicos até suas aplicações – que será essencial para os capítulos seguintes dessa tese.

---

<sup>1</sup>Como no Brasil e na América do Norte, por exemplo.

<sup>2</sup>Kilohertz ( $10^3$  Hz), megahertz ( $10^6$  Hz) e gigahertz ( $10^9$  Hz), respectivamente.

<sup>3</sup>Que são basicamente fontes incoerentes de terahertz, dificilmente aproveitáveis tecnologicamente [19].

## 2.1 CONCEITOS BÁSICOS DE ELETRODINÂMICA CLÁSSICA

Uma descrição básica das ondas THz, assim como de outras ondas eletromagnéticas em geral, pode ser obtida através da teoria da eletrodinâmica clássica. Partindo das equações de Maxwell, essa seção é organizada de modo a apresentar, brevemente, algumas definições e notações importantes. Por último, uma descrição do espectro eletromagnético permitirá situar a banda do terahertz entre as demais regiões.

### 2.1.1 EQUAÇÕES DE MAXWELL

As equações de Maxwell<sup>4</sup> são um conjunto de quatro equações que, quando combinadas com a força de Lorentz<sup>5</sup> e a segunda lei de Newton<sup>6</sup>, constituem a base fundamental de toda a eletrodinâmica clássica [22]. Em sua forma macroscópica, as equações de Maxwell podem ser escritas com o seguinte formato diferencial:

$$\begin{aligned}
 \text{(a)} \quad \nabla \cdot \mathbf{D} &= \rho_\ell, & \text{(c)} \quad \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \\
 \text{(b)} \quad \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0, & \text{(d)} \quad \nabla \times \mathbf{H} &= \mathbf{J}_\ell + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t},
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

que relaciona os campos elétrico  $\mathbf{E}$  e magnético  $\mathbf{B}$  fundamentais – e seus respectivos campos macroscópicos  $\mathbf{D}$  e  $\mathbf{H}$  – com as densidades de carga  $\rho_\ell$  e corrente  $\mathbf{J}_\ell$  livres e com as variações temporais dos próprios campos. Particularmente, se considerarmos campos dentro de um meio linear, as relações

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}, \tag{2.2a}$$

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu} \mathbf{B}, \tag{2.2b}$$

complementam e evidenciam o acoplamento das equações 2.1. Adicionalmente, se o meio for também isotrópico, a permissividade elétrica  $\epsilon$  e a permeabilidade magnética  $\mu$  não devem variar de um ponto a outro do espaço [23].

<sup>4</sup>James Clerk Maxwell (1831 – 1879).

<sup>5</sup>Hendrik Antoon Lorentz (1853 – 1928). A força de Lorentz é definida como  $\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$ , para uma carga  $q$  viajando com uma velocidade  $\mathbf{v}$  na presença dos campos elétrico  $\mathbf{E}$  e magnético  $\mathbf{B}$  [22, 23].

<sup>6</sup>Sir Isaac Newton (1642 – 1727). Da segunda lei de Newton, temos  $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$ , com  $m$  a massa e  $\mathbf{a}$  a aceleração de um corpo [24].

### 2.1.2 ONDAS ELETROMAGNÉTICAS

No escopo dessa seção, será suficiente restringir as equações de Maxwell para um meio linear, isotrópico e sem carga ou corrente livres ( $\rho_\ell = 0$  e  $\mathbf{J}_\ell = 0$ ), ou seja, em um dielétrico ou um isolante. Nessas condições, as equações 2.1 simplificam bastante como

$$\begin{aligned} \text{(a)} \quad \nabla \cdot \mathbf{E} &= 0, & \text{(c)} \quad \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \\ \text{(b)} \quad \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0, & \text{(d)} \quad \nabla \times \mathbf{B} &= \mu\epsilon \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Essas equações podem ser desacopladas usando uma identidade do cálculo vetorial particularmente útil que afirma que o rotacional do rotacional de algum campo vetorial  $\mathbf{A}$  (como os campos elétrico  $\mathbf{E}$  ou magnético  $\mathbf{B}$ , por exemplo) pode ser substituído por [25]

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{A}) - \nabla^2 \mathbf{A}. \quad (2.4)$$

Com isso, ao se aplicar o rotacional nos dois lados das equações 2.3c e 2.3d, considerando os divergentes nulos em 2.3a e 2.3b, podemos escrever

$$\text{(a)} \quad -\nabla^2 \mathbf{E} = -\frac{\partial}{\partial t} \nabla \times \mathbf{B}, \quad \text{(b)} \quad -\nabla^2 \mathbf{B} = \mu\epsilon \frac{\partial}{\partial t} \nabla \times \mathbf{E}. \quad (2.5)$$

Por fim, substituindo os rotacionais no lado direito de ambas as equações 2.5 pelos dados em 2.3c e 2.3d, chega-se um par de equações diferenciais desacopladas

$$\text{(a)} \quad \nabla^2 \mathbf{E} - \mu\epsilon \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0, \quad \text{(b)} \quad \nabla^2 \mathbf{B} - \mu\epsilon \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2} = 0 \quad (2.6)$$

que têm a forma de uma equação de onda tridimensional que se propaga com uma velocidade  $v = 1/\sqrt{\mu\epsilon}$ . É importante notar que, embora as equações 2.6 não estejam acopladas, os campos que elas descrevem continuam conectados pelas equações de Maxwell (2.3). Não existem, portanto, entidades separadas para ondas elétrica e magnética, senão que uma entidade acoplada para os dois campos chamada *onda eletromagnética*, suficientemente determinada por soluções de apenas uma das equações 2.6 acima<sup>7</sup>.

Essas derivações foram primeiramente publicadas por Maxwell em 1865 [26] e tiveram

<sup>7</sup>Usualmente por soluções do campo elétrico  $\mathbf{E}$ , a mesma convenção adotada nessa tese. Como será visto mais à frente, o campo magnético pode ser determinado por  $\mathbf{E}$  através da equação 2.11.

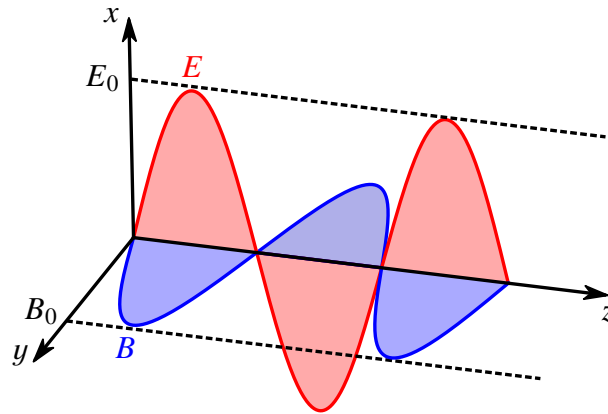
uma consequência profunda. À época, utilizando-se de valores experimentais disponíveis para a permissividade  $\epsilon_0$  e a permeabilidade  $\mu_0$  do vácuo, Maxwell constatou que o vácuo suporta ondas eletromagnéticas que viajam com a velocidade da luz

$$c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}} \approx 3 \times 10^8 \text{ m/s}, \quad (2.7)$$

o que contribuiu significativamente para o entendimento da luz, ela própria, como uma onda eletromagnética. Desse modo, quando voltamos para o caso da propagação em um dielétrico ou isolante, como abordado mais acima, podemos reescrever a velocidade de propagação em termos de  $c$ ,

$$v = \frac{1}{\sqrt{\mu \epsilon}} = \sqrt{\frac{\mu_0 \epsilon_0}{\mu \epsilon}} c = \frac{c}{n}, \quad (2.8)$$

sendo  $n = c/v$  o índice de refração do meio<sup>8</sup>.



**FIGURA 2.1** Representação esquemática de uma onda plana monocromática linearmente polarizada em  $x$  que se propaga na direção  $z$ .

**ONDAS PLANAS MONOCROMÁTICAS** Uma importante solução particular para a equação 2.6a é a onda plana monocromática [27]:

$$\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) = \tilde{\mathbf{E}}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}, \quad (2.9)$$

onde  $\mathbf{k}$  é o vetor de onda,  $\omega$  é a frequência angular e a notação  $\tilde{\mathbf{E}}$  é utilizada para indicar que  $\mathbf{E}$  é uma grandeza complexa<sup>9</sup>. É pertinente observar que as equações de Maxwell (2.3) impõem

<sup>8</sup>A resposta magnética para a maioria dos materiais é tipicamente sutil [23], com  $|\mu - \mu_0| \approx 0$ . Dessa forma, na maioria dos casos, o índice de refração pode ser aproximado por  $n = \sqrt{\epsilon_r}$ , onde  $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$  é a permissividade relativa (também chamada de constante dielétrica, embora seja uma grandeza dependente da frequência).

<sup>9</sup>Naturalmente, campos físicos devem ser dados pela parte real  $\mathbf{E} = \text{Re}(\tilde{\mathbf{E}})$ . Em geral, utilizamos a notação complexa por conveniência [27].



algumas restrições às soluções 2.9. De fato, de  $\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$  obtém-se:

$$\mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{E}} = 0, \quad (2.10)$$

isto é, as ondas eletromagnéticas são transversais. Por outro lado, de  $\nabla \times \mathbf{E} = -\partial \mathbf{B} / \partial t$ , encontramos a relação entre os campos como

$$\mathbf{k} \times \tilde{\mathbf{E}} = \omega \tilde{\mathbf{B}}, \quad (2.11)$$

ou seja, os campos elétrico e magnético que oscilam na onda eletromagnética estão em fase e são perpendiculares entre si. Por fim, inserindo a equação 2.9 em 2.6a, chega-se à relação de dispersão que determina como a onda propaga no meio:

$$k^2 = \mu \epsilon \omega^2 \quad \Rightarrow \quad k = n \frac{\omega}{c} = nk_0. \quad (2.12)$$

### 2.1.3 INTENSIDADE DA RADIAÇÃO

Uma onda eletromagnética carrega energia ao se propagar. O fluxo de energia transportada por seus campos oscilantes é dada pela média temporal do *vetor de Poynting*<sup>10</sup> [28]

$$\langle \mathbf{S} \rangle = \frac{1}{2\mu} \tilde{\mathbf{E}} \times \tilde{\mathbf{B}}^*, \quad (2.13)$$

onde \* indica que se deve tomar o complexo conjugado. Especificamente para o caso de ondas planas monocromáticas como as soluções 2.9, esse fluxo de energia será dado por

$$\langle \mathbf{S} \rangle = \frac{1}{2\mu} \tilde{\mathbf{E}} \times \left( \frac{1}{\omega} \mathbf{k} \times \tilde{\mathbf{E}}^* \right) = \frac{1}{2\mu\omega} \mathbf{k} |\mathbf{E}_0|^2 = \frac{1}{2} v \epsilon |\mathbf{E}_0|^2 \hat{\mathbf{k}}, \quad (2.14)$$

onde foram usadas as equações 2.10, 2.11 e 2.12, assim como uma identidade de produtos vetoriais triplos<sup>11</sup>, e a notação  $\hat{\mathbf{k}}$  para o vetor unitário na direção de  $\mathbf{k}$ . Finalmente, a *intensidade da radiação* é dada pela magnitude do fluxo de energia

$$I = |\langle \mathbf{S} \rangle| = \frac{1}{2} v \epsilon |\mathbf{E}_0|^2. \quad (2.15)$$

<sup>10</sup>John Henry Poynting (1852 – 1914). O vetor de Poynting é definido como  $\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{H}$  [22].

<sup>11</sup> $\mathbf{a} \times (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = (\mathbf{a} \cdot \mathbf{c})\mathbf{b} - (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})\mathbf{c}$ . Ver [25].

### 2.1.4 ESTADO DE POLARIZAÇÃO

O *estado de polarização* de uma onda eletromagnética é dado pela orientação do vetor campo elétrico no espaço [29]. Ainda para uma onda plana monocromática, mas escolhendo  $z$  como a direção de propagação<sup>12</sup>, pela equação 2.10 temos que seu campo elétrico deve ser paralelo ao plano  $xy$ , de forma que

$$\tilde{\mathbf{E}}(z, t) = \tilde{\mathbf{E}}_0 e^{i(kz - \omega t)} = \begin{pmatrix} E_0^x e^{i\phi_x} \\ E_0^y e^{i\phi_y} \end{pmatrix} e^{i(kz - \omega t)} \quad (2.16)$$

é uma representação de  $\tilde{\mathbf{E}}$  em uma base de  $\hat{\mathbf{x}}$  e  $\hat{\mathbf{y}}$ , onde o vetor coluna é chamado *vetor de Jones*<sup>13</sup>, com  $E_0^j, \phi_j$  a amplitude e a fase da componente  $j$  do campo elétrico. No caso mais simples, uma onda eletromagnética é dita linearmente polarizada se a diferença de fase entre as duas componentes  $\Delta\phi = \phi_y - \phi_x$  for nula, já que

$$\mathbf{E}_{\text{linear}}(z, t) = \text{Re} \left[ \begin{pmatrix} E_0^x \\ E_0^y \end{pmatrix} e^{i(kz - \omega t)} \right] = \begin{pmatrix} E_0^x \\ E_0^y \end{pmatrix} \cos(kz - \omega t) \quad (2.17)$$

descreve um campo elétrico físico que oscila ao longo de uma linha que faz um ângulo  $\varphi = \arctan(E_0^x/E_0^y)$  com o eixo  $x$ . Por outro lado, uma onda eletromagnética é dita circularmente polarizada se  $\Delta\phi = \pm\pi/2$  e  $E_0^x = E_0^y = E_0$ , pois

$$\mathbf{E}_{\text{circular}}(z, t) = \text{Re} \left[ E_0 \begin{pmatrix} 1 \\ \pm i \end{pmatrix} e^{i(kz - \omega t)} \right] = E_0 \begin{pmatrix} \cos(kz - \omega t) \\ \mp \sin(kz - \omega t) \end{pmatrix} \quad (2.18)$$

descreve um círculo para qualquer plano  $z = z'$ . A onda será circularmente polarizada para a esquerda ou para a direita a depender do sinal<sup>14</sup> que aparece na equação 2.18. É importante notar que, em ambos os casos acima, foi feita uma escolha conveniente para a origem da coordenada temporal de forma que  $\phi_x = 0$ , simplificando as expressões.

Por fim, o caso mais geral possível é o de ondas eletromagnéticas elipticamente polarizadas, que ocorre para  $E_0^x, E_0^y$  e  $\Delta\phi$  arbitrários, que não satisfazem as restrições acima.

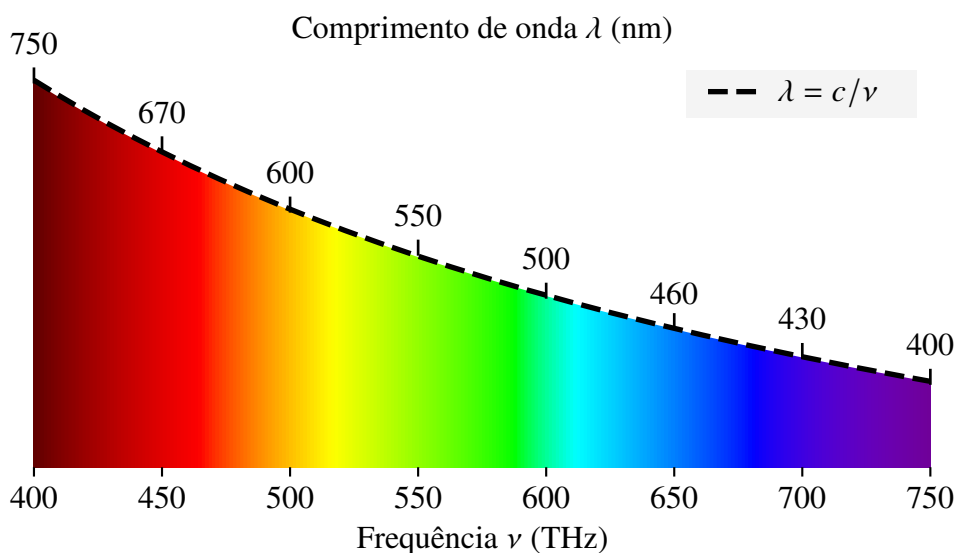
<sup>12</sup>O que não acarreta em perda de generalidade, uma vez que estamos apenas escolhendo um sistema de coordenadas conveniente.

<sup>13</sup>Robert Clark Jones (1916 – 2004). Uma descrição do formalismo de Jones pode ser consultada em [29, 30].

<sup>14</sup>(+) para a esquerda e (–) para a direita [30].

### 2.1.5 O ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO

Tipicamente, a radiação eletromagnética pode ser classificada através de uma de suas propriedades físicas, como sua frequência  $\nu = \omega/2\pi$ . A luz visível, por exemplo, é composta de ondas eletromagnéticas com  $\nu$  em torno de 400 THz a 750 THz<sup>15</sup>, de modo que existe um *continuum* de frequências associado às cores que enxergamos<sup>16</sup> chamado *espectro visível*. A FIGURA 2.2 ilustra a relação entre as cores espectrais não apenas com a frequência, mas também com o comprimento de onda  $\lambda = 2\pi/k$ , outra propriedade também usada para classificar o espectro. Uma lista contendo algumas das demais propriedades é apresentada na TABELA 2.1.



**FIGURA 2.2** Uma ilustração para o espectro visível que relaciona a frequência  $\nu$  e o comprimento de onda  $\lambda$  da luz às diferentes cores espectrais.

Para além do visível, o *espectro eletromagnético* é a extensão de todas as frequências da radiação eletromagnética. A TABELA 2.2 lista as regiões (ou bandas) mais abrangentes a dividirem o espectro, desde as ondas de rádio até os raios gama. Em geral, essas regiões podem ser subdivididas em outras tantas (vide [27, 32], por exemplo). De fato, existem muitas formas de se agrupar o espectro eletromagnético em diferentes bandas, tradicionalmente definidas através dos usos históricos, tipos de interação com a matéria, tecnologia envolvida, ação de órgãos padronizadores, entre outras. Não obstante, deve-se atentar que, assim como os limites das cores no espectro visível não são nítidos (ver FIGURA 2.2), qualquer fronteira entre bandas não é precisamente delimitada, misturando características das regiões adjacentes.

<sup>15</sup>De acordo com [27], embora outras referências coloquem uma banda um pouco mais larga de 400 THz a 790 THz, como em [31]. Escolher uma ou outra definição é indiferente no contexto dessa tese.

<sup>16</sup>Mais precisamente, às *cores espectrais* – aquelas compostas por ondas eletromagnéticas de apenas uma frequência, *i.e.* monocromáticas.

Propriedade	Expressão	Unidades (SI)
Frequência	$\nu$	Hz
Frequência angular	$\omega = 2\pi\nu$	rad/s
Período	$\tau = 1/\nu$	s
Comprimento de onda	$\lambda = c/\nu$	m
Número de onda*	$\bar{k} = k/2\pi = \nu/c$	$\text{m}^{-1}$
Energia do fóton**	$E = h\nu = \hbar\omega$	eV
Temperatura**	$T = h\nu/k_B$	K

**TABELA 2.1** Algumas das propriedades tipicamente usadas para caracterizar o espectro eletromagnético, onde  $c$  é a velocidade da luz,  $h$  é a constante de Planck,  $\hbar = h/2\pi$  é a constante de Planck reduzida e  $k_B$  é a constante de Boltzmann. \*Nessa definição, a magnitude do vetor de onda  $\mathbf{k}$  (ver equação 2.9) dividida por  $2\pi$ . \*\*Propriedades provenientes da descrição quântica da radiação eletromagnética.

Nome	Frequências
Raios gama	> 30 EHz
Raios X	6 PHz – 30 EHz
Ultravioleta	750 THz – 6 PHz
Luz visível	400 THz – 750 THz
Infravermelho	300 GHz – 400 THz
Micro-ondas	3 GHz – 300 GHz
Ondas de rádio	3 Hz – 3 GHz

**TABELA 2.2** Faixas de frequências correspondentes às regiões mais abrangentes do espectro eletromagnético. Uma lista mais completa contendo diferentes subdivisões dessas regiões foge do escopo desse trabalho, mas pode ser consultada em [27, 32], por exemplo. É importante notar que, por se tratar de um *continuum*, as fronteiras entre regiões não são nítidas e os valores para elas apresentados são referências que podem variar de acordo com o devido contexto.

## 2.2 A BANDA DO THZ

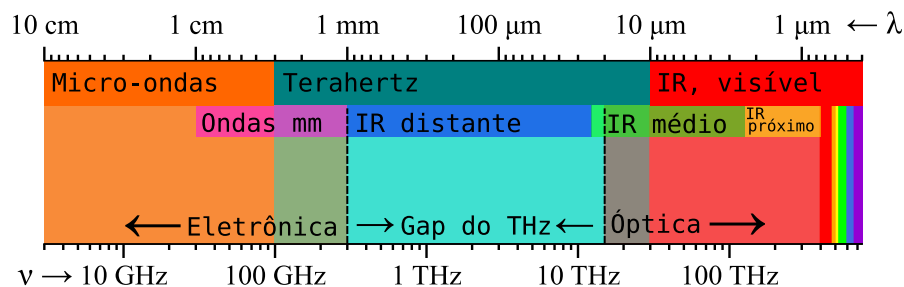
### 2.2.1 O GAP DO THZ

Uma fronteira importante do espectro eletromagnético está localizada entre as regiões das micro-ondas e do infravermelho (IR), tradicionalmente compreendidas pelos campos da eletrônica e da óptica/fotônica, respectivamente.

No limite de altas frequências das micro-ondas, encontram-se as chamadas *ondas milimétricas* (de 1 mm a 10 mm, ou 30 GHz a 300 GHz [33], ver FIGURA 2.3) – atualmente usadas para as redes 5G de telecomunicações<sup>17</sup> [34], por exemplo – que demarcam o limiar de frequências que podem ser eficientemente geradas por dispositivos eletrônicos convencionais. De fato, a potência emitida por osciladores diminui conforme se aumenta a frequência [35].

Em contraponto, do lado IR da fronteira, fontes fotônicas convencionais exibem uma atenuação da potência ao se diminuir a frequência da radiação [35]. Lasers de sal de chumbo, por exemplo, conseguem acessar apenas uma porção do *infravermelho médio* de 3  $\mu\text{m}$  a 20  $\mu\text{m}$  (ou 15 THz a 100 THz) [36], enquanto que, historicamente, a porção do espectro definida como *infravermelho distante* (de 25  $\mu\text{m}$  a 1000  $\mu\text{m}$ , ou 0,3 THz a 12 THz [33], ver FIGURA 2.3) podia ser acessada apenas através de aparatos que combinam lâmpadas de mercúrio, interferômetros de Michelson e detectores bolométricos resfriados por hélio líquido [35].

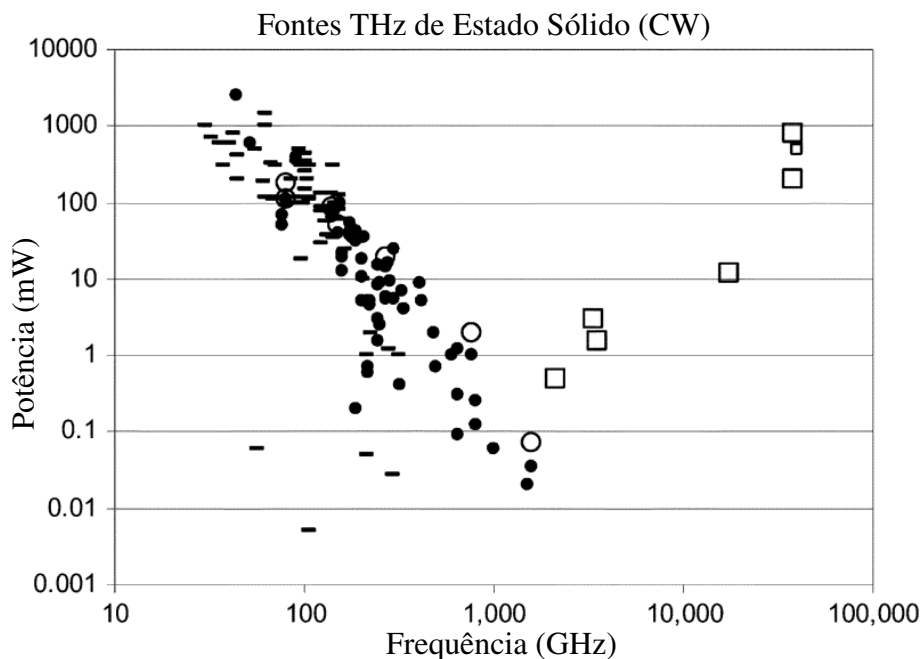
Por conseguinte, principalmente até fins do século passado, era evidente a existência de uma lacuna tecnológica referente à emissão e detecção – compactas e eficientes – de radiação com frequências na faixa de 0,3 THz a 15 THz [19, 20], nomeada então *gap do terahertz*.



**FIGURA 2.3** Uma ilustração para as regiões do espectro eletromagnético em torno da banda do terahertz. A escala acima é dada em termo dos comprimentos de onda  $\lambda$  da radiação, enquanto que abaixo ela está em unidades da frequência  $\nu$ .

<sup>17</sup>O padrão de tecnologia de quinta geração para redes móveis.

Uma outra forma de se visualizar esse *gap* pode ser alcançada através de dados do estado da arte para a geração de radiação terahertz de onda contínua (CW) no ano de 2005 [37], apresentados na FIGURA 2.4. Apesar de ser um recorte tecnológico específico, restrito a fontes de estado sólido, o gráfico ilustra bem o comportamento discutido mais acima. Ao se aproximarem da marca de 1 THz, dispositivos eletrônicos exibem uma queda na potência emitida conforme se aumenta a frequência. Em compensação, para dispositivos ópticos, a potência é menor para as frequências mais baixas.



**FIGURA 2.4** Potência de diferentes fontes THz CW de estado sólido como função da frequência da radiação, para tecnologias no estado da arte em 2005. No gráfico, símbolos vazios representam dispositivos que necessitam de temperaturas criogênicas. Dispositivos eletrônicos (círculos e traços) apresentam uma queda na potência conforme se aumenta a frequência. Por outro lado, a potência é menor para as frequências mais baixas em dispositivos ópticos (quadrados). Esse comportamento em torno de 1 THz evidencia o chamado *gap* do terahertz. Gráfico extraído de [37], com tradução livre dos eixos. Copyright © 2005, IEEE.

### 2.2.2 O INTERESSE NESTA REGIÃO

Em que se pesem todas as dificuldades, um rápido desenvolvimento ao longo das três últimas décadas [21] – estimulado principalmente por propriedades únicas da radiação no *gap* do terahertz – tem conferido à ciência e tecnologia do THz um nível de maturidade que se aproxima gradualmente dos campos de estudo nas regiões vizinhas do espectro eletromagnético [38].

Algumas dessas propriedades são particularmente úteis para técnicas de imagem. De fato, o THz penetra a maioria dos materiais dielétricos como tecidos, papéis, madeira, e plásticos, enquanto que é altamente absorvido por água líquida e refletido por metais [39]. Esse contraste permite que o THz seja usado para inspecionar objetos no interior de pacotes, por exemplo. Adicionalmente, a radiação nessa frequência é não ionizante<sup>18</sup> e, portanto, intrinsecamente mais segura e não destrutiva do que os raios X. Ademais, a maioria das moléculas polares exibem absorções espectrais características na faixa dos THz [41], então técnicas de espectroscopia podem ser utilizadas para identificação química, até mesmo em conjunto com aplicações de imagem.

Como ferramenta para o estudo de sistemas físicos no campo da matéria condensada, uma propriedade bastante atrativa da radiação terahertz são seus fótons de poucos mili-electron-volts (meV), ideais para o estudo de interações de baixa energia em uma ampla gama de materiais [42]. Dentre as técnicas experimentais que usam o THz, as de espectroscopia no domínio do tempo se destacam por recuperarem simultaneamente ambas informações de amplitude e fase, permitindo assim a determinação da permissividade complexa de amostras, sem necessitar de uma análise de Kramers-Kronig [43], além da condutividade sem a necessidade de contatos [9]. Um panorama geral das possíveis aplicações para o THz é apresentado na seção §2.5.

### 2.2.3 DEFINIÇÃO DA BANDA E NOMENCLATURA

A banda do terahertz ainda não possui uma definição exatamente padronizada quanto a faixa de frequências da radiação eletromagnética a ela correspondida. Consultas a diferentes fontes de literatura podem retornar diferentes respostas, sendo de 0,1 THz a 10 THz a mais comumente encontrada [40]. Por outro lado, uma definição mais abrangente pode incluir um limite superior de até 30 THz, como a ilustrada na FIGURA 2.3, mas que acaba invadindo uma porção do IR médio, onde a tecnologia óptica já é bem estabelecida [20]. Dentre as mais restritivas, podemos citar a faixa entre 0,3 THz e 3 THz (ou de 0,1 mm a 1 mm, em unidades de comprimento de onda, e por isso também chamada de ondas submilimétricas). Nesse trabalho, será adotada a definição mais comum, de 0,1 THz a 10 THz.

---

<sup>18</sup>Uma radiação ionizante é definida como aquela capaz de separar elétrons de átomos e moléculas. Em geral, isso ocorre para fótons de energia maiores do que 10 eV aproximadamente; consideravelmente distante das poucas dezenas de meV nos THz [40].

Outras nomenclaturas para a radiação THz também encontradas na literatura incluem radiação submilimétrica<sup>19</sup> (já citada no parágrafo acima), infravermelho distante<sup>20</sup>, THF<sup>21</sup> e raios T<sup>22</sup>. Alguns abusos de linguagem como luz terahertz também são aceitáveis e usados correntemente. Novamente, ao longo desse trabalho a nomenclatura mais comum será a preferida: terahertz ou THz.

A depender da área do conhecimento, a unidade convencional para descrever o espectro dos terahertz pode ser diferente. Nesse sentido, a TABELA 2.3 traz um resumo dos valores aproximados das quantidades apresentadas na TABELA 2.1 para uma onda com  $\nu = 1$  THz, que podem ser úteis em uma rápida consulta. Já a FIGURA 2.5 oferece uma outra forma de se visualizar a faixa de 0,1 THz a 10 THz, em termos dessas outras unidades.

Propriedade	Símbolo	Valor aproximado em $\nu = 1$ THz
Frequência angular	$\omega$	$6,28 \times 10^{12}$ rad/s
Período	$\tau$	1 ps
Comprimento de onda	$\lambda$	300 $\mu\text{m}$
Número de onda*	$\bar{k}$	33,3 $\text{cm}^{-1}$
Energia do fóton	$E$	4,14 meV
Temperatura	$T$	48 K

TABELA 2.3 Propriedades da radiação eletromagnética em 1 THz. \*Ver definição na TABELA 2.1.

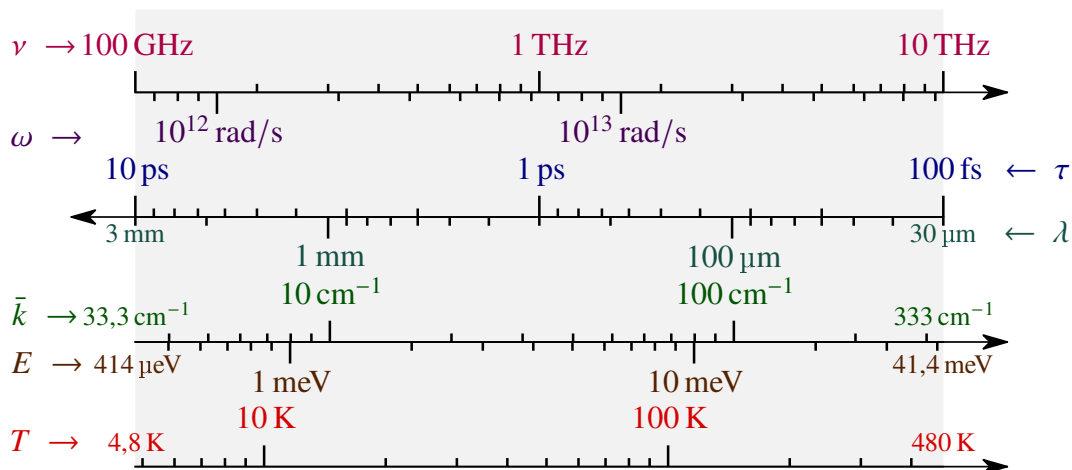


FIGURA 2.5 Banda do terahertz para diferentes propriedades da radiação eletromagnética.

<sup>19</sup>Geralmente em astronomia.

<sup>20</sup>Em textos mais antigos, normalmente até a década de 1980.

<sup>21</sup>*Tremendously high frequency*, seguindo a nomenclatura para bandas de rádio (vide, por exemplo, [32]).

<sup>22</sup>Um paralelo com os raios X, usualmente no contexto de técnicas de imagem.



## 2.2.4 FONTES E DETECTORES

Pelo caráter fronteiro, o acesso tecnológico à banda do terahertz se desenvolveu essencialmente a partir de duas frentes: aproximando-se pelas baixas frequências com avanços na eletrônica; ou pelas altas frequências a partir de métodos ópticos. Com isso, existem hoje diferentes soluções para fontes e sensores de THz, tanto baseadas em ondas contínuas (CW) quanto de banda larga. Descrições exaustivas dos dispositivos não estão no escopo desse trabalho, mas podem ser encontradas em fontes como [20, 40, 44–46], ou nas referências que aparecem ao longo desta seção. Apesar disso, um panorama geral dessas tecnologias é oferecido a seguir.

### FONTES DE THz

Os diferentes sistemas para emissão de radiação THz podem ser agrupados de acordo com características por eles compartilhadas. Essa seção traz uma lista com algumas das principais fontes disponíveis atualmente.

**TÉRMICAS** De certa maneira, estamos cercados por fontes térmicas de terahertz, como o Sol, a radiação cósmica de fundo [47], ou outros objetos em geral que emitem radiação de corpo negro. Entre as fontes térmicas práticas, entretanto, podem ser citadas lâmpadas de mercúrio [48] e o *globalar* – *i.e.* uma haste de carbeto de silício (SiC) aquecida eletricamente [49].

**ELETRÔNICAS DE ESPAÇO LIVRE** São as fontes que dependem de elétrons que são acelerados no vácuo. Estão incluídos nessa categoria: amplificadores e osciladores baseados em válvulas eletrônicas, como klystrons [50], TWTs [51], BWOs [52], girotrons [53] e magnétrons [54]; lasers de elétrons livres [55]; e síncrotrons [56].

**ELETRÔNICAS DE ESTADO SÓLIDO** São dispositivos baseados em: diodos, como Gunn [57], IMPATT [58] e RTDs [59]; transístores [60]; multiplicadores de frequência [61]; e supercondutores [62].

**ÓPTICAS DE ONDA CONTÍNUA** Fontes ópticas CW, onde podem ser incluídos: lasers de terahertz, como semicondutores [63], de gás [64] e quânticos em cascata (QCLs) [65]; *photomixers*

[66]; e DFG em cristais não lineares [67].

**ÓPTICAS PULSADAS** No contexto da implementação de técnicas de espectroscopia no domínio do tempo – principal objetivo dessa tese –, essas são as fontes que mais interessam a esse trabalho. Em geral, métodos de geração de pulsos de terahertz de banda larga envolvem o uso de lasers pulsados para bombear antenas fotocondutoras (PCAs) [68, 69], cristais eletro-ópticos (EO) não-lineares (que emitem através da retificação óptica) [70], ou o próprio ar (emitindo via fotoionização) [71].

## DETECTORES DE THz

Genericamente falando, os detectores de terahertz são dispositivos que recebem radiação THz e a convertem em um sinal que pode ser lido, por exemplo, por um computador, a fim de se extrair informação. Abaixo estão listados alguns dos principais detectores térmicos, eletrônicos e ópticos existentes no presente.

**TÉRMICOS** São detectores baseados na resposta física de um material que é aquecido quando iluminado por terahertz. Para citar alguns exemplos, essa resposta pode vir através de: expansões térmicas, como em células de Golay [72]; mudanças na distribuição de carga, como em piroelétricos [73]; voltagens, como em termopares e termopilhas [74]; ou mudanças na resistência elétrica, como em bolômetros [75]. Esses dispositivos fornecem uma medida apenas para a intensidade da radiação e por isso são classificados como detectores incoerentes. Em geral, são empregados para medidas diretas da potência média do THz.

**ELETRÔNICOS** São dispositivos detectores baseados, por exemplo, em: diodos, como o Schottky (SBD) [76]; e transístores, como os FETs [77].

**ÓPTICOS** Em geral, dispositivos cuja resposta se baseia na interação entre a radiação terahertz e pulsos ópticos ultracurtos em PCAs [68, 69] e cristais EO não-lineares [78]. Novamente, em se tratando de experimentos com espectroscopia no domínio do tempo, esses são os métodos de detecção que estão mais presentes nos laboratórios de pesquisa.

## 2.3 GERAÇÃO E DETECÇÃO DE PULSOS DE BANDA LARGA

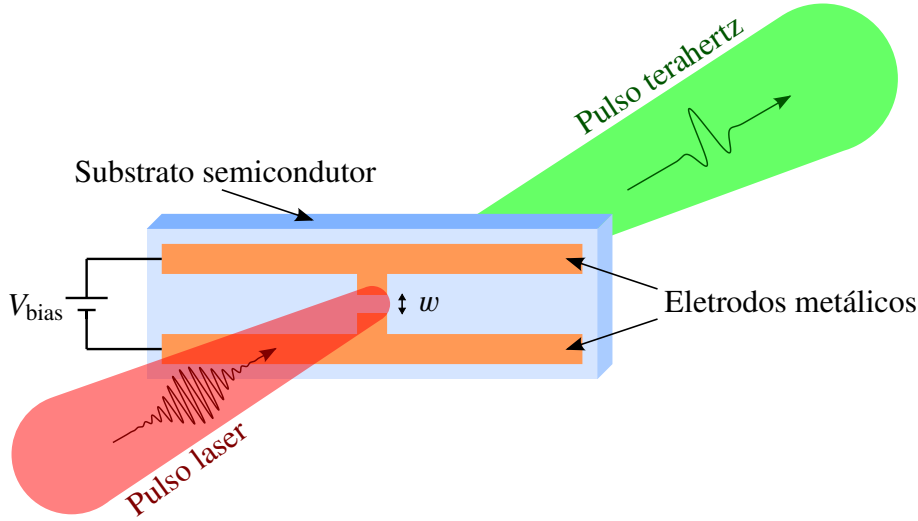
O objetivo principal desse trabalho é a implementação de um aparato experimental para o estudo de materiais utilizando a espectroscopia de terahertz no domínio do tempo (THz-TDS), uma técnica bastante poderosa que será apresentada mais detalhadamente no **CAPÍTULO 3**. Por ora, é suficiente ressaltar que o acesso a pulsos de THz de banda larga será essencial e, por conseguinte, uma descrição dos métodos mais populares para sua geração e detecção também o é. Entre eles, os dispositivos pioneiros são as antenas fotocondutoras (PCAs), propostas primeiramente por Auston e Cheung [79] em 1984, tendo passado por um grande amadurecimento tecnológico ao longo das últimas décadas [68]. Hoje em dia, PCAs comerciais estão amplamente disponíveis em diferentes configurações para uma variedade de aplicações. Outro método bastante popular, principalmente ao se trabalhar com lasers amplificados, depende de se explorar processos ópticos não-lineares de segunda ordem em cristais eletro-ópticos [43], como o telureto de zinco (ZnTe), também comercialmente acessíveis.

### 2.3.1 GERAÇÃO VIA ANTENAS FOTOCONDUTORAS

A estrutura típica de uma PCA é a de um dispositivo formado por um substrato semicondutor com eletrodos metálicos em sua superfície configurando um dipolo, como ilustra a **FIGURA 2.6**. Pulsos de laser de femtossegundos (fs) com fótons de energia maior do que o *gap* de banda do semicondutor são usados para gerar pares elétron-buraco livres no *gap* entre os eletrodos (separação  $w$  na **FIGURA 2.6**). Esses portadores são acelerados por uma tensão DC de *bias* ( $V_{\text{bias}}$ ), aplicada entre os eletrodos, e posteriormente decaem. A corrente de impulso proveniente dessa dinâmica dá origem à emissão de pulsos eletromagnéticos com uma duração de sub picossegundos (ps) e uma banda na faixa de frequências do THz.

A fonte de radiação de uma PCA configurada como emissora pode ser modelada como um dipolo Hertziano cujo tamanho é muito menor do que o comprimento de onda da radiação emitida [20]. De fato, o *gap*  $w$  é comparável ao *spot* do laser  $w_0 \sim 10 \mu\text{m}$ , enquanto que  $\lambda_{\text{THz}}^{\nu=1} = 300 \mu\text{m}$  (vide **TABELA 2.3**). Assim, o campo elétrico do THz observado a uma distância  $r \gg \lambda_{\text{THz}}$  (regime de campo distante), em um ângulo de abertura  $\theta$ , será dado por [20]

$$E_{\text{THz}}(t) = \frac{\mu_0 w_0}{4\pi} \frac{\sin \theta}{r} \frac{di_{\text{PC}}(t_r)}{dt_r}, \quad t_r = t - \frac{r}{c}, \quad (2.19)$$



**FIGURA 2.6** Representação esquemática de uma antena fotocondutora configurada para a geração de pulsos de terahertz. O dispositivo da PCA é formado por eletrodos metálicos que formam uma estrutura de dipolo na superfície de um substrato semicondutor. Pulsos de laser de femtossegundos criam portadores ao iluminar o *gap* do dipolo (de separação  $w$ ), enquanto que a corrente de impulso decorrente da aceleração pela tensão de bias  $V_{\text{bias}}$  seguida do decaimento dos portadores é a fonte de pulsos de THz de sub picossegundos.

com uma polarização paralela à separação do *gap* do dipolo (direção de  $w$ ). Ou seja,  $E_{\text{THz}}$  é proporcional à variação temporal da fotocorrente  $i_{\text{PC}}$ . Por sua vez,  $i_{\text{PC}}$  é dada pela convolução do envelope do pulso de laser com a resposta de impulso da fotocorrente [80]

$$i_{\text{PC}}(t) = I_{\text{laser}}(t) \otimes [qn(t)v(t)], \quad (2.20)$$

onde  $q$ ,  $n$  e  $v$  são, respectivamente, a carga, a densidade, e a velocidade dos portadores, enquanto que  $I_{\text{laser}}$  é o perfil de intensidade dos pulsos de laser, proporcional a

$$I_{\text{laser}}(t) \propto e^{-4 \ln^2(t/\tau_p)^2} \quad (2.21)$$

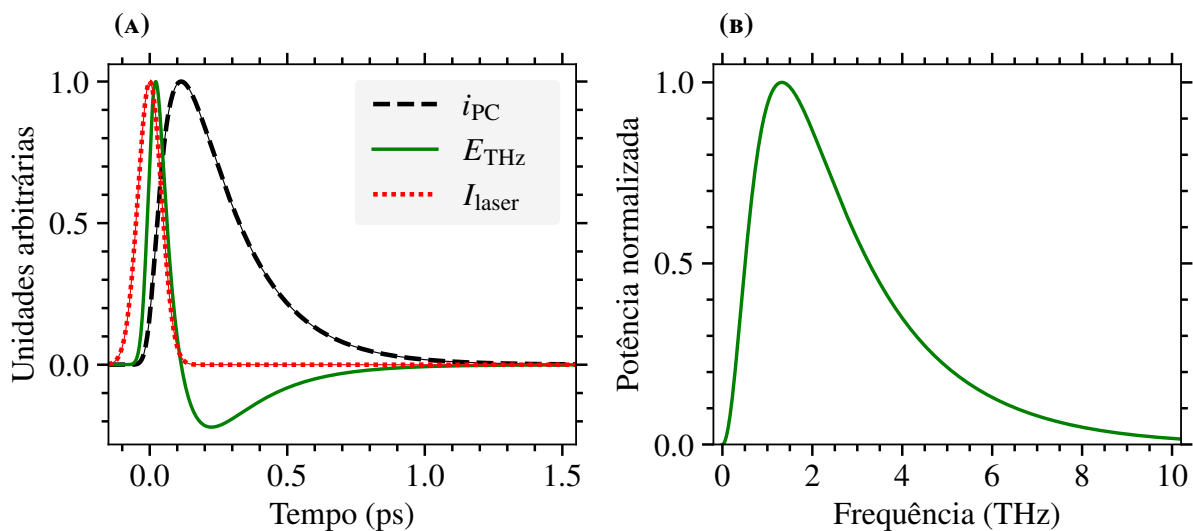
para pulsos Gaussianos com uma duração  $\tau_p$  na largura à meia altura (FWHM). Com isso, como a dinâmica de  $n(t)$  depende do tempo de vida  $\tau_c$  dos portadores, ao passo que  $v(t)$ , pelo modelo de Drude, depende do tempo de relaxação de momento  $\tau_s$  [20, 81, 82], a própria fotocorrente deve ter uma dependência

$$i_{\text{PC}}(t) = i_{\text{PC}}(t, \tau_p, \tau_c, \tau_s). \quad (2.22)$$

Modelar a evolução temporal de  $i_{\text{PC}}$  não está no escopo desse trabalho, mas uma simulação baseada em um modelo apresentado em [20] pode ser vista na FIGURA 2.7 como uma ilustração

do comportamento para valores típicos dos tempos característicos. É importante destacar que a primeira metade do perfil temporal de  $E_{\text{THz}}(t)$  é majoritariamente governada por  $\tau_p$ , enquanto que a segunda pelo tempo de recaptura no substrato semiconductor [83]. Assim sendo, para a obtenção de pulsos de banda larga é desejável que sejam usados semicondutores com tempos de vida de sub picossegundos [69], adicionalmente ao bombeio óptico com pulsos de femtossegundos. O semiconductor mais utilizado para a fabricação de PCAs é o arseneto de gálio (GaAs), seja ele semi-isolante (SI-GaAs) ou crescido sob baixas temperaturas (LT-GaAs) [9], embora possam ser citados também como exemplo silício danificado por radiação sobre safira (RD-SOS), fosfeto de índio (InP), ou silício amorfo [83].

A potência emitida pelas antenas depende tanto de  $V_{\text{bias}}$  quanto da potência de bombeio óptico [20]. Não obstante, deve-se observar que esses parâmetros possuem fatores limitantes, seja por saturação ou pelo risco de ruptura dielétrica [19]. Em geral, o campo elétrico  $E_{\text{THz}}$  varia linearmente com ambos os parâmetros para tensões de *bias* pequenas<sup>23</sup> e baixas potências de bombeio<sup>24</sup>. No mais, a performance das PCAs depende também de outras propriedades como a geometria do dipolo [68], que pode influenciar nos fatores limitantes acima, por exemplo.



**FIGURA 2.7** Simulação da emissão de THz por PCA para valores típicos dos tempos característicos, baseada em um modelo apresentado em [20]. Em (A): a linha vermelha pontilhada apresenta o perfil de intensidade dos pulsos de laser  $I_{\text{laser}}$ , considerado Gaussiano; a linha preta tracejada mostra o resultado da simulação para a fotocorrente  $i_{\text{PC}}$ ; e a linha verde sólida traz o campo elétrico do THz, calculado a partir da derivada de  $i_{\text{PC}}$ . Em (B): a potência do espectro de frequências emitido foi calculada através de um algoritmo de transformada rápida de Fourier (FFT). Os parâmetros utilizados para a simulação foram  $\tau_p = 100$  fs,  $\tau_c = 200$  fs e  $\tau_s = 30$  fs. Todas as curvas foram normalizadas.

<sup>23</sup>Quando comparados com a tensão de ruptura do substrato.

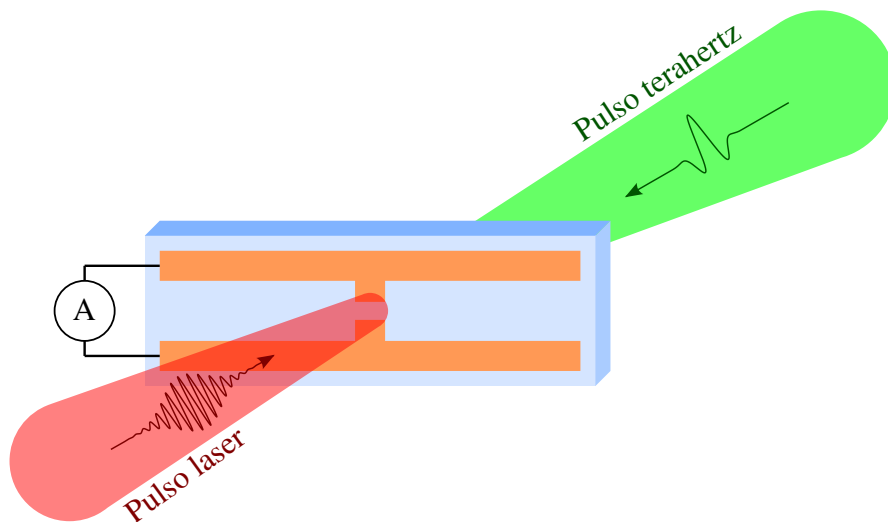
<sup>24</sup>Quando comparadas com a potência de saturação.

### 2.3.2 DETECÇÃO VIA ANTENAS FOTOCONDUTORAS

O mecanismo de detecção de pulsos de THz através das PCAs é bastante similar ao processo de emissão descrito acima, de modo que a dinâmica de portadores discutida na seção §2.3.1 também pode ser aproveitada aqui. De fato, um mesmo dispositivo pode ser configurado ou como emissor, ou como detector. Para esse último caso, consideremos o cenário ilustrado pela FIGURA 2.8, onde a fonte de  $V_{\text{bias}}$  é substituída por um medidor de corrente. Novamente, pulsos de laser de fs iluminam o *gap* do dipolo, criando pares elétron-buraco. Por outro lado, esses portadores serão acelerados não mais por uma tensão de *bias* senão que pelo campo elétrico transiente de um pulso de THz que incide o substrato – mais especificamente pela sua componente paralela à separação do dipolo. Essencialmente, se o pulso de THz iluminar a PCA no intervalo de tempo entre a geração e o decaimento dos portadores, poderá ser medida entre os eletrodos uma fotocorrente proporcional à convolução

$$i_{\text{PC}}(t) \propto \sigma(t) \otimes E_{\text{THz}}(t), \quad (2.23)$$

onde  $\sigma(t)$  é condutividade induzida pelo pulso de laser [20]. Com isso, o tempo característico importante para uma boa banda de detecção é o de recaptura dos portadores [83].



**FIGURA 2.8** Representação esquemática de uma antena fotocondutora configurada para a detecção de pulsos de terahertz. Assim como na FIGURA 2.6, pulsos de laser de femtossegundos criam portadores ao iluminar o *gap* do dipolo, os quais dessa vez são acelerados pelo campo elétrico transiente de pulsos de terahertz que se deseja detectar. A fotocorrente resultante pode ser recuperada por um amperímetro.

Em termos práticos, podemos dizer que os pulsos ópticos atuam como um gatilho para

medidas que integram um intervalo de tempo muito mais curto do que a duração de um pulso THz. Portanto, uma varredura controlando o atraso entre a chegada de ambos os pulsos à antena permite recuperar o perfil temporal de  $E_{\text{THz}}$  cuja amplitude será basicamente proporcional a  $i_{\text{PC}}$ <sup>25</sup> em cada ponto. Por fim, como valores típicos da fotocorrente são da ordem de nanoampères (nA), o sinal é usualmente medido através de técnicas de amplificação *lock-in*<sup>26</sup>.

### 2.3.3 GERAÇÃO VIA RETIFICAÇÃO ÓPTICA EM CRISTAIS ELETRO-ÓPTICOS

A retificação óptica é um efeito óptico não-linear de segunda ordem [19] que pode ser utilizado para gerar pulsos de terahertz de banda larga, tipicamente através da propagação de pulsos intensos de laser de femtossegundos em cristais eletro-ópticos (EO) como ZnTe, GaAs, GaP, InP, GaSe, LiNbO<sub>3</sub> e LiTaO<sub>3</sub> [83] – embora o material mais comumente empregado seja o ZnTe [43]. Antes de prosseguir, é importante estabelecer que por ser uma técnica melhor adequada ao uso de lasers amplificados [9], este não é o método de escolha para a geração de pulsos de THz nesse trabalho, devido às características da instrumentação em nosso laboratório. Por esse motivo, essa seção não se aprofundará nos mecanismos da retificação óptica. Descrições mais detalhadas podem ser consultadas em [19, 20, 84], por exemplo. Partindo da óptica linear, o vetor de polarização  $\mathbf{P}$  de um meio é linearmente proporcional ao campo elétrico aplicado, como mostra a relação [83]

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E}, \quad (2.24)$$

onde  $\chi$  é a chamada susceptibilidade elétrica. Por outro lado, em um meio não-linear, 2.24 representa apenas o termo de primeira ordem de uma expansão

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{(2)} + \mathbf{P}^{(3)} + \dots \quad (2.25)$$

em que o termo de segunda ordem é o importante para a retificação óptica. As componentes  $j = x, y, z$  de  $\mathbf{P}^{(2)}$  podem ser escritas como [83]

$$P_j^{(2)} = \epsilon_0 \sum_{k,\ell=x,y,z} \chi_{jkl}^{(2)} E_k E_\ell^*, \quad (2.26)$$

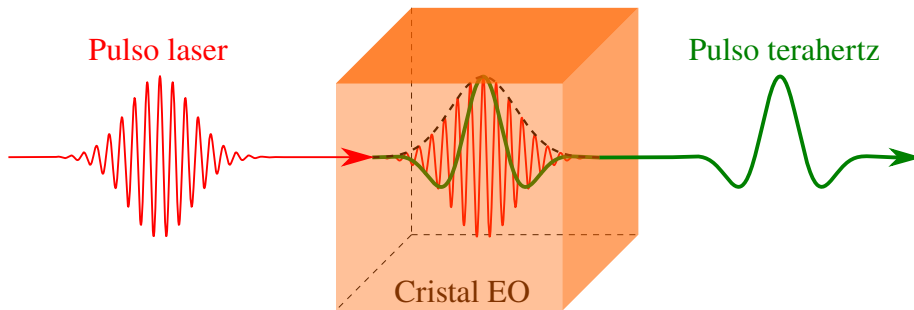
<sup>25</sup>A menos de efeitos de filtragem de frequência, característicos da condutividade [20], que não serão relevantes para as medidas de transmissão com THz-TDS, já que o sinal é sempre comparado com uma referência. Vide a definição do coeficiente de transmissão complexo em §3.2.3.

<sup>26</sup>Ver seção §4.4.

onde  $\chi^{(2)}$  é o tensor de segunda ordem da susceptibilidade não-linear do material. O campo elétrico do terahertz radiado pelo cristal EO quando bombeado pelo laser de fs será proporcional à segunda derivada temporal de  $\mathbf{P}^{(2)}$  [81]

$$\mathbf{E}_{\text{THz}}(t) \propto \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}^{(2)}(t), \quad (2.27)$$

e os pulsos de THz terão uma forma que se assemelha ao envelope dos pulsos do laser [20]. Muitos fatores como o material, a orientação e a espessura do cristal, além de absorção, dispersão, difração, correspondência de fase, e saturação afetam tanto a eficiência da radiação, bem como sua forma de onda e distribuição de frequências [19].



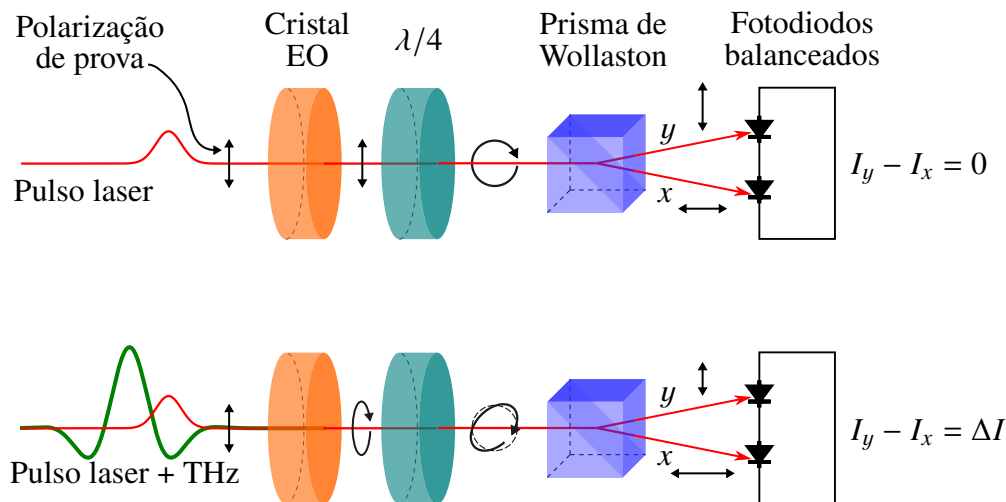
**FIGURA 2.9** Ilustração para a geração de pulsos de terahertz através da retificação óptica em cristais eletro-ópticos. Os pulsos de laser são representados como Gaussianos e incidem a primeira face do cristal. Durante a propagação, a linha tracejada representa a polarização induzida no meio, sendo ela a fonte dos pulsos de THz.

### 2.3.4 DETECÇÃO VIA EFEITO POCKELS EM CRISTAIS ELETRO-ÓPTICOS

Além da geração de pulsos de THz de banda larga, cristais EO também podem ser utilizados para detectá-los através da técnica de amostragem eletro-óptica de espaço livre (FSEOS) que, assim como a detecção via PCA, também retorna o perfil temporal do campo elétrico transiente do THz e não apenas a sua intensidade [20]. Em um material eletro-óptico, campos elétricos DC podem ser utilizados para mudar o índice de refração do meio através do efeito Pockels<sup>27</sup> [4] – o processo inverso da retificação óptica [84]. Dessa forma, o campo elétrico transiente de um pulso de THz que desejamos medir causa uma birrefringência no cristal EO ao se propagar em seu interior. Um esquema de uma montagem experimental típica para a medidas com a FSEOS pode ser visto na FIGURA 2.10, onde um feixe de prova deve ser utilizado para recuperar informações da birrefringência induzida pelo campo do THz.

<sup>27</sup>Friedrich Carl Alwin Pockels (1865 – 1913).





**FIGURA 2.10** Representação esquemática de uma montagem experimental típica para a detecção de pulsos de terahertz através da amostragem eletro-óptica de espaço livre. O campo elétrico transiente do THz causa uma birrefringência em cristais eletro-ópticos, via efeito Pockels, que pode ser quantificada através da mudança na polarização de pulsos de prova, fornecendo uma medida para  $E_{\text{THz}}$ . Acima é ilustrado o cenário quando apenas o pulso de prova ilumina o cristal, e abaixo quando ele propaga junto ao pulso de terahertz.

Em geral, o feixe de prova é composto por pulsos de laser de femtossegundos – os mesmos usados na detecção por antenas (ver seção §2.3.2) – linearmente polarizados. Se um desses pulsos chega antes do terahertz no cristal, como ilustrado no cenário superior da FIGURA 2.10, sua polarização não será alterada pelo cristal e se tornará circular ao passar por uma placa de um quarto de onda ( $\lambda/4$ ). As componentes  $x$  e  $y$  dessa polarização podem ser separadas por um prisma de Wollaston<sup>28</sup>, por exemplo, e analisadas por um par de fotodiodos balanceados. Nesse caso, o sinal medido será nulo, já que as duas componentes terão intensidades iguais  $I_x = I_y$ .

Por outro lado, se terahertz e prova co-propagam o cristal EO, uma birrefringência induzida por  $E_{\text{THz}}$  fará com que a polarização de prova se torne levemente elíptica ao deixar o cristal. Na sequência, a placa de  $\lambda/4$  a transformará em uma polarização quase circular, mas ainda elíptica. Dessa vez, as componentes  $x$  e  $y$  separadas pelo prisma não terão mais a mesma intensidade e o sinal  $\Delta I = I_y - I_x$  medido pelo fotodetector será não-nulo e proporcional a  $E_{\text{THz}}$  [20]. Assim como no caso das antenas fotocondutoras, o perfil temporal do campo elétrico transiente do THz pode ser recuperado ao se controlar o atraso entre os pulsos de prova e de terahertz.

A magnitude do sinal medido depende da orientação das polarizações de prova e do THz com respeito aos eixos do cristal EO, enquanto que a largura de banda da detecção é limitada principalmente pela duração dos pulsos de prova e por possíveis incompatibilidades de fase [19].

<sup>28</sup>William Hyde Wollaston (1766 – 1828). Ver [85].

## 2.4 PROPAGAÇÃO NO ESPAÇO LIVRE

É comum que a *óptica geométrica* seja empregada para descrever a propagação da luz visível em termos de *raios*, já que no espaço livre efeitos de difração não costumam ser importantes dada a faixa de comprimentos de onda do espectro visível. Por outro lado, em se tratando da faixa dos THz, com  $\lambda$  da ordem de dezenas de microns a poucos milímetros, não é difícil que tenhamos que trabalhar com feixes que possuam diâmetros equivalentes a alguns poucos comprimentos de onda. Nesse caso, efeitos de difração podem se tornar importantes [86] e uma abordagem diferente deve ser considerada. A chamada *quasi-óptica* [20] é um meio-termo entre a óptica geométrica e a ondulatória, tradicionalmente desenvolvida para lidar com a propagação de feixes laser.

Considerando ondas monocromáticas linearmente polarizadas, a equação de ondas 2.6a pode ser reescrita como uma equação de Helmholtz<sup>29</sup> com soluções

$$E(x, y, z, t) = u(x, y, z)e^{i(kz - \omega t)}, \quad (2.28)$$

para uma propagação na direção  $\hat{\mathbf{z}}$ , onde  $u(x, y, z)$  é o perfil transversal do campo elétrico. Assim como para os lasers [87], feixes de THz podem ser aproximados como Gaussianos com uma distribuição de amplitudes no plano  $z = 0$  dada pelo perfil transversal

$$u(x, y, 0) \equiv u(r, 0) = e^{-r^2/w_0^2}, \quad (2.29)$$

com  $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ , e onde  $2w_0$  é a largura (ou diâmetro) do feixe no plano focal (cintura). A uma distância  $z$  da cintura do feixe,  $u(r, z)$  pode ser escrito como [20]

$$u(r, z) = \frac{w(z)}{w_0} e^{-r^2/w(z)^2} e^{ikr^2/2R(z)} e^{i\phi(z)}, \quad (2.30)$$

sendo  $w(z)$ ,  $R(z)$  e  $\phi(z)$  os parâmetros do feixe, dados por

$$(a) \ w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2}, \quad (b) \ R(z) = z \left[ 1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2 \right], \quad (c) \ \phi(z) = \arctan\left(\frac{z}{z_0}\right), \quad (2.31)$$

<sup>29</sup>Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz (1821 – 1894). A equação de Helmholtz é um problema de autovalores para o operador Laplaciano,  $\nabla^2\psi = -k^2\psi$  [20].

definindo o comprimento de Rayleigh – a distância para a qual a área do feixe dobra – como

$$z_0 = \frac{1}{2}kw_0^2 = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}. \quad (2.32)$$

A FIGURA 2.11 traz uma ilustração do comportamento de  $w(z)$  na região próxima à cintura do feixe. É importante destacar que para distâncias  $z \gg z_0$  a divergência se torna linear com um ângulo

$$\theta_0 = \lim_{z \rightarrow \infty} \arctan \left[ \frac{w(z)}{z} \right] = \arctan \left[ \frac{w_0}{z_0} \right] \approx \frac{\lambda}{\pi w_0}, \quad (2.33)$$

com a última aproximação válida para o caso em que  $w_0 \gg \lambda$ .

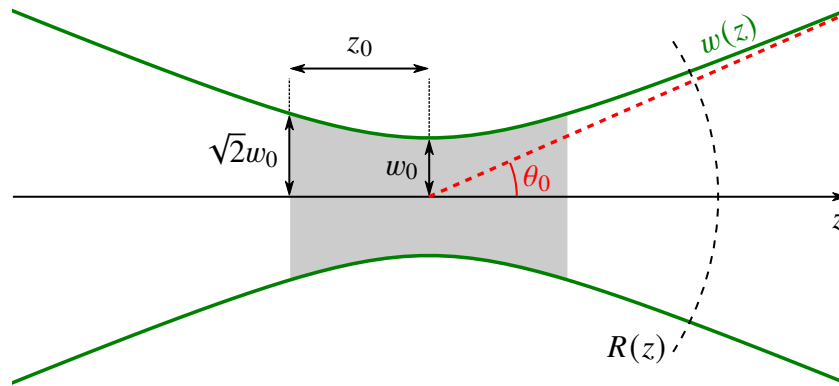


FIGURA 2.11 Representação da divergência de um feixe Gaussiano na região próxima à cintura.

## 2.5 APLICAÇÕES

Como já discutido na seção §2.2.2, a radiação na banda do terahertz exhibe propriedades únicas que motivam o desenvolvimento tecnológico dessa área, a despeito das dificuldades intrínsecas. Essas propriedades abrem espaço para diferentes aplicações promissoras, cujo panorama geral será apresentado aqui, finalizando esse capítulo.

Entre as aplicações práticas, destacam-se os usos de sistemas optoeletrônicos de THz em diagnósticos médicos, soluções de segurança e no controle de processos industriais [42]. Das técnicas de imagem para medicina [88, 89], podemos citar experimentos prova-de-conceito notáveis capazes de detectar câncer de pele [90] e monitorar o crescimento de cicatrizes [91]. De outra forma, existe um significativo interesse no uso do THz para aplicações de segurança [92, 93], em técnicas de imagem e espectroscopia desenvolvidas para a detecção de explosivos, armas

e drogas [94], mesmo quando ocultados em pacotes ou roupas, em ambientes como aeroportos ou estações. No campo da indústria [95, 96], aplicações presentes e futuras se estendem no controle de qualidade de polímeros, tintas e revestimentos, papéis e madeiras, além de produtos farmacêuticos, eletrônicos e petroquímicos [97]. Destacam-se também aplicações expressivas no saneamento de água e comida [98], na agricultura [99], em sistemas de telecomunicações [100], para o meio-ambiente [101], e na conservação do patrimônio cultural [102].



**FIGURA 2.12** Tomografia terahertz computadorizada de Matriochkas. Imagem extraída de [103] (*Open access*). Copyright © 2011, *Optical Society of America*.

Tratando das aplicações científicas, o uso do THz se evidencia em instrumentações para técnicas de espectroscopia que podem ser utilizadas em pesquisas nos campos da Física e da Química [84]. Nesse trabalho, o interesse se volta a ferramentas para o estudo de sistemas físicos em matéria condensada, particularmente na espectroscopia de terahertz no domínio do tempo (THz-TDS). Notavelmente, essa técnica vem sendo utilizada para medidas em isolantes topológicos (TIs) [104–106], supercondutores [107–109], materiais bidimensionais (2D) [110–112], entre outros materiais quânticos [10, 113] em geral. Ademais, quando aliada a aplicação de fortes campos magnéticos, especialmente sob baixas temperaturas, a THz-TDS abre a possibilidade de esclarecer a física microscópica por detrás do comportamento complexo de muitos corpos nos materiais [114].

## CAPÍTULO 3

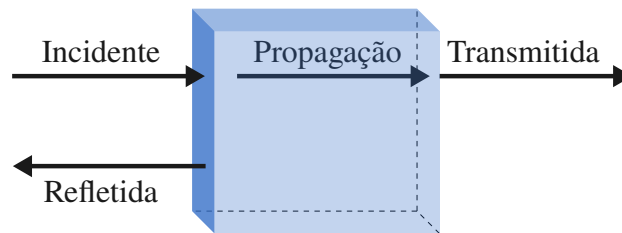
# ESPECTROSCOPIA DE TERAHERTZ NO DOMÍNIO DO TEMPO

**A QUE NOS REFERIMOS POR ESPECTROSCOPIA?** Em uma definição genérica, as técnicas de espectroscopia são aquelas em que ondas em alguma faixa espectral são empregadas para se estudar a matéria, seja ela um gás, um líquido, um sólido, ou até mesmo estruturas artificiais e metamateriais [115]. Embora outros tipos de ondas – como acústicas [116] e gravitacionais [117], por exemplo – também sejam usados em algumas espectroscopias específicas, as técnicas mais comuns envolvem ondas eletromagnéticas e, por isso, acabam se confundindo com a própria definição de espectroscopia. Particularmente, *espectroscopia óptica* é toda aquela que utiliza radiação não-ionizante, abrangendo portanto a faixa do espectro entre o ultravioleta (UV) e o terahertz [118], sendo esse último o objeto de estudo nessa tese, em especial, através da técnica de espectroscopia de terahertz no domínio do tempo (THz-TDS).

Esse capítulo é reservado a uma introdução da THz-TDS, essencial para a construção do arranjo experimental descrita no **CAPÍTULO 5**. Antes disso, uma breve revisão de conceitos básicos da interação óptica com a matéria em estado sólido é apresentada na seção **§3.1**. A THz-TDS se destaca, quando comparada às espectroscopias ópticas convencionais, pela possibilidade de extrair simultaneamente as informações de amplitude e fase da radiação que interage com o meio, permitindo a determinação do índice de refração complexo que está intimamente ligado às propriedades eletromagnéticas do material. Algumas definições gerais da THz-TDS são apresentadas em **§3.2**, e alguns modelos para extração de coeficientes ópticos em **§3.3**.

### 3.1 CONCEITOS BÁSICOS DA INTERAÇÃO DA LUZ COM A MATÉRIA EM ESTADO SÓLIDO

A luz<sup>1</sup> interage com a matéria em estado sólido através de processos ópticos que podem ser agrupados predominantemente em fenômenos de reflexão, propagação e transmissão [4]. De modo geral, se um feixe incide um meio material, como ilustrado na FIGURA 3.1, parte dele deve ser *refletido* pela primeira face, enquanto que o resto penetra e se *propaga* ao longo do objeto. Supondo que alguma porção desse feixe consiga atingir a segunda face, novamente pode haver alguma reflexão que retorna em direção à primeira face. Por outro lado, a luz que finalmente consegue transpor todo o material é chamada de *transmitida* e depende tanto das reflexões quanto da forma com que a luz se propaga no meio.



**FIGURA 3.1** Representação esquemática da reflexão, propagação e transmissão de um feixe de luz que incide um meio material. Nessa imagem, por simplicidade, reflexões internas e detalhes dos fenômenos que ocorrem durante a propagação não são apresentados, e as flechas possuem um caráter apenas ilustrativo.

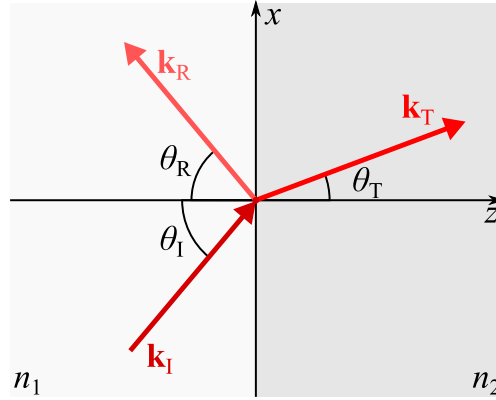
Nesse sentido, definimos a *refletância* ( $\mathbb{R}$ ) e a *transmitância* ( $\mathbb{T}$ ) como as potências dos feixes refletido e transmitido, respectivamente, ambas normalizadas pela potência da luz incidente [84]. Se não houver nenhum fenômeno de atenuação ao longo da propagação, o princípio da conservação da energia garante que

$$\mathbb{R} + \mathbb{T} = 1. \quad (3.1)$$

Nesse caso, a proporção entre  $\mathbb{R}$  e  $\mathbb{T}$  está associada à mudança no índice de *refração* de um meio para o outro. Em contraponto, fenômenos como *absorção* e *espalhamento* evidentemente que diminuem a quantidade de luz transmitida. No que se segue, veremos como esses processos que ocorrem durante a propagação se conectam em uma única grandeza, a saber, o índice de refração complexo do material.

<sup>1</sup>Aqui vamos usar luz como um termo que abrange a radiação eletromagnética desde o THz ao UV.

### 3.1.1 REFLEXÃO E REFRAÇÃO



**FIGURA 3.2** Reflexão e refração de uma onda eletromagnética na interface entre dois meios dielétricos lineares com diferentes índices de refração  $n_1$  e  $n_2$ . O vetor de onda  $\mathbf{k}_I$  da onda incidente faz um ângulo  $\theta_I$  com a normal ( $\hat{\mathbf{z}}$ ). Já as ondas refletida e refratada (transmitida) são caracterizadas pelas quantidades de índice R e T, respectivamente.

Vamos considerar dois meios dielétricos lineares de índices de refração  $n_1$  e  $n_2$ , os quais estão em contato em um plano  $z = 0$ . Sejam

$$\tilde{\mathbf{E}}_I = \tilde{\mathbf{E}}_{I0} e^{i(\mathbf{k}_I \cdot \mathbf{r} - \omega t)}, \quad \tilde{\mathbf{B}}_I = \frac{1}{v_1} (\hat{\mathbf{k}}_I \times \tilde{\mathbf{E}}_I) \quad (3.2)$$

os campos de uma onda eletromagnética que, ao se propagar no primeiro meio com uma velocidade  $v_1 = c/n_1$ , acaba por incidir a interface com o segundo. Por conseguinte, parte dessa onda é transmitida com

$$\tilde{\mathbf{E}}_T = \tilde{\mathbf{E}}_{T0} e^{i(\mathbf{k}_T \cdot \mathbf{r} - \omega t)}, \quad \tilde{\mathbf{B}}_T = \frac{1}{v_2} (\hat{\mathbf{k}}_T \times \tilde{\mathbf{E}}_T) \quad (3.3)$$

e se propaga no segundo meio com  $v_2 = c/n_2$ , enquanto que outra parte é refletida com

$$\tilde{\mathbf{E}}_R = \tilde{\mathbf{E}}_{R0} e^{i(\mathbf{k}_R \cdot \mathbf{r} - \omega t)}, \quad \tilde{\mathbf{B}}_R = \frac{1}{v_1} (\hat{\mathbf{k}}_R \times \tilde{\mathbf{E}}_R) \quad (3.4)$$

e retorna a se propagar no primeiro meio com velocidade  $v_1$ . Sendo  $\omega$  a mesma frequência para todas as ondas<sup>2</sup>, através da relação de dispersão (equação 2.12) as magnitudes dos vetores de onda devem satisfazer

$$\omega = k_I v_1 = k_R v_1 = k_T v_2 \quad \Rightarrow \quad k_I = k_R = \frac{n_1}{n_2} k_T. \quad (3.5)$$

<sup>2</sup>Pelo fato de os meios serem lineares [23].

**LEI DE SNELL** Como há condições de contorno a serem obedecidas em  $z = 0$ , a simples existência delas implica que os fatores de fase de todos os campos na interface devem ser os mesmos [22], *i.e.*

$$(\mathbf{k}_I \cdot \mathbf{r})_{z=0} = (\mathbf{k}_R \cdot \mathbf{r})_{z=0} = (\mathbf{k}_T \cdot \mathbf{r})_{z=0}, \quad (3.6)$$

e portanto  $\mathbf{k}_I$ ,  $\mathbf{k}_R$  e  $\mathbf{k}_T$  formam um plano chamado *plano de incidência*, que também contém a normal à interface (nesse caso,  $\hat{\mathbf{z}}$ ). Uma escolha conveniente do sistema de coordenadas sempre pode colocar o plano de incidência em  $xz$ , como o ilustrado na FIGURA 3.2, e assim

$$k_I^x = k_R^x = k_T^x \quad \Rightarrow \quad k_I \sin \theta_I = k_R \sin \theta_R = k_T \sin \theta_T, \quad (3.7)$$

onde cada  $\theta$  é o ângulo que o respectivo vetor de onda faz com a normal no plano de incidência. Comparando as relações 3.5 e 3.7 temos

$$\theta_I = \theta_R, \quad (3.8)$$

ou seja, os ângulos de incidência e de reflexão são iguais. Por fim, se chamarmos  $\theta_I = \theta_1$  e  $\theta_T = \theta_2$ , chegamos finalmente à Lei de Snell<sup>3</sup> da refração:

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2. \quad (3.9)$$

**CONDIÇÕES DE CONTORNO** Os campos nas equações 3.2, 3.3 e 3.4 devem obedecer algumas condições de contorno em  $z = 0$  de tal forma que as componentes de  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{B}$  normais e as componentes de  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{H}$  perpendiculares à interface sejam contínuas [22]:

$$[\epsilon_1 (\tilde{\mathbf{E}}_{I0} + \tilde{\mathbf{E}}_{R0}) - \epsilon_2 \tilde{\mathbf{E}}_{T0}] \cdot \hat{\mathbf{z}} = 0, \quad (3.10a)$$

$$[\tilde{\mathbf{B}}_{I0} + \tilde{\mathbf{B}}_{R0} - \tilde{\mathbf{B}}_{T0}] \cdot \hat{\mathbf{z}} = 0, \quad (3.10b)$$

$$[\tilde{\mathbf{E}}_{I0} + \tilde{\mathbf{E}}_{R0} - \tilde{\mathbf{E}}_{T0}] \times \hat{\mathbf{z}} = 0, \quad (3.10c)$$

$$\left[ \frac{1}{\mu_1} (\tilde{\mathbf{B}}_{I0} + \tilde{\mathbf{B}}_{R0}) - \frac{1}{\mu_2} \tilde{\mathbf{B}}_{T0} \right] \times \hat{\mathbf{z}} = 0. \quad (3.10d)$$

Nesse ponto, é útil decompor as ondas em uma base de polarizações lineares<sup>4</sup>. Definimos a *polarização s* como aquela que é perpendicular ao plano de incidência, enquanto que a

<sup>3</sup>Willebrord Snellius (1580 – 1626).

<sup>4</sup>Ver seção §2.1.4



polarização  $p$  é paralela a esse mesmo plano. A FIGURA 3.3 traz ilustrações para melhor visualizar ambos os tipos de polarização. Considerando essas definições e inserindo as equações 3.2, 3.3 e 3.4 nas 3.10, chegamos a

$$\begin{cases} E_{I0}^s + E_{R0}^s - E_{T0}^s = 0, \\ (E_{I0}^s - E_{R0}^s) n_1 \cos \theta_1 - E_{T0}^s n_2 \cos \theta_2 = 0, \end{cases} \quad (3.11a)$$

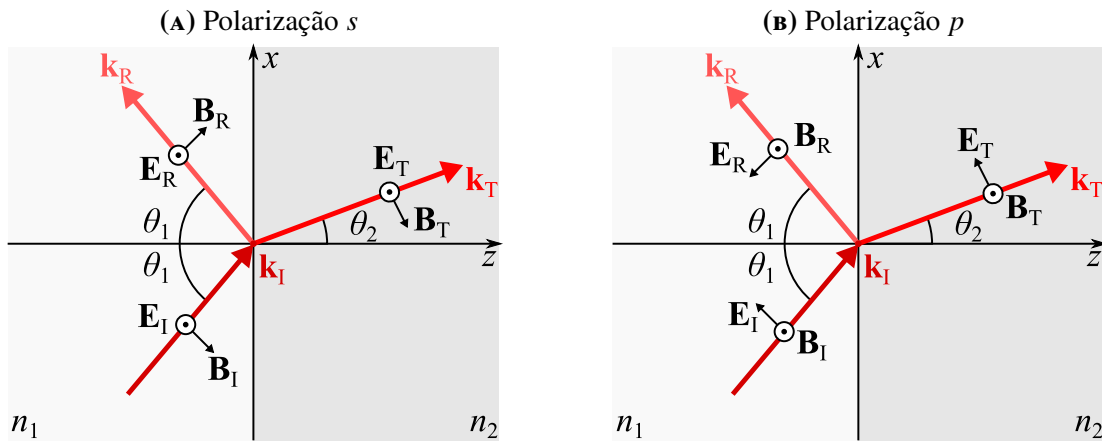
$$\begin{cases} (E_{I0}^p - E_{R0}^p) \cos \theta_1 - E_{T0}^p \cos \theta_2 = 0, \\ (E_{I0}^p + E_{R0}^p) n_1 - E_{T0}^p n_2 = 0. \end{cases} \quad (3.11b)$$

Por fim, as equações de Fresnel<sup>5</sup> podem ser obtidas para as ondas  $s$ , resolvendo o sistema 3.11a

$$\frac{E_R^s}{E_I^s} = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2}, \quad \frac{E_T^s}{E_I^s} = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2}, \quad (3.12)$$

e para as ondas  $p$ , ao se resolver o sistema 3.11b

$$\frac{E_R^p}{E_I^p} = \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2}, \quad \frac{E_T^p}{E_I^p} = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2}. \quad (3.13)$$



**FIGURA 3.3** Reflexão e refração de ondas com polarizações  $s$  e  $p$ . Em (A), os vetores campo elétrico  $\mathbf{E}$  estão apontados para fora do plano de incidência, enquanto que os vetores campo magnético  $\mathbf{B}$  estão contidos nesse mesmo plano, ao contrário do que acontece em (B).

**INCIDÊNCIA NORMAL** No caso de um feixe que incide perpendicularmente a interface entre os meios ( $\theta_1 = 0$ ), a porção transmitida não sofre desvio ( $\theta_2 = 0$ , por conta da Lei de Snell 3.9). Ademais, nessa situação, não há distinção entre as polarizações  $s$  e  $p$ , de forma que os

<sup>5</sup>Augustin-Jean Fresnel (1788 – 1827).

coeficientes de Fresnel entre meios com índices de refração  $n_j$  e  $n_k$  simplificam como

$$r_{jk} \equiv \frac{E_R}{E_I} = \frac{n_j - n_k}{n_j + n_k}, \quad t_{jk} \equiv \frac{E_T}{E_I} = \frac{2n_j}{n_j + n_k} \quad (3.14)$$

### 3.1.2 ÍNDICE DE REFRAÇÃO COMPLEXO

Em geral, é conveniente denotar o índice de refração como uma grandeza complexa

$$\tilde{n} = n + i\kappa \quad (3.15)$$

onde a parte real é o índice de refração  $n$  como já tratado até aqui. Para entender a parte imaginária  $\kappa$ , vamos considerar uma onda eletromagnética monocromática, linearmente polarizada, que se propaga na direção  $z$

$$\tilde{E}(z, t) = E_0 e^{i(nk_0 z - \omega t)} \quad (3.16)$$

com  $k_0 = \omega/c$ , como definido na equação 2.12. Se substituirmos  $n \rightarrow \tilde{n}$  na equação acima, veremos surgir na expressão para o campo elétrico

$$\tilde{E}(z, t) = E_0 e^{i(\tilde{n}k_0 z - \omega t)} = E_0 e^{-\kappa\omega z/c} e^{i(nk_0 z - \omega t)} \quad (3.17)$$

um termo de decaimento exponencial dependente de  $\kappa$ , a parte imaginária de  $\tilde{n}$  que por isso é também chamada de *coeficiente de extinção*. Posto de outra forma, em termos da intensidade<sup>6</sup>  $I \propto \tilde{E}\tilde{E}^*$  da onda 3.17, a expressão

$$I = I_0 e^{-2\kappa\omega z/c} = I_0 e^{-\alpha z} \quad (3.18)$$

assume a forma da Lei de Beer<sup>7</sup> da absorção [4], onde

$$\alpha = \frac{2\kappa\omega}{c} = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \quad (3.19)$$

é chamado *coeficiente de absorção* e está diretamente relacionado com  $\kappa$ . Pode-se dizer, portanto, que o índice de refração complexo rege a interação da luz com o meio [119]. Enquanto a parte real carrega informação da velocidade da propagação, a parte imaginária está relacionada

<sup>6</sup>Ver seção §2.1.3.

<sup>7</sup>August Beer (1825 – 1863).

com a perda de energia devido à absorção da radiação pelo material. Ademais, sabemos por experiência que esses fenômenos costumam depender da frequência da onda eletromagnética, como no caso da *dispersão* das cores que compõem a luz branca por um prisma, ou na absorção seletiva de frequências, responsável pela coloração de muitos materiais ópticos, como rubis que são vermelhos pois absorvem luz azul e verde, mas não vermelha [4]. Dessa forma,  $\tilde{n}$  não deve ser uma constante, senão que deve exibir uma dependência

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega). \quad (3.20)$$

### 3.1.3 PERMISSIVIDADE COMPLEXA

Definido como a razão entre as velocidades da luz no vácuo e em um meio dielétrico, o índice de refração (real)  $n = c/v$  pode ser escrito em termos da permissividade relativa  $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$  como

$$n = \frac{\sqrt{\mu\epsilon}}{\sqrt{\mu_0\epsilon_0}} = \sqrt{\epsilon_r}, \quad (3.21)$$

onde usou-se o fato de que a resposta magnética da matéria é tipicamente negligenciável em frequências ópticas e portanto a permeabilidade relativa  $\mu_r = \mu/\mu_0$  pode ser aproximada a 1 [4]. O que essa equação 3.21 nos diz é que se definimos o índice de refração como uma grandeza complexa, também deve sê-lo a permissividade, ou seja

$$\tilde{\epsilon}_r(\omega) \equiv \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) = \tilde{n}^2(\omega), \quad (3.22)$$

com coeficientes  $\epsilon_1$  e  $\epsilon_2$  que podem ser obtidos através da expressão 3.15 como

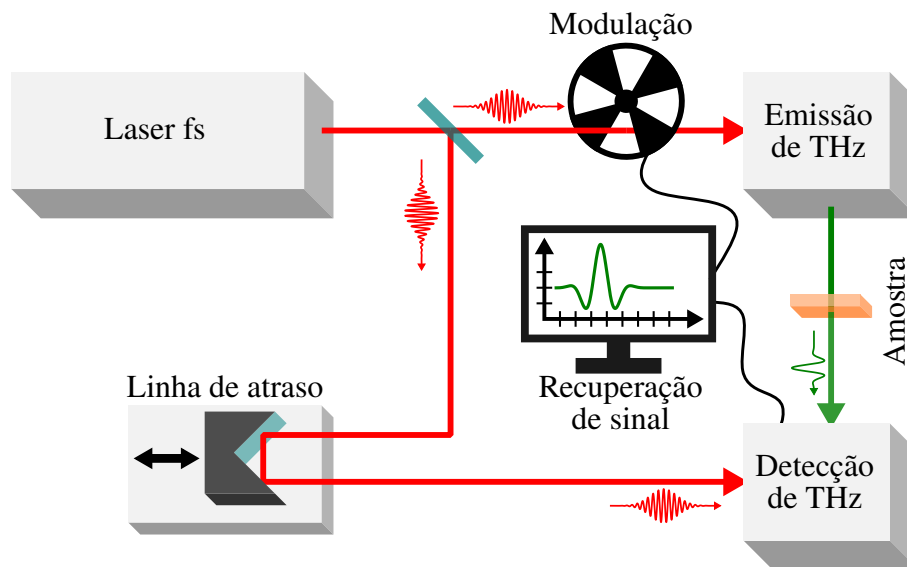
$$\epsilon_1 = n^2 - \kappa^2, \quad (3.23a)$$

$$\epsilon_2 = 2n\kappa. \quad (3.23b)$$

Uma vez que modelos para a permissividade complexa de materiais podem ser construídos classicamente para isolantes através da teoria de Lorentz, para metais através da teoria de Drude, ou para semicondutores através de uma combinação das duas, por exemplo e sem citar outros modelos quânticos, essa conexão com o índice de refração complexo é importante para relacionar medidas ópticas com as propriedades eletromagnéticas do meio [119].

### 3.2 THz-TDS POR TRANSMISSÃO

As técnicas de espectroscopia ópticas podem ser divididas entre aquelas que estudam a radiação naturalmente gerada pelo objeto de interesse (*espectroscopia de emissão*), ou por aquelas em que uma fonte externa é utilizada para iluminar um material que será analisado pela transmissão, reflexão, polarização, ou espalhamento dessa luz de prova [119] (*espectroscopia de absorção/impedância* [84]). A THz-TDS se enquadra nessa segunda categoria.



**FIGURA 3.4** Esquema genérico de uma montagem experimental para medidas de THz-TDS por transmissão. Um laser de femtossegundos fornece pulsos ópticos que são separados para bombear a emissão e acionar a detecção de pulsos de THz propagados através de uma amostra. A recuperação do sinal depende de uma modulação na emissão enquanto que sua resolução temporal é controlada por uma linha de atraso.

O arranjo experimental construído para esse trabalho se baseia na THz-TDS por transmissão. Mais detalhes sobre a montagem são discutidos no **CAPÍTULO 5**. Por ora, o esquema genérico apresentado na **FIGURA 3.4** é suficiente para contextualizar e desenvolver, nessa seção, os conceitos gerais da técnica que independem dos métodos escolhidos para a geração e detecção de pulsos de THz de banda larga<sup>8</sup>. A estrutura básica contida nesse esquema se assemelha bastante a técnicas de bombeio-prova<sup>9</sup>. Pulsos ópticos de femtossegundos são fornecidos por um laser e posteriormente separados em dois caminhos ópticos distintos. Dentre eles, o *caminho*

<sup>8</sup>Evidentemente, desde que sejam métodos compatíveis com a estrutura geral do esquema da **FIGURA 3.4**, como os apresentados na seção §2.3. Em linhas gerais, métodos cuja emissão seja bombeada e a detecção seja acionada por pulsos ópticos de femtossegundos.

<sup>9</sup>Técnicas em que um pulso de bombeio é utilizado para excitar uma amostra, enquanto que um pulso de prova é utilizado para investigar fenômenos ultra rápidos controlando o atraso temporal entre eles. Vide por exemplo [120] ou dissertações e teses defendidas anteriormente pelo grupo [121–124].

*de emissão* é o responsável por conduzir os pulsos (de bombeio) até a emissão de THz, onde servirão de bombeio para o método escolhido. De outro modo, o *caminho de detecção* direciona os pulsos (de leitura) para a detecção do THz, onde atuarão como o gatilho das medições. Para completar essas definições mais óbvias, nos referiremos ao caminho que os pulsos de THz percorrem entre a emissão e a detecção como *caminho do terahertz*.

### 3.2.1 RECUPERAÇÃO DO SINAL COM RESOLUÇÃO TEMPORAL

Ser uma técnica espectroscópica no domínio do tempo significa que o sinal recuperado será escaneado no tempo, fornecendo uma medida do perfil temporal do pulso da radiação de interesse, o qual será posteriormente decomposto espectralmente (ver seção §3.2.2). Antes disso, e voltando ao esquema da FIGURA 3.4, o elemento responsável pela resolução temporal da THz-TDS é a chamada *linha de atraso*, geralmente composta por um par de espelhos<sup>10</sup> montados em uma plataforma motorizada de tal forma que os feixes de entrada e de saída permaneçam paralelos ao movimentá-la para frente ou para trás. Dessa forma, podemos encurtar ou alongar o comprimento de um dos caminhos ópticos (de emissão ou de detecção), garantindo que o alinhamento do resto do caminho não seja perdido.

Como discutido anteriormente na seção §2.3 um sinal não-nulo só deve ser medido pelo detector quando atingido simultaneamente por um pulso de leitura e por outro de THz. Deve-se destacar, entretanto, que o pulso de THz é significativamente mais longo do que o do laser<sup>11</sup>, e por isso ao se controlar o atraso entre a chegada de ambos – ou, equivalentemente, a posição da linha de atraso – o formato temporal do campo elétrico do terahertz  $E_{\text{THz}}$  pode ser escaneado. De fato, a medição pode ser generalizada matematicamente como [9]

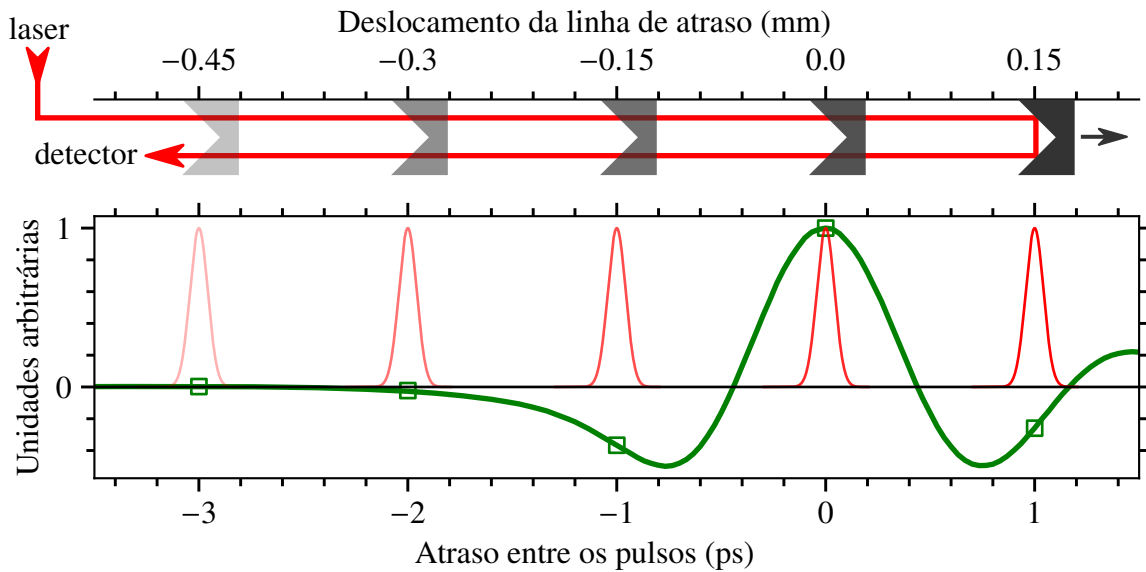
$$S(t) \propto I_{\ell}(t) \otimes E_{\text{THz}}(t) \approx \delta(t) \otimes E_{\text{THz}}(t) \quad \Rightarrow \quad S(t) \propto E_{\text{THz}}(t), \quad (3.24)$$

ou, em palavras, o sinal  $S(t)$  medido no instante  $t$ <sup>12</sup> é proporcional à convolução entre o perfil de intensidade do pulso de leitura  $I_{\ell}$  e o campo elétrico  $E_{\text{THz}}$ . Não obstante, com a hipótese do pulso laser consideravelmente mais curto do que o THz, uma aproximação de  $I_{\ell}$  por uma

<sup>10</sup>Ou um retrorefletor.

<sup>11</sup>Alguns picossegundos contra  $\sim 100$  fs [9].

<sup>12</sup>De forma mais cuidadosa, o sinal  $S$  medido deve ser uma função de  $\Delta t = t_{\ell} - t_{\text{THz}}$ , o atraso entre os instantes em que o pulso de leitura e o de THz chegam ao detector. Entretanto, é sempre possível escolher a origem temporal de forma que  $t_{\text{THz}} = 0$  e  $t_{\ell} = t$ . Por isso usamos  $S(t)$  ao invés de  $S(\Delta t)$ .



**FIGURA 3.5** Ilustração simples de um escaneamento temporal com THz-TDS. A curva verde apresenta uma medição real do campo  $E_{\text{THz}}$  de um pulso de terahertz no domínio do tempo, com uma duração típica de ps. As curvas em vermelho representam o perfil de intensidade de um pulso de leitura  $I_\ell$  (simulado como Gaussiano com uma duração de 100 fs na FWHM) utilizado para acionar a detecção, para diferentes atrasos com relação ao THz no detector. Os quadrados verdes são os pontos experimentais coletados em cada um desses atrasos. Acima, pode ser visualizado um esquema do deslocamento da linha de atraso para cada pulso laser representado.

distribuição delta reduz o sinal medido simplesmente a  $S(t) \propto E_{\text{THz}}(t)$ .

A **FIGURA 3.5** ilustra o papel da linha de atraso na recuperação do sinal com resolução temporal. A curva verde apresenta o perfil temporal do campo elétrico de um pulso de terahertz que chega ao detector com uma duração típica de picossegundos. Como os pulsos do laser acionam a medida, diferentes atrasos entre  $I_\ell$  (curvas vermelhas) e  $E_{\text{THz}}$  resultam em diferentes pontos (quadrados verdes) efetivamente medidos. No caso desse gráfico, a origem do eixo  $x$  foi escolhida de forma que o atraso seja considerado nulo quando o pico de  $I_\ell$  se sobrepõe ao pico de  $E_{\text{THz}}$ . Acima, um esquema do funcionamento de uma linha de atraso instalada no caminho de detecção<sup>13</sup> mostra os respectivos deslocamentos que geram os diferentes atrasos representados no gráfico. Como um deslocamento  $\Delta L$  aumenta ou diminui o caminho óptico em  $2\Delta L$ , o atraso correspondente será dado por

$$\Delta t = \frac{2\Delta L}{c}, \quad (3.25)$$

considerando que o feixe se propaga no ar com uma velocidade  $c \approx 0,3 \text{ mm/ps}$ . Dessa forma, o problema de uma resolução temporal de frações de picossegundos se reduz a uma resolução espacial de frações de milímetros.

<sup>13</sup>Se instalada no caminho de emissão, o que muda é apenas o sentido do deslocamento (ou o sinal do atraso).

### 3.2.2 OBTENÇÃO DA INFORMAÇÃO ESPECTRAL

Uma vez que estamos interessados na banda de frequências que compõem o pulso de THz, precisamos de um método para extrair essa informação do sinal medido no domínio do tempo. Em termos de ondas monocromáticas (equação 2.9), o campo  $E_{\text{THz}}(t)$  pode ser escrito como uma superposição

$$E(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{E}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega, \quad (3.26)$$

onde, a partir de agora, passamos a omitir o subscrito THz quando o contexto for evidente. Nessa expressão,  $\tilde{E}(\omega)$  carrega as informações de amplitude e de fase para cada frequência que integra o pulso, e pode ser determinada através de uma transformada de Fourier<sup>14</sup>

$$\tilde{E}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} E(t) e^{i\omega t} dt. \quad (3.27)$$

Nesse sentido, a equação 3.26 também pode ser chamada de transformada inversa de Fourier de 3.27. Por conseguinte, se sabemos a expressão de  $E(t)$ , uma resolução analítica de 3.27 permitiria a determinação do espectro complexo

$$\tilde{E}(\omega) = A(\omega) e^{i\phi(\omega)}, \quad (3.28)$$

escrito aqui em termos de uma amplitude  $A$  e de uma fase  $\phi$ , ambas dependentes da frequência angular  $\omega$ . No entanto, as medidas experimentais não retornam a forma analítica de  $E(t)$ , senão que uma amostragem discreta  $(E_j, t_j)_{j=0,1,\dots,N-1}$  finita de  $N$  pontos. Isso posto, 3.27 deve ser substituída por uma transformada discreta de Fourier (DFT), performada numericamente através de um algoritmo de transformada rápida de Fourier (FFT) [126], por exemplo. Dessa forma, teremos acesso a uma amostragem discreta  $(\tilde{E}_k, \omega_k)_{k=0,1,\dots,N-1}$  de  $\tilde{E}(\omega)$ .

Um cuidado que deve ser tomado ao se realizar a análise espectral do pulso de THz está relacionado ao fato de a expressão 3.27 não ser a única definição possível para uma transformada de Fourier. Em geral, outras definições se diferenciam no fator de normalização que multiplica a integral ou no sinal do argumento da exponencial, de acordo com convenção adotada. Evidentemente que aqui a definição 3.27 é particularmente desejável, já que a transformada inversa 3.26 é compatível com a convenção que adotamos em 2.9.

<sup>14</sup>Jean-Baptiste Joseph Fourier (1768 – 1830). Ver [125], por exemplo.

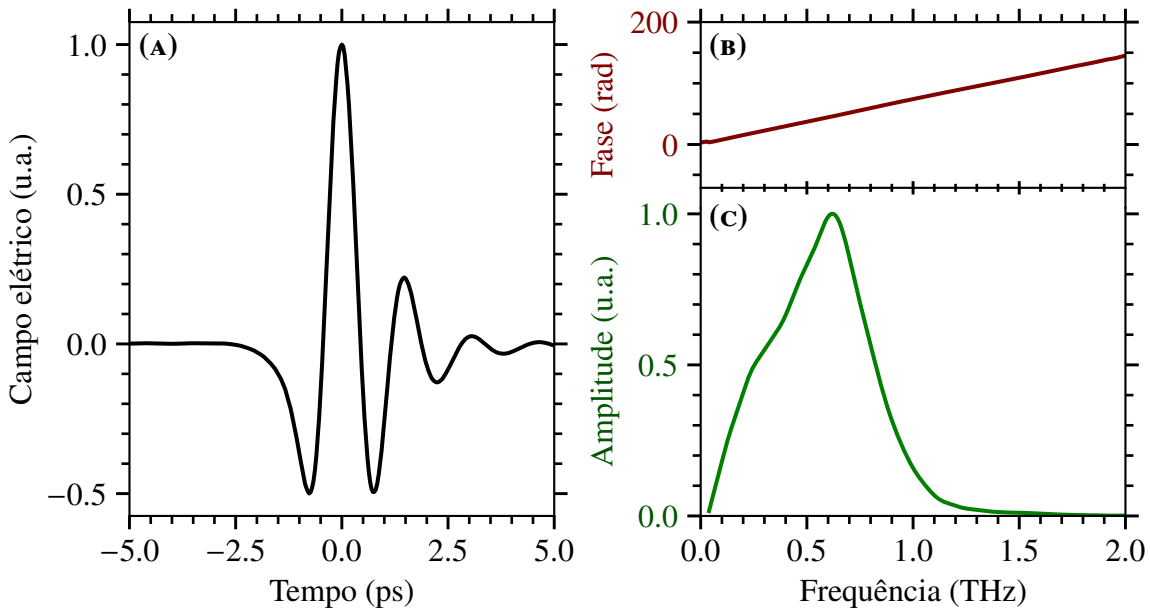
Na prática, o fator de normalização adotado pelo algoritmo não tem muita importância, já que as medidas de transmissão com a THz-TDS devem ser sempre comparadas com um sinal de referência (ver seção §3.2.3). Por outro lado, um sinal invertido no argumento da exponencial pode gerar problemas com a fase de  $\phi(\omega)$ . Mesmo que seja esse o caso, não é necessário reescrever o algoritmo, bastando apenas tomar o complexo conjugado da saída da transformada, já que

$$\tilde{E}^*(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} E(t)e^{-i\omega t} dt, \quad (3.29)$$

para  $\tilde{E}(\omega)$  como definido em 3.27.

Por fim, os gráficos da FIGURA 3.6 trazem um exemplo do processo da obtenção da informação espectral de uma medida real coletada no laboratório. À esquerda encontra-se o sinal recuperado no domínio do tempo, o qual é proporcional ao campo elétrico do pulso de THz. À direita, performando uma FFT adequada, as informações de amplitude e de fase na banda de frequências do pulso, plotadas nos gráficos, puderam ser calculadas através de

$$(a) \quad \phi(\omega) = \arg [\tilde{E}(\omega)], \quad (b) \quad A(\omega) = \sqrt{[\operatorname{Re} \tilde{E}(\omega)]^2 + [\operatorname{Im} \tilde{E}(\omega)]^2}. \quad (3.30)$$



**FIGURA 3.6** Exemplo de análise espectral de um pulso de terahertz medido através da THz-TDS. Em (A), o sinal medido no domínio do tempo é proporcional ao campo elétrico do THz. Após performar uma FFT, as informações de fase (B) e de amplitude (C) estão plotadas para a banda de frequências que compõem do pulso.



### 3.2.3 OBTENÇÃO DO COEFICIENTE DE TRANSMISSÃO COMPLEXO

O fato de os detectores de terahertz utilizados na THZ-TDS medirem efetivamente o campo elétrico  $E(t)$  dos pulsos ao invés de apenas a intensidade  $\propto |E(t)|^2$ , como no caso de detectores convencionais de radiação, confere a essa técnica vantagens significativas. Como já discutido anteriormente, uma medida de transmissão com a THZ-TDS permite a extração do índice de refração complexo. Para isso, definimos o coeficiente de transmissão complexo como

$$\tilde{\mathcal{T}}(\omega) = \frac{\tilde{E}_a(\omega)}{\tilde{E}_{\text{ref}}(\omega)}, \quad (3.31)$$

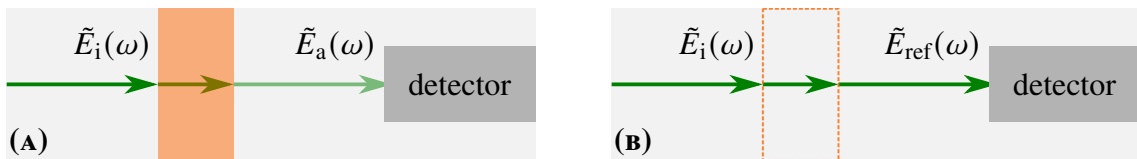
onde  $\tilde{E}_a$  e  $\tilde{E}_{\text{ref}}$  são, respectivamente, os campos elétricos dos pulsos de THz de interesse e de referência como medidos pelo detector. Por exemplo,  $\tilde{E}_a$  pode ser o sinal recuperado após ser transmitido por uma amostra, ao passo que  $\tilde{E}_{\text{ref}}$  seja o medido quando a retiramos do caminho, como ilustrado pela FIGURA 3.7. Nota-se que a amplitude de  $\tilde{\mathcal{T}}$  se relaciona com a transmitância  $\mathbb{T}$  – como definida no início da seção §3.1 – através de

$$\mathbb{T}(\omega) = \frac{|\tilde{E}_a(\omega)|^2}{|\tilde{E}_{\text{ref}}(\omega)|^2} = |\tilde{\mathcal{T}}(\omega)|^2 = [\text{Re } \tilde{\mathcal{T}}(\omega)]^2 + [\text{Im } \tilde{\mathcal{T}}(\omega)]^2. \quad (3.32)$$

De outro modo, veremos na seção §3.3 que modelos para a transmissão dependem de  $\tilde{n} = n + i\kappa$ . Assim, a extração do índice de refração complexo depende da resolução de problemas do tipo

$$\tilde{\mathcal{T}}(n, \kappa, \omega) - \tilde{\mathcal{T}}_{\text{exp}}(\omega) = \mathcal{T}(n, \kappa, \omega)e^{i\varphi(n, \kappa, \omega)} - \mathcal{T}_{\text{exp}}(\omega)e^{i\varphi_{\text{exp}}(\omega)} = 0, \quad (3.33)$$

onde  $\mathcal{T}$ ,  $\varphi$  são a amplitude e a fase da transmissão, respectivamente, enquanto que  $n$ ,  $\kappa$  dependem de  $\omega$  como já definido em 3.20. Além disso, quantidades sem índice são referentes ao modelo considerado enquanto que o índice  $\text{exp}$  denota os resultados experimentais.



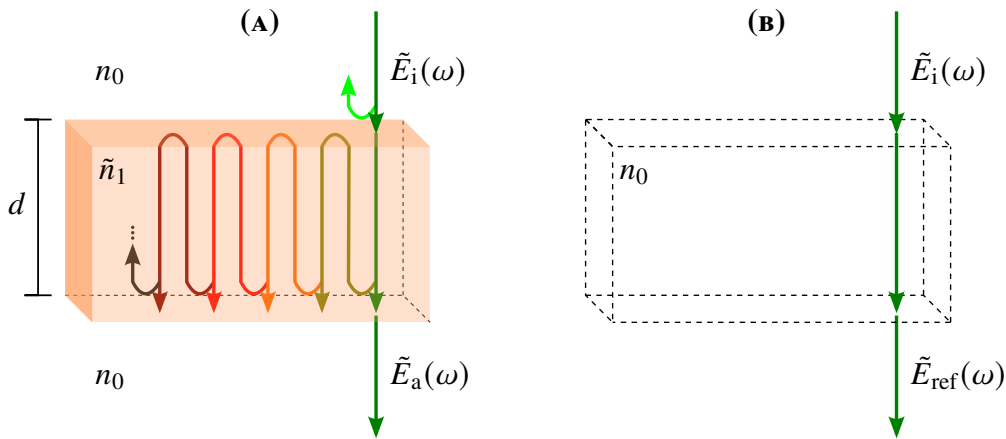
**FIGURA 3.7** Representação esquemática da transmissão por uma amostra simples (A) e da medida de referência ao retirá-la do caminho (B).  $\tilde{E}_i(\omega)$  é o espectro do pulso de incidência, enquanto que  $\tilde{E}_a(\omega)$  é o do transmitido pela amostra, e  $\tilde{E}_{\text{ref}}(\omega)$  o de referência.

### 3.3 ALGUNS MODELOS PARA A TRANSMISSÃO DO THz

Nessa seção, vamos construir alguns modelos para a transmissão de pulsos de THz através de amostras homogêneas, planas e de faces paralelas, que sejam crescidas ou não sobre um substrato com as mesmas exigências de homogeneidade e paralelismo. Somado a isso, vamos assumir que o feixe de THz incide perpendicularmente a superfície da amostra, para que não precisemos considerar desvios por refração. Apesar das condições elencadas acima, uma variedade de sistemas podem ser analisados por esses modelos, os quais podem inclusive se tornar bastante complexos.

#### 3.3.1 AMOSTRA SEM SUBSTRATO

Vamos começar pelo cenário mais simples, para medidas de transmissão com a THz-TDS em amostras sem substrato. A FIGURA 3.8A ilustra o comportamento que se espera para uma amostra de espessura  $d$  e índice de refração complexo  $\tilde{n}_1$ .



**FIGURA 3.8** Esquema simplificado para a transmissão de THz através de uma amostra de espessura  $d$  e índice de refração complexo  $\tilde{n}_1$ , sem substrato. (A) Considerando que  $\tilde{E}_i$  seja o campo que incide a amostra, sua porção não refletida pela primeira face é propagada em direção à segunda. Múltiplas reflexões internas podem ocorrer e contribuem no campo transmitido  $\tilde{E}_a$ . (B) Medida de referência, ao se retirar a amostra do caminho do feixe de THz. Nesse caso  $\tilde{E}_{ref}$  só se difere de  $\tilde{E}_i$  por um ganho de fase ao propagar o ar por uma distância  $d$ .

Seja  $\tilde{E}_i$  o campo de um pulso de THz que, ao se propagar no ar com um índice de refração  $n_0 = 1$ , acaba por incidir perpendicularmente a superfície da amostra. Nessa interface, uma parte do pulso será perdida por reflexão, enquanto que a porção restante será transmitida de

acordo com o coeficiente de Fresnel<sup>15</sup>, dado por

$$\tilde{t}_{jk} = \frac{2\tilde{n}_j}{\tilde{n}_j + \tilde{n}_k} \quad (3.34)$$

para um feixe que deixa um meio com  $\tilde{n}_j$  e é transmitido para outro com  $\tilde{n}_k$ . Dessa forma, no caso em que estamos tratando, o campo elétrico transmitido pela primeira face da amostra será  $\tilde{E}_i\tilde{t}_{01}$ . Agora, definindo o fator de propagação por uma distância  $d$  em um meio de índice de refração  $\tilde{n}_j$  como

$$p_{d,j} = e^{i\tilde{n}_j\omega d/c}, \quad (3.35)$$

o campo elétrico que atinge a segunda face da amostra deverá ser dado por  $\tilde{E}_i\tilde{t}_{01}p_{d,1}$ . Novamente, nessa interface com o ar, uma parte do pulso será transmitida de acordo com o coeficiente  $\tilde{t}_{10}$ , enquanto que a outra parte é refletida e retorna em direção à primeira face. Apesar disso, dessa vez a reflexão não será totalmente perdida, já que ao atingir a primeira face ela pode ser refletida novamente em direção à segunda e assim por diante. Sendo assim, lembrando que o coeficiente de Fresnel para a reflexão é dado por

$$r_{jk} = \frac{\tilde{n}_j - \tilde{n}_k}{\tilde{n}_j + \tilde{n}_k}, \quad (3.36)$$

o campo elétrico finalmente transmitido pela amostra, considerando a ocorrência de múltiplas reflexões internas, poderá ser escrito como

$$\begin{aligned} \tilde{E}_a &= \tilde{E}_i\tilde{t}_{01}p_{d,1} \left[ 1 + \tilde{r}_{10}p_{d,1}\tilde{r}_{01}p_{d,1} + \tilde{r}_{10}p_{d,1}\tilde{r}_{01}p_{d,1}\tilde{r}_{10}p_{d,1}\tilde{r}_{01}p_{d,1}^2 + \cdots \right] \tilde{t}_{10} \\ &= \tilde{E}_i\tilde{t}_{01}p_{d,1} \left[ 1 + \tilde{E}_i\tilde{t}_{01}p_{d,1} + (\tilde{E}_i\tilde{t}_{01}p_{d,1})^2 + \cdots \right] \tilde{t}_{10} \\ &= \tilde{E}_i\tilde{t}_{01}p_{d,1}FP_{d,010}^\infty\tilde{t}_{10}, \end{aligned} \quad (3.37)$$

onde  $FP_{d,jk\ell}^M$  é o fator de Fabry-Pérot [127] para  $M$  reflexões internas no meio com  $\tilde{n}_k$  que possui interfaces com os meios  $\tilde{n}_j$  e  $\tilde{n}_\ell$  a uma distância  $d$  entre si

$$FP_{d,jk\ell}^M = \sum_{m=0}^M \left[ \tilde{r}_{kj}\tilde{r}_{k\ell}(p_{d,k})^2 \right]^m. \quad (3.38)$$

Embora em 3.37 tenhamos chegado a uma expressão para  $\tilde{E}_a$ , ela não será de muito uso se não soubermos a forma de  $\tilde{E}_i$ . É por isso que se faz necessário uma medida de referência como a

<sup>15</sup>Vide equação 3.14.

ilustrada pela FIGURA 3.8B. Ao se remover a amostra,  $\tilde{E}_{\text{ref}}$  será dado simplesmente pela evolução de  $\tilde{E}_i$  ao continuar se propagando no ar por uma distância  $d$ , sem transmissões ou reflexões

$$\tilde{E}_{\text{ref}} = \tilde{E}_i p_{d,0}. \quad (3.39)$$

Finalmente, o coeficiente de transmissão complexo poderá ser obtido ao se inserir as expressões 3.37 e 3.39 em 3.31

$$\tilde{\mathcal{T}} = \tilde{t}_{01} \tilde{t}_{10} F P_{d,010}^{\infty} \frac{p_{d,1}}{p_{d,0}}. \quad (3.40)$$

Antes de expandir essa expressão e explicitar suas dependências com  $n$ ,  $\kappa$  e  $\omega$ , existem algumas situações específicas que podem ser tratadas em separado.

### 3.3.2 AMOSTRA ESPESA SEM SUBSTRATO

Considerando que a amostra sob análise seja *espessa*, podemos levantar a hipótese de que  $\kappa \ll n$ , já que ela deve ser suficientemente transparente, uma vez que algum sinal esteja chegando ao detector a despeito de sua espessura. Assim, podemos aproximar os coeficientes de Fresnel em 3.40 como quantidades reais<sup>16</sup>, que por isso contribuirão apenas na amplitude de  $\tilde{\mathcal{T}}$ , enquanto que a fase será determinada exclusivamente pelos fatores de propagação 3.35. Porém, antes de prosseguir falta estabelecer o que define que a amostra seja considerada espessa, em termos do modelo que estamos construindo. Primeiramente, notemos que a expressão 3.40 permite que  $\tilde{\mathcal{T}}$  seja expandida como

$$\tilde{\mathcal{T}} = \tilde{\mathcal{T}}^{(0)} + \tilde{\mathcal{T}}^{(1)} + \tilde{\mathcal{T}}^{(2)} + \dots + \tilde{\mathcal{T}}^{(m)} + \dots, \quad (3.41)$$

sendo  $\tilde{\mathcal{T}}^{(m)}$  o coeficiente de transmissão da  $m$ -ésima reflexão. Com isso, trabalhando 3.40 com as hipóteses levantadas acima, podemos obter a fase de cada  $\tilde{\mathcal{T}}^{(m)}$  como

$$\begin{aligned} \varphi^{(0)} &= (n-1)\omega d/c \\ \varphi^{(1)} &= (3n-1)\omega d/c \\ \varphi^{(2)} &= (5n-1)\omega d/c \\ &\vdots \end{aligned} \quad (3.42)$$

<sup>16</sup>i.e.  $\tilde{t}(n, \kappa) \approx t(n)$  para a transmissão e  $\tilde{r}(n, \kappa) \approx r(n)$  para a reflexão.

ou seja, as múltiplas reflexões estão igualmente espaçadas de acordo com uma diferença de fase que pode ser calculada através de

$$\Delta\varphi = \varphi^{(m+1)} - \varphi^{(m)} = 2n\omega d/c, \quad (3.43)$$

para duas reflexões subseqüentes. No domínio do tempo, isso significa que cada reflexão deve chegar ao detector com um atraso em relação à anterior dado por

$$\Delta t = \frac{\Delta\varphi}{\omega} = \frac{2nd}{c}. \quad (3.44)$$

No contexto do modelo que estamos construindo, uma amostra será considerada espessa se pudermos parar a medida antes da chegada da primeira reflexão, contanto que a transmissão principal esteja inteiramente contida nessa janela de tempo. Matematicamente, isso deve ocorrer se  $\Delta t > \tau_{\text{THZ}}$ , com o termo do lado direito sendo a duração do pulso sem as reflexões. Como tipicamente  $\tau_{\text{THZ}}$  está na ordem de grandeza de  $\sim 10$  ps,  $d$  deve ser tal que

$$nd \sim 1,5 \text{ mm}, \quad (3.45)$$

considerando  $c \approx 0,3$  mm/ps. Nesse caso,  $\tilde{\mathcal{T}}$  será determinada apenas pela transmissão principal, ou seja

$$\tilde{\mathcal{T}} = \tilde{\mathcal{T}}^{(0)} = t_{01}t_{10} \frac{p_{d,1}}{p_{d,0}}, \quad (3.46)$$

o que expandindo resulta em

$$\tilde{\mathcal{T}}(n, \kappa, \omega) = \frac{4n}{(n+1)^2} e^{-\kappa\omega d/c} e^{i(n-1)\omega d/c}, \quad (3.47)$$

onde substituímos  $n_1 = n$ ,  $\kappa_1 = \kappa$  para simplificar a notação, já que  $n_0$  foi considerado 1 por hipótese para o ar. Comparando essa expressão com a equação 3.33, chegaremos ao seguinte sistema

$$\begin{cases} \mathcal{T}(n, \kappa, \omega) = \frac{4n}{(n+1)^2} e^{-\kappa\omega d/c} = \mathcal{T}_{\text{exp}}(\omega) & \text{(a)} \\ \varphi(n, \omega) = (n-1)\omega d/c = \varphi_{\text{exp}}(\omega) & \text{(b)} \end{cases} \quad (3.48)$$

de onde o índice de refração  $n(\omega)$  pode ser extraído primeiramente ao se resolver 3.48b, sendo posteriormente inserido em 3.48a para que o coeficiente de extinção  $\kappa(\omega)$  possa ser determinado.

Em resumo

$$\begin{cases} n(\omega) = 1 + \frac{c}{\omega d} \varphi_{\text{exp}}(\omega), & \text{(a)} \\ \kappa(\omega) = -\frac{c}{\omega d} \ln \left[ \frac{(n(\omega) + 1)^2}{4n(\omega)} \mathcal{T}_{\text{exp}}(\omega) \right]. & \text{(b)} \end{cases} \quad (3.49)$$

É importante destacar entretanto que, como a resolução espectral  $\delta\omega/2\pi = \delta\nu = 1/\tau_{\text{medida}}$ , com  $\tau_{\text{medida}}$  a janela temporal da medida limitada por  $\Delta t$  dada em 3.44, a resolução espectral máxima será

$$\delta\nu_{\text{max}} = \frac{c}{2nd} = \frac{0,15 \text{ mm}}{nd} \text{ THz} \quad \Rightarrow \quad \delta\nu_{\text{max}} \sim 0,1 \text{ THz}, \quad (3.50)$$

usando a estimativa 3.45 para a ordem de grandeza de amostras espessas.

### 3.3.3 FILME FINO SEM SUBSTRATO

Vamos considerar agora a situação oposta do modelo que foi construído na seção §3.3.2. Se lá restringimos o tratamento a amostras que sejam espessas o suficiente para podermos separar a transmissão principal das demais reflexões internas, aqui vamos supor que um grande número de reflexões (que iremos aproximar por infinitas) possam ser captadas na janela de tempo da medida. Dessa forma, não poderemos mais negligenciar o termo de Fabry-Pérot em 3.40. Por outro lado, se continuarmos com a hipótese de amostras de baixa absorção ( $\kappa \ll n$ ), o modelo que vamos construir aqui nada mais será do que uma correção de 3.46 pelo fator  $FP$

$$\tilde{\mathcal{T}} = \tilde{\mathcal{T}}^{(0)} FP, \quad (3.51)$$

ou em termos da amplitude e da fase

$$\begin{cases} \mathcal{T} = \mathcal{T}^{(0)} |FP|, & \text{(a)} \\ \varphi = \varphi^{(0)} + \arg(FP), & \text{(b)} \end{cases} \quad (3.52)$$

onde  $\arg(\tilde{z})$  é o argumento de uma quantidade complexa  $\tilde{z}$  e  $FP$  é dado pela soma dos termos de uma série geométrica infinita

$$FP = FP_{d,010}^{\infty} = \sum_{m=0}^{\infty} [(r_{10} p_{d,k})^2]^m = [1 - (r_{10} p_{d,1})^2]^{-1}. \quad (3.53)$$

Inserindo 3.52 no problema 3.33, e comparando com 3.48 e 3.49,  $n(\omega)$  e  $\kappa(\omega)$  devem ser determinadas por

$$\begin{cases} n(\omega) = n^{(0)}(\omega) - \frac{c}{\omega d} \arg[FP(n, \kappa, \omega)], & (a) \\ \kappa(\omega) = \kappa^{(0)}(\omega) + \frac{c}{\omega d} \ln |FP(n, \kappa, \omega)|, & (b) \end{cases} \quad (3.54)$$

em um sistema resolvido, em geral, através de métodos iterativos – o primeiro deles apresentado por Duvillaret *et al.* em [127]. Não obstante, podemos considerar um caso particular para *filmes finos*, com espessuras tais que a diferença de fase entre as reflexões internas seja muito pequena,  $\Delta\varphi \ll 1$ , ou seja

$$n\omega d/c \ll 1 \quad \Rightarrow \quad (nd)_{\nu=1 \text{ THz}} \ll 50 \text{ }\mu\text{m}. \quad (3.55)$$

Nesse caso, podemos considerar uma aproximação linear [128] para o termo de Fabry-Pérot

$$FP = [1 - (r_{10}p_{d,1})^2]^{-1} = [1 - (r_{10}e^{in\omega d/c})^2]^{-1} \approx [1 - r_{10}^2(1 + 2in\omega d/c)]^{-1} \equiv FP_{\text{ff}}, \quad (3.56)$$

onde usamos a hipótese  $\kappa \ll n$  e expandimos  $p_{d,1}$  em torno de  $d = 0$  até primeira ordem. A amplitude do fator  $FP_{\text{ff}}$  para filmes finos será dada por

$$|FP_{\text{ff}}| = [(1 - r_{10}^2)^2 + (2r_{10}^2 n\omega d/c)^2]^{-1/2} \approx (1 - r_{10}^2)^{-1} = \frac{(n+1)^2}{4n}, \quad (3.57)$$

usando a condição 3.55 para rejeitar termos quadráticos de  $n\omega d/c$ . Já o argumento de  $FP_{\text{ff}}$  pode ser calculado através de

$$\arg(FP_{\text{ff}}) = -\arctan\left(\frac{-2r_{10}^2 n\omega d/c}{1 - r_{10}^2}\right) \approx \frac{2r_{10}^2 n\omega d/c}{1 - r_{10}^2} = \frac{1}{2} \frac{\omega d}{c} (n-1)^2. \quad (3.58)$$

Finalmente, substituindo as equações 3.57 e 3.58 em 3.54, podemos calcular  $n_{\text{ff}}(\omega)$  e  $\kappa_{\text{ff}}(\omega)$  para filmes finos como

$$\begin{cases} n_{\text{ff}}(\omega) = \sqrt{1 + \frac{2c}{\omega d} \varphi_{\text{exp}}(\omega)}, & (a) \\ \kappa_{\text{ff}}(\omega) = -\frac{c}{\omega d} \ln [\mathcal{T}_{\text{exp}}(\omega)], & (b) \end{cases} \quad (3.59)$$

lembrando que essas expressões só são válidas para amostras com baixa absorção e uma espessura que satisfaça a condição 3.55.

**PERMISSIVIDADE COMPLEXA** Toda a análise acima foi construída sob a hipótese de  $\kappa \ll n$ . Entretanto, essa condição pode ser bastante restritiva quando tratamos de filmes finos, já que mesmo que sua absorção não seja negligenciável, sua pequena espessura ainda deve permitir transmissões, ao contrário do que foi discutido para o caso de amostras espessas. Dessa forma, se mantivermos o limite de filmes finos (condição 3.55) e adicionarmos uma hipótese menos restritiva para o coeficiente de extinção, a saber

$$\kappa\omega d/c \ll 1, \quad (3.60)$$

podemos desenvolver o coeficiente de transmissão complexo 3.40 como

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{T}} &= \tilde{t} e^{i(\tilde{n}-1)\omega d/c} \left[ 1 - \tilde{r} e^{2i\tilde{n}\omega d/c} \right]^{-1} \\ &= \tilde{t} e^{-i\omega d/c} \left[ e^{-i\tilde{n}\omega d/c} - \tilde{r} e^{i\tilde{n}\omega d/c} \right]^{-1} \\ &= \tilde{t} e^{-i\omega d/c} \left[ (1 - \tilde{r}) \cos(\tilde{n}\omega d/c) - i(1 + \tilde{r}) \sin(\tilde{n}\omega d/c) \right]^{-1} \\ &\approx \tilde{t} \left[ (1 - \tilde{r}) - i(1 + \tilde{r}) \frac{\tilde{n}\omega d}{c} \right]^{-1} \end{aligned} \quad (3.61)$$

onde, para simplificar a notação, usamos  $\tilde{t}$  e  $\tilde{r}$  para denotar os coeficientes de Fresnel totais (nesse caso  $\tilde{t} = \tilde{t}_{01}\tilde{t}_{10}$  e  $\tilde{r} = \tilde{r}_{10}^2$ ). A aproximação feita na última linha é devida a uma expansão de primeira ordem em torno de  $d = 0$  [129]. Agora, como pode ser mostrado que  $\tilde{r} = 1 - \tilde{t}$ , a expressão 3.61 pode ser rearranjada como

$$\tilde{\mathcal{T}} = \left[ 1 + i(1 - 2/\tilde{t}) \frac{\tilde{n}\omega d}{c} \right]^{-1}. \quad (3.62)$$

Substituindo  $\tilde{t} = 4\tilde{n}/(\tilde{n} + 1)^2$ , chegamos finalmente a

$$\tilde{\mathcal{T}}(\omega) = \frac{2}{2 - i[\tilde{n}^2(\omega) + 1]\omega d/c}. \quad (3.63)$$

Essa expressão é de grande interesse pois quando inserida no problema 3.33 permite uma determinação direta da permissividade complexa<sup>17</sup>  $\tilde{\epsilon}_r = \tilde{n}^2$  através de  $\tilde{\mathcal{T}}$  obtido experimentalmente:

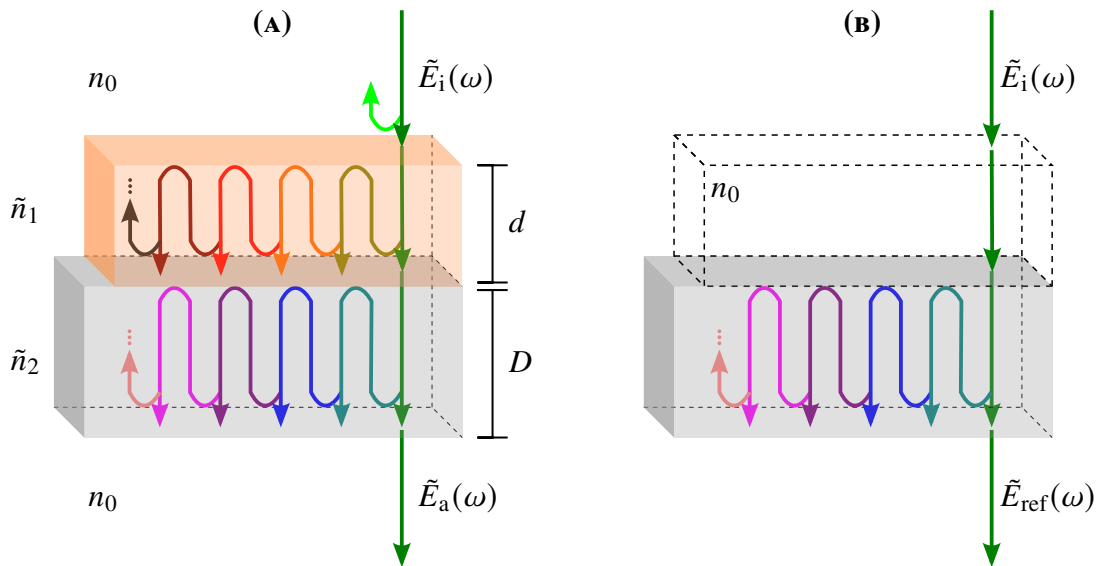
$$\tilde{\epsilon}_r(\omega) = 2i \left( \frac{1}{\tilde{\mathcal{T}}_{\text{exp}}(\omega)} - 1 \right) \frac{c}{\omega d} - 1. \quad (3.64)$$

<sup>17</sup>Ver equação 3.22 apresentada na seção §3.1.3.



### 3.3.4 AMOSTRA CRESCIDA SOBRE UM SUBSTRATO

É bastante comum que amostras que desejamos analisar com a THz-TDS tenham sido crescidas sobre algum substrato. Com isso, o modelo de transmissão desenvolvido em §3.3.1, na forma do coeficiente de transmissão complexo 3.40, deverá ser modificado e se tornará mais complexo ao se considerar os efeitos das novas interfaces e da propagação no novo material. A FIGURA 3.9A ilustra o comportamento esperado para uma amostra de espessura  $d$  e índice de refração complexo  $\tilde{n}_1$ , crescida sobre um substrato de espessura  $D$  e índice de refração complexo  $\tilde{n}_2$ .



**FIGURA 3.9** Esquema simplificado para a transmissão de THz através de uma amostra de espessura  $d$  e índice de refração complexo  $\tilde{n}_1$ , crescida sobre um substrato de espessura  $D$  e índice de refração complexo  $\tilde{n}_2$ . A descrição do que acontece aqui é bastante similar ao esquema da FIGURA 3.8, com as diferenças: (A) o campo que deixa a amostra, com as contribuições das múltiplas reflexões internas, é transmitido para o substrato, onde também podem ocorrer múltiplas reflexões. O campo finalmente transmitido em direção ao detector contabiliza todos esses efeitos referentes à amostra e ao substrato; (B) para a medida de referência, substituímos o sistema amostra+substrato por outro somente com o substrato de mesma espessura  $D$ .

O desenvolvimento aqui será bastante similar ao caso sem o substrato (§3.3.1). Novamente, um pulso de THz que se propaga no ar ( $n_0 = 1$ ) incide perpendicularmente a superfície da amostra com um campo  $\tilde{E}_i$ , cuja porção transmitida será dada por  $\tilde{E}_i \tilde{t}_{01}$ . Após percorrer a extensão da amostra, um campo  $\tilde{E}_i \tilde{t}_{01} p_{d,1}$  deve atingir a segunda face. Na sequência, a transmissão para o substrato deverá contabilizar as múltiplas reflexões internas na amostra, ou seja,  $\tilde{E}_i \tilde{t}_{01} p_{d,1} FP_{d,012}^\infty \tilde{t}_{12}$ . A propagação no substrato ocorre de forma análoga, considerando apenas o índice de refração e a espessura diferentes. Portanto, após a ocorrência de múltiplas

reflexões dentro do substrato, o espectro finalmente transmitido pelo sistema em direção ao detector será dado por

$$\tilde{E}_a = \tilde{E}_i \tilde{t}_{01} p_{d,1} FP_{d,012}^\infty \tilde{t}_{12} p_{D,2} FP_{D,120}^\infty \tilde{t}_{20}. \quad (3.65)$$

Ainda precisamos de uma medida de referência em que novamente retiraremos a amostra do caminho, mas dessa vez deixando o substrato<sup>18</sup>. Esse cenário é ilustrado pela FIGURA 3.9B. A descrição do campo  $\tilde{E}_{\text{ref}}$  será análoga à desenvolvida acima, porém substituindo a amostra por ar:

$$\tilde{E}_{\text{ref}} = \tilde{E}_i p_{d,0} \tilde{t}_{02} p_{D,2} FP_{D,020}^\infty \tilde{t}_{20}. \quad (3.66)$$

Finalmente, o modelo para o coeficiente de transmissão complexo será dado por

$$\tilde{\mathcal{T}} \equiv \frac{\tilde{E}_a}{\tilde{E}_{\text{ref}}} = \frac{\tilde{t}_{01} \tilde{t}_{12}}{\tilde{t}_{02}} \frac{FP_{d,012}^\infty FP_{D,120}^\infty p_{d,1}}{FP_{D,020}^\infty p_{d,0}}, \quad (3.67)$$

podendo também ser escrito como

$$\tilde{\mathcal{T}} = \tilde{t} FP \frac{p_{d,1}}{p_{d,0}}, \quad (3.68)$$

se definirmos  $\tilde{t}$  como o coeficiente de Fresnel para a transmissão e  $FP$  como o fator de Fabry-Pérot totais. Posta dessa forma, a equação 3.68 se assemelha bastante à 3.40, mudando essencialmente a dinâmica nas interfaces.

### 3.3.5 AMOSTRA ESPESSA SOBRE UM SUBSTRATO ESPESSE

Sendo a análise da resposta óptica da amostra o objetivo principal das medidas com THz-TDS, é interessante que o substrato sobre o qual ela foi crescida seja escolhido de tal forma que simplifique o modelo 3.67. Basicamente, bons substratos para THz-TDS por transmissão devem ser espessos e de absorção baixa na faixa dos THz. Seguindo o que foi discutido na seção §3.3.2, ainda sem levantar hipóteses sobre a amostra, o coeficiente de transmissão complexo deve simplificar como

$$\tilde{\mathcal{T}} = \frac{\tilde{t}_{01} \tilde{t}_{12}}{t_{02}} FP_{d,012}^\infty \frac{p_{d,1}}{p_{d,0}}, \quad (3.69)$$

<sup>18</sup>É claro que como a amostra foi crescida sobre o substrato, não será possível separar um do outro. Nesse caso, basta substituir o sistema amostra+substrato pelo mesmo substrato usado para o crescimento, agora sem nenhuma amostra.

se truncarmos a medida antes da primeira reflexão do substrato. Agora, assim como em §3.3.2, podemos primeiramente nos restringir ao caso em que a amostra também é considerada espessa, seguindo a condição 3.45. Dessa forma

$$\tilde{\mathcal{T}} = \tilde{\mathcal{T}}^{(0)} = \frac{t_{01}t_{12} p_{d,1}}{t_{02} p_{d,0}}, \quad (3.70)$$

ou abrindo todos os termos

$$\tilde{\mathcal{T}}(n_1, n_2, \kappa_1, \omega) = \frac{2n_1(n_2 + 1)}{(n_1 + 1)(n_1 + n_2)} e^{-\kappa_1 \omega d / c} e^{i(n_1 - 1)\omega d / c}. \quad (3.71)$$

Com isso,  $n_1(\omega)$  e  $\kappa_1(\omega)$  podem ser determinados através de

$$\begin{cases} n_1(\omega) = 1 + \frac{c}{\omega d} \varphi_{\text{exp}}(\omega), & \text{(a)} \\ \kappa_1(\omega) = -\frac{c}{\omega d} \ln \left[ \frac{[n_1(\omega) + 1][n_1(\omega) + n_2(\omega)]}{2n_1(\omega)[n_2(\omega) + 1]} \mathcal{T}_{\text{exp}}(\omega) \right], & \text{(b)} \end{cases} \quad (3.72)$$

onde  $n_1$  é calculado exatamente como em 3.49a, enquanto que o coeficiente de extinção depende do conhecimento de  $n_2(\omega)$  do substrato. É interessante notar que 3.72 se resume a 3.49 ao substituirmos o substrato por ar ( $n_2 = n_0$ ).

### 3.3.6 FILME FINO SOBRE UM SUBSTRATO ESPESSE

Ainda considerando um substrato espesso, esse modelo para filmes finos que satisfaçam a condição de espessura dada em 3.55 é absolutamente análogo ao desenvolvido na seção §3.3.3.

De fato, para  $\kappa \ll n$ , vale aqui o sistema 3.54

$$\begin{cases} n_1(\omega) = n_1^{(0)}(\omega) - \frac{c}{\omega d} \arg[FP(n_1, n_2, \kappa_1, \omega)], & \text{(a)} \\ \kappa_1(\omega) = \kappa_1^{(0)}(\omega) + \frac{c}{\omega d} \ln |FP(n_1, n_2, \kappa_1, \omega)|, & \text{(b)} \end{cases} \quad (3.73)$$

com  $n_1^{(0)}$  e  $\kappa_1^{(0)}$  dados por 3.72, e

$$FP \approx [1 - r_{10}r_{12}(1 + 2in\omega d/c)]^{-1} \equiv FP_{\text{ff}}, \quad (3.74)$$

novamente ao se linearizar  $FP$  através de uma expansão em torno de  $d = 0$  até primeira ordem, mas agora corrigindo o coeficiente de Fresnel para a segunda interface com o substrato. A

amplitude de  $FP_{\text{ff}}$  pode ser aproximada portanto como

$$|FP_{\text{ff}}| = \left[ (1 - r_{10}r_{12})^2 + (2r_{10}r_{12}n_1\omega d/c)^2 \right]^{-1/2} \approx (1 - r_{10}r_{12})^{-1} = \frac{(n_1 + 1)(n_1 + n_2)}{2n_1(n_2 + 1)}, \quad (3.75)$$

enquanto que seu argumento será aproximado por

$$\arg(FP_{\text{ff}}) = -\arctan\left(\frac{-2r_{10}r_{12}n_1\omega d/c}{1 - r_{10}r_{12}}\right) \approx \frac{2r_{10}r_{12}n_1\omega d/c}{1 - r_{10}r_{12}} = \frac{\omega d}{c} \frac{(n_1 - 1)(n_1 - n_2)}{(n_2 + 1)}. \quad (3.76)$$

Finalmente, substituindo 3.75 e 3.76 em 3.73, podemos calcular  $n_{1,\text{ff}}(\omega)$  e  $\kappa_{1,\text{ff}}(\omega)$  para filmes finos cuja espessura satisfaça a condição 3.55, que tenham baixa absorção, e que tenham sido crescidos sobre substratos espessos:

$$\begin{cases} n_{1,\text{ff}}(\omega) = \sqrt{1 + [1 + n_2(\omega)] \frac{c}{\omega d} \varphi_{\text{exp}}(\omega)}, & \text{(a)} \\ \kappa_{1,\text{ff}}(\omega) = -\frac{c}{\omega d} \ln [\mathcal{T}_{\text{exp}}(\omega)]. & \text{(b)} \end{cases} \quad (3.77)$$

Novamente, é interessante se destacar que 3.77 se resume a 3.59 se substituirmos o substrato por ar, *i.e.*  $n_2 = n_0 = 1$ . De fato, os modelos para amostras sem substrato são um caso particular daqueles com substrato.

**PERMISSIVIDADE COMPLEXA** Mais uma vez podemos trabalhar o modelo para filmes finos assumindo uma condição menos restritiva para o coeficiente de extinção. Consideradas as hipóteses 3.55 e 3.60, todo o desenvolvimento feito na seção §3.3.3 pode ser mantido até a expressão 3.62. Agora, porém, precisamos corrigir o coeficiente de Fresnel como

$$\tilde{t} = \frac{\tilde{t}_{01}\tilde{t}_{12}}{t_{02}} = \frac{2\tilde{n}_1(n_2 + 1)}{(\tilde{n}_1 + 1)(\tilde{n}_1 + n_2)}, \quad (3.78)$$

que inserido em 3.62, leva ao coeficiente de transmissão

$$\tilde{\mathcal{T}}(\omega) = \left[ 1 - i \frac{\omega d}{c} \frac{\tilde{n}_1^2(\omega) + n_2(\omega)}{n_2(\omega) + 1} \right]^{-1} \quad (3.79)$$

que pode ser usado para extrair a permissividade complexa através de medidas experimentais:

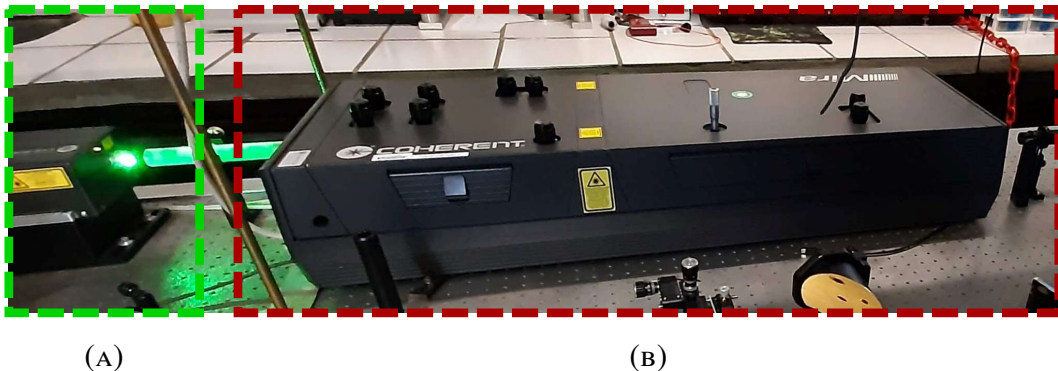
$$\tilde{\epsilon}_r(\omega) = i [n_2(\omega) + 1] \left[ \frac{1}{\tilde{\mathcal{T}}_{\text{exp}}(\omega)} - 1 \right] \frac{c}{\omega d} - n_2(\omega) \quad (3.80)$$

# CAPÍTULO 4

## MATERIAIS E INSTRUMENTOS

Nesse capítulo, são apresentados alguns dos principais materiais e instrumentos usados para a construção do arranjo experimental para medidas com THz-TDS descrito no **CAPÍTULO 5**.

### 4.1 LASER INFRAVERMELHO DE FEMTOSSEGUNDOS



**FIGURA 4.1** Fotografia do sistema laser *Coherent Mira Optima 900-F* (recorte B), bombeado pelo laser de estado sólido *Coherent Verdi G5* (recorte A), utilizado para bombear a emissão e acionar a detecção de pulsos de THz no arranjo experimental para THz-TDS.

O coração da montagem óptica é o laser infravermelho de femtossegundos usado tanto para bombear a emissão quanto para acionar a detecção dos pulsos de THz essenciais para a técnica de THz-TDS. Para isso, o laboratório dispõe de um laser ultrarrápido *Coherent*<sup>1</sup> *Mira Optima 900-F*, baseado em titânio:safira<sup>2</sup>, com comprimento de onda  $\lambda$  sintonizável de 700 nm

<sup>1</sup>Website: <https://www.coherent.com/>

<sup>2</sup>Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cristal de safira dopado com titânio.

a 980 nm, operando em um regime de *mode-locking* (ML) [130] através da técnica de *Kerr lens mode-locking* (KLM) [131], com uma taxa de repetição de 76 MHz (um pulso a cada 13,2 ns, aproximadamente). Esse sistema é bombeado por um laser de estado sólido *Coherent Verdi G5*, com  $\lambda = 532$  nm e até 5 W de potência. Algumas especificações do sistema são apresentadas na **TABELA 4.1**, com informações extraídas de seu manual [132].

Especificação	Valor
Potência do bombeio	5 W
Potência média	650 mW
Autocorrelação*	200 fs
Taxa de repetição	76 MHz
Diâmetro de saída	0,8(1) mm
Divergência	1,7(2) mrad
Polarização	Horizontal

**TABELA 4.1** Algumas especificações do sistema laser *Coherent Mira Optima 900-F* bombeado com o laser de estado sólido *Coherent Verdi G5*. Informações extraídas do manual [132]. \*A duração típica do pulso pode ser calculada ao se multiplicar a autocorrelação pelo fator de deconvolução 0,65 para pulsos  $\text{sech}^2$ , ou seja,  $\tau_p = 130$  fs.

## 4.2 PCAs PARA GERAÇÃO E DETECÇÃO DE THZ

Como visto anteriormente na seção §2.3, um dos métodos mais populares para a geração e detecção de pulsos de THz de banda larga depende das chamadas antenas fotocondutoras (PCAs). Apesar de serem os dispositivos pioneiros [79], a disponibilidade comercial dessa tecnologia ainda é consideravelmente recente, embora em franca expansão. Existe hoje uma crescente variedade de configurações e desenhos de PCAs, como antenas de dipolo simples, linhas paralelas, *bow-tie* [133], espiral, entre outras que podem ser encontradas em catálogos de produtos. Em geral, cada tipo de antena possui suas vantagens e desvantagens, por exemplo: algumas funcionando melhor como emissoras e outras como detectoras; algumas fornecendo potências mais baixas em troca de uma largura de banda maior, ou vice-versa.

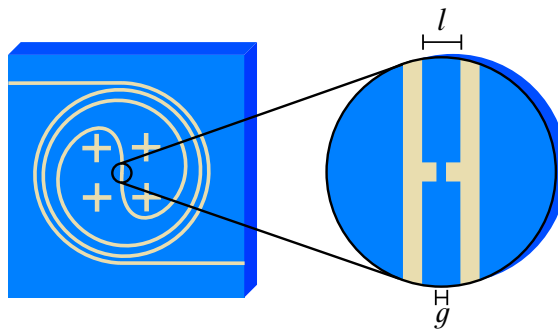
Devido às características da instrumentação em nosso laboratório<sup>3</sup>, tanto a geração quanto a detecção de pulsos de THz via PCAs foram os métodos de escolha para a construção do arranjo

<sup>3</sup>Potência média fornecida pelo laser, por exemplo. Ver seção §4.1.

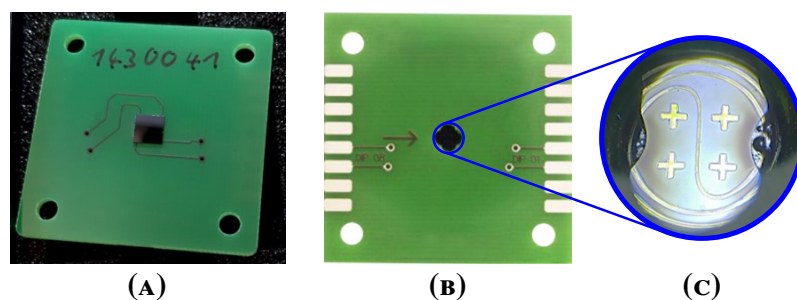
experimental. Nesse sentido, antenas de características intermediárias são mais adequadas para atender ambas as tarefas. Nessa seção serão apresentados dois modelos distintos de PCAs que foram adquiridos para esse projeto.

### 4.2.1 ANTENAS TERA8-1

Comercializado pela *Menlo Systems*<sup>4</sup>, o modelo TERA8-1 foi o primeiro a ser adquirido para esse projeto. Trata-se de uma antena de dipolo simples sobre um substrato de arseneto de gálio crescido sob baixas temperaturas (LT-GaAs). Um esquema da estrutura dessa PCA pode ser visualizado na FIGURA 4.2. A distância entre os eletrodos do dipolo é de  $l = 20 \mu\text{m}$ , exceto no *gap* localizado no centro da estrutura, onde essa separação é de  $g = 5 \mu\text{m}$ . Segundo a fabricante, os eletrodos circulam em torno do *gap* para que ecos sejam evitados.



**FIGURA 4.2** Esquema da estrutura de dipolo da antena fotocondutora TERA8-1, comercializada pela *Menlo Systems*. O *gap* do dipolo está no centro da estrutura, como pode ser visto na ampliação à direita. A distância entre os eletrodos é de  $g = 5 \mu\text{m}$  no *gap* e de  $l = 20 \mu\text{m}$  nas demais regiões.

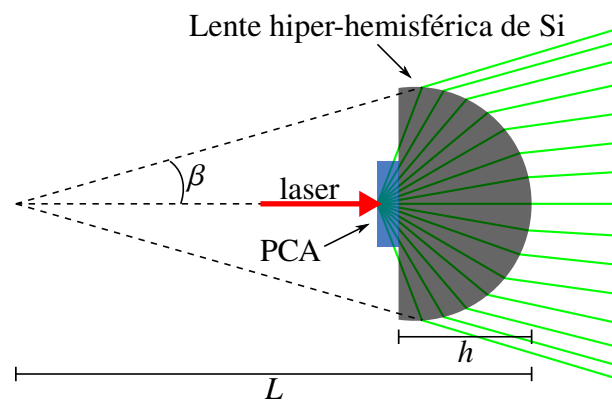


**FIGURA 4.3** Fotografia do substrato com a estrutura da antena TERA8-1, comercializada pela *Menlo Systems*, montado em uma PCB. O substrato tem dimensões  $5 \times 5 \times 0,35 \text{ mm}^3$ . (A) Foto da superfície do substrato, por onde são emitidos ou detectados os pulsos de THz. (B) O outro lado da placa, onde um furo central permite que a estrutura do dipolo seja iluminada. Desse lado também encontram-se os contatos utilizados para aplicar  $V_{\text{bias}}$  ou medir as fotocorrentes. (C) Fotografia da estrutura do dipolo, capturada com o auxílio de um microscópio óptico.

<sup>4</sup>Website: <https://www.menlosystems.com/>

Ao todo, o substrato da TERA8-1 possui dimensões  $5 \times 5 \times 0,35 \text{ mm}^3$  e é colado a uma placa de circuito impresso (PCB), como mostra a fotografia na **FIGURA 4.3A**. Os pulsos de THz serão emitidos ou detectados através da superfície apontada para cima nessa foto. Já a **FIGURA 4.3B** traz o outro lado da placa, onde um furo centralizado permite que a estrutura do dipolo seja iluminada com os pulsos de laser de femtossegundos que bombearão a emissão ou acionarão a detecção dos pulsos de THz. Nas bordas da placa também podem ser vistos os contatos utilizados para aplicar as tensões de *bias* ou para medir as fotocorrentes. Por último, a ampliação apresentada na **FIGURA 4.3C** corresponde a uma fotografia real da estrutura de dipolo, capturada em nosso laboratório com o auxílio de um microscópio óptico.

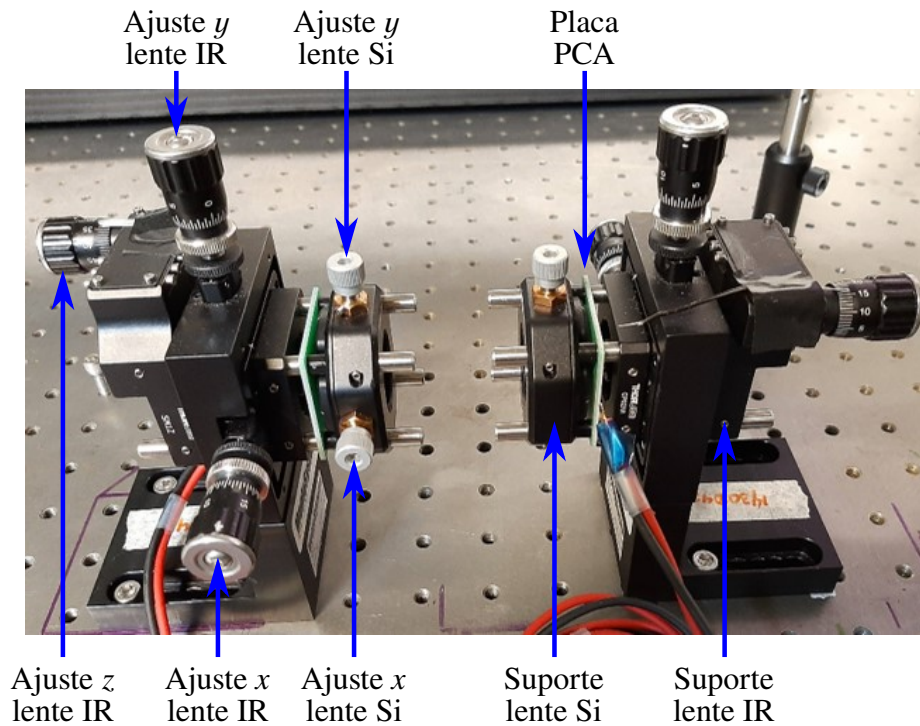
Em geral, a radiação emitida por uma PCA é extremamente divergente, já que a antena tem dimensões muito menores do que o comprimento de onda do THz [20]. Essa divergência pode ser controlada através do uso de lentes especiais em contato com a superfície do substrato (do lado em que a radiação é emitida, ver **FIGURA 4.3A**). Essas lentes são fabricadas com silício (Si) de alta resistividade [134], um material que possui um índice de refração compatível com os substratos típicos, além de uma absorção linear muito baixa e dispersão quase negligenciável no THz [20].



**FIGURA 4.4** Diagrama para um feixe de THz em uma lente hiper-hemisférica de silício após ser radiado por uma PCA. No caso das antenas TERA8-1, a lente utilizada tem uma altura  $h = 6,2 \text{ mm}$ , uma distância focal virtual de  $L = 22 \text{ mm}$  e uma divergência medida de  $\beta = 14,5^\circ$ .

A divergência das antenas TERA8-1 é controlada por lentes *hiper-hemisféricas* de Si, como ilustradas no diagrama da **FIGURA 4.4**. A divergência de saída do feixe de THz é de  $\beta = 14,5^\circ$ , com uma distância focal virtual de  $L = 22 \text{ mm}$ . O sistema PCA+lente de Si é montado em suportes como os da **FIGURA 4.5**, que também integram uma lente de IR, com uma distância focal de  $7,5 \text{ mm}$ , usada para focalizar os pulsos do laser de fs no *gap* do dipolo.





**FIGURA 4.5** Fotografia dos suportes T8-H2 onde estão montadas as antenas TERA8-1 com as lentes de IR que focalizam os pulsos de laser no *gap* e as lentes hiper-hemisféricas de Si que diminuem a divergência do feixe THz de saída. O suporte fornece um ajuste de 3 graus de liberdade para as lentes de IR ( $x$ ,  $y$  e  $z$ ), e de 2 graus de liberdade para as de Si ( $x$  e  $y$ ).

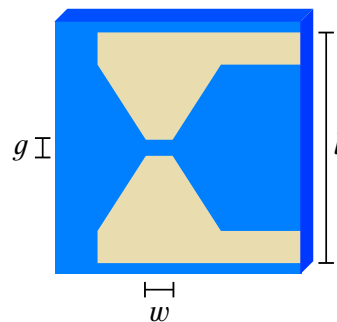
O grande número de graus de liberdade que podem ser ajustados pelos suportes T8-H2 faz com que o alinhamento do sistema, sobretudo o inicial, seja uma tarefa bastante complicada, apesar de permitir um maior controle. Isso porque o THz é invisível, e não existem cartões de detecção – como os comumente usados para alinhamentos no IR – devido a seus fótons de baixas energias. Mais detalhes das dificuldades enfrentadas no alinhamento das antenas TERA8-1 são apresentados na seção §5.2. Por fim, a TABELA 4.2 traz os parâmetros de operação que devem ser respeitados para o funcionamento seguro dessas antenas.

Parâmetro	Valor
Tensão de <i>bias</i>	< 35 V
Potência do laser	< 10 mW
Duração do pulso laser	< 100 fs
Comprimento de onda do laser	< 800 nm
Taxa de repetição do laser	de 80 MHz a 250 MHz

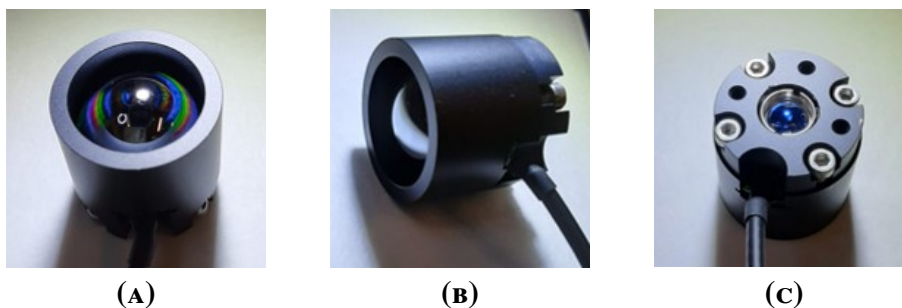
**TABELA 4.2** Parâmetros de operação das antenas TERA8-1 comercializadas pela *Menlo Systems*. Informações extraídas da brochura do produto [135].

### 4.2.2 ANTENAS bPCA

Um segundo par de PCAs foi adquirido para esse projeto. As antenas do modelo bPCA-100-05-10-800, comercializado pela *BATOP*<sup>5</sup>, possuem uma estrutura de dipolo do tipo *bow-tie*, pois seus eletrodos têm a forma de uma “gravata borboleta”, como mostra o esquema da **FIGURA 4.6**, onde também são apontadas as dimensões relevantes do dipolo. Assim como para as antenas TERA8-1, seu substrato é de LT-GaAs.



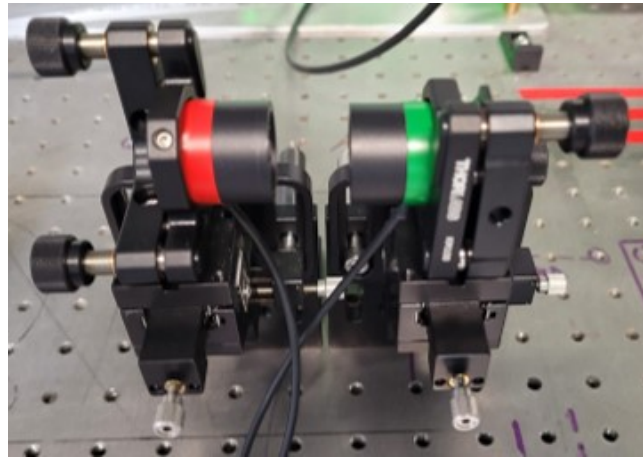
**FIGURA 4.6** Esquema da estrutura de dipolo da antena fotocondutora bPCA-100-05-10-800, comercializada pela *BATOP*. Os eletrodos do dipolo possuem um formato *bow-tie*, com uma separação de  $g = 5 \mu\text{m}$  no *gap* que tem uma largura de  $w = 10 \mu\text{m}$ . Já a distância entre as extremidades dos eletrodos é de  $l = 100 \mu\text{m}$ .



**FIGURA 4.7** Fotografias do dispositivo da antena bPCA-100-05-10-800, comercializada pela *BATOP*. (A) A face onde está montada a lente colimadora de Si. (B) Uma visão lateral do dispositivo. (C) A face onde está montada a lente de IR.

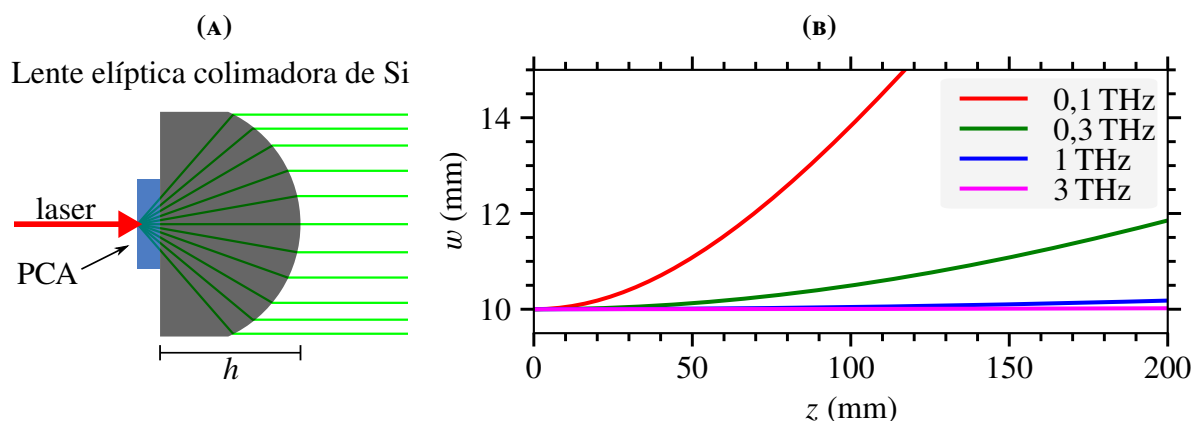
A principal vantagem desse modelo, em comparação com o TERA8-1, foi a possibilidade de adquirir as antenas bPCA em um dispositivo pronto para o uso, com contatos já soldados em um cabo coaxial e com as posições fixas de ambas as lentes de IR e de Si em um dispositivo compacto, como pode ser visto nas fotografias da **FIGURA 4.7**. Essas antenas podem ser montadas em suportes simples de lentes de 1”, por exemplo. Por outro lado, uma combinação de suportes típicos para espelhos e deslocadores  $xyz$  pode ser interessante para um ajuste fino da posição, como mostra a **FIGURA 4.8**.

<sup>5</sup>Website: <https://www.batop.de/>



**FIGURA 4.8** Fotografia do par de antenas bPCA-100-05-10-800 montado em uma combinação de suportes típicos para espelhos e deslocadores  $xyz$  para ajustes finos da posição do sistema. Como as as lentes de IR e de Si são fixas de fábrica, o alinhamento dessas antenas é mais simples em comparação ao modelo TERA8-1 (§4.2.1).

Uma outra característica das antenas bPCA que foram adquiridas é o fato de suas lentes de Si não serem hiper-hemisféricas, mas *elípticas colimadoras*. Dessa forma, como ilustra a **FIGURA 4.9A**, o feixe de THz emitido sai colimado do dispositivo, com um diâmetro de  $2w_0 \approx 20$  mm. Deve-se atentar, entretanto, que como esse diâmetro é comparável aos comprimentos de onda que compõem o feixe de THz, efeitos de difração precisam ser levados em consideração<sup>6</sup>. Para essa lente em questão, se alimentarmos a equação 2.31a com  $w_0 = 10$  mm e frequências entre 0,1 THz e 3 THz, chegamos ao comportamento ilustrado pelo gráfico da **FIGURA 4.9B** para a divergência do feixe  $w(z)$  após percorrer uma distância  $z$ .



**FIGURA 4.9** Comportamento de uma lente elíptica colimadora de Si. (A) Diagrama para um feixe de THz propagado pela lente após ser radiado por uma PCA. (B) O gráfico mostra curvas simuladas para a divergência  $w(z)$ , através da 2.31a, das diferentes frequências que compõem o feixe que sai da antena bPCA com  $2w_0 \approx 20$  mm.

<sup>6</sup>Ver seção §2.4.

A **FIGURA 4.9B** nos diz portanto que as componentes de baixa frequência do feixe de THz já começam a divergir bastante após percorrer distâncias da ordem de 100 mm. Essas antenas são portanto ideais para aplicações compactas de THz-TDS, mas também podem ser utilizadas em distâncias maiores ao se controlar a divergência usando espelhos parabólicos ou lentes próprios para o THz. Por fim, a **TABELA 4.3** traz os parâmetros de operação que devem ser respeitados para o funcionamento seguro das antenas bPCA.

Parâmetro	Valor
Tensão de <i>bias</i>	< 20 V
Potência do laser	< 15 mW
Comprimento de onda do laser	< 800 nm
Taxa de repetição do laser	de 70 MHz a 100 MHz

**TABELA 4.3** Parâmetros de operação das antenas bPCA-100-05-10-800 comercializadas pela *BATOP*. Informações extraídas do *data sheet* do produto [136].

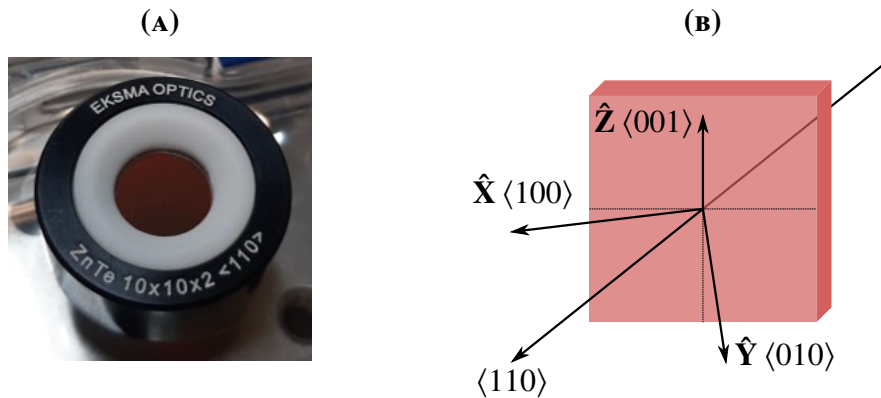
### 4.3 CRISTAIS DE ZnTe PARA DETECÇÃO DE THz

Como discutido na seção §2.3, outros métodos bastante populares para geração e detecção de pulsos de THz de banda larga dependem de efeitos não lineares em cristais eletro-ópticos (EO). Nesse sentido, cristais de telureto de zinco (ZnTe) orientados em  $\langle 110 \rangle$ , comercializados pela *EKSMA Optics*<sup>7</sup>, foram adquiridos para esse projeto. Outras especificações do cristal adquirido são apresentadas na **TABELA 4.4**. Uma fotografia do cristal, montado em um suporte de 1", pode ser visualizada na **FIGURA 4.10A**. Já um esquema das direções cristalográficas relevantes é ilustrado pela **FIGURA 4.10B**.

Parâmetro	Valor
Altura	10 mm
Largura	10 mm
Espessura	2 mm

**TABELA 4.4** Especificações dos cristais ZnTe-2000H comercializados pela *EKSMA Optics*. Informações extraídas da *brochura* do produto [137].

<sup>7</sup>Website: <https://eksmaoptics.com/>



**FIGURA 4.10** Cristal ZnTe-2000H adquirido, comercializado pela *EKSMA Optics*. (A) Fotografia do cristal montado em um suporte de 1". (B) Representação esquemática das direções cristalográficas relevantes.

É importante destacar que uma geração eficiente via retificação óptica é tipicamente alcançada através do uso de *amplificadores lasers*, com energias de pulso<sup>8</sup>  $E_{\text{pulso}}$  maiores do que  $10 \mu\text{J}$  [9]. Como no caso do oscilador laser disponível no laboratório essa energia é muito menor do que a ideal ( $E_{\text{pulso}} = 650 \text{ mW}/76 \text{ MHz} \approx 8,5 \text{ nJ}$ , usando valores extraídos da **TABELA 4.1**) esses cristais foram caracterizados, no âmbito desse trabalho, apenas para detecção de THz através do efeito Pockels com a técnica de amostragem eletro-óptica de espaço livre (FSEOS)<sup>9</sup>. Mais detalhes da implementação dessa técnica são apresentados na seção §5.8.

## 4.4 AMPLIFICADORES LOCK-IN

Em geral, o sinal de resposta da detecção de pulsos de THz é bastante pequeno e sujeito a diversas fontes de ruído de fundo. Por exemplo, a fotocorrente de resposta em PCAs que atuam como detectoras é da ordem de alguns poucos nano-ampères, enquanto que ruídos térmicos podem chegar a algumas centenas de nano-ampères [9]. Fica claro, portanto, que a recuperação de sinal em uma montagem de THz-TDS exige algum tipo de amplificação seletiva.

Uma forma de se conseguir isso é através do uso de amplificadores *lock-in* (LIA), instrumentos que são de fato extensamente usados em laboratórios de pesquisa, especialmente em física da matéria condensada experimental [138]. De forma simplificada, podemos conceituar que um amplificador *lock-in* mede a amplitude  $V_0$  de uma tensão senoidal [139]

$$V(t) = V_0 \cos(\omega_0 t) \quad (4.1)$$

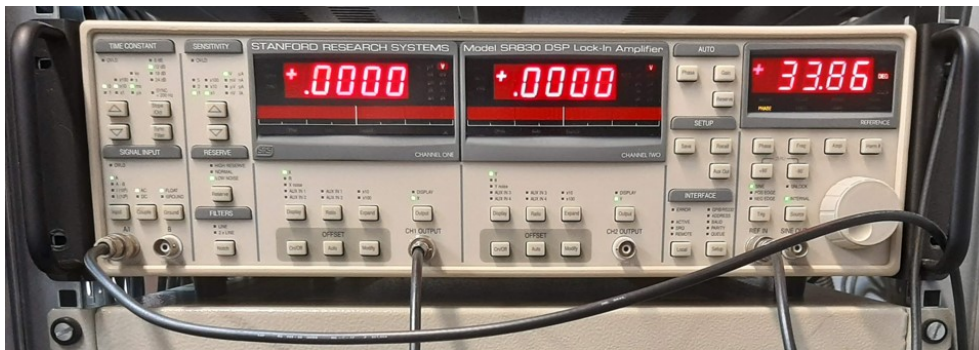
<sup>8</sup>Potência média pela taxa de repetição:  $E_{\text{pulso}} = P_m / f_{\text{rep}}$ .

<sup>9</sup>Ver seção §2.3.4.

que tem uma frequência  $f_0 = \omega_0/2\pi$  sincronizada com um sinal de referência. É claro que para sinais “limpos” ou com ruídos de fundo pequenos o suficiente, essas medidas poderiam ser realizadas satisfatoriamente através de um voltímetro ou um osciloscópio. Por outro lado, muitas vezes o sinal de interesse chega ao LIA misturado a ruídos não desprezíveis

$$V_{\text{entrada}}(t) = V_{\text{interesse}}(t) + V_{\text{ruído}}(t), \quad (4.2)$$

onde  $V_{\text{entrada}}$  é o sinal total fornecido ao amplificador *lock-in*. Mesmo nos casos em que o ruído de fundo tem amplitudes muito maiores do que o sinal de interesse, como no caso da detecção dos pulsos de THz discutida acima, o LIA consegue extrair  $V_0$  com sucesso [140], ignorando tudo que não esteja sincronizado com a referência. No caso de pulsos de THz que sejam gerados via PCAs, essa referência pode ser uma modulação de amplitudes introduzida no laser de bombeio através do uso de um *chopper* óptico, por exemplo. Detalhes técnicos mais profundos sobre o funcionamento dos amplificadores *lock-in* fogem ao escopo desse trabalho, mas podem ser consultados em fontes como [138–140].



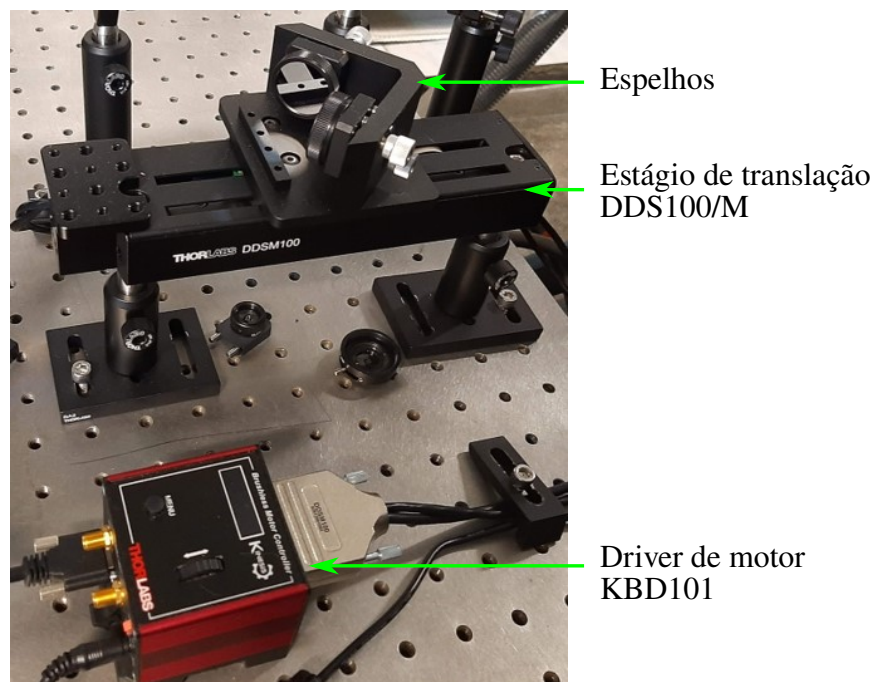
**FIGURA 4.11** Fotografia do amplificador *lock-in* Stanford Research Systems modelo SR830 utilizado para os experimentos com THz-TDS.

A fotografia da FIGURA 4.11 mostra o amplificador *lock-in* utilizado nesse trabalho para os experimentos com THz-TDS. Trata-se de um Stanford Research Systems<sup>10</sup> modelo SR830, que permite não só a recuperação de sinais de voltagem, mas também de correntes. A comunicação entre um computador e o SR830 pode ser estabelecida através de portas IEEE-488 (GPIB) ou RS232, para a automatização da aquisição de dados. No APÊNDICE A, o CÓDIGO A.1 traz uma classe básica escrita em Python 3, cujas instâncias podem ser utilizadas para requisitar os valores lidos pelo LIA em seus canais 1 e 2 (X em fase com a modulação e Y a 90°, respectivamente).

<sup>10</sup>Website: <https://www.thinksrs.com/>

## 4.5 LINHA DE ATRASO

Como já discutido na seção §3.2.1, o escaneamento temporal dos pulsos de THz depende de uma *linha de atraso*. Na montagem experimental construída para esse trabalho, descrita no CAPÍTULO 5, foi usada uma Thorlabs<sup>11</sup> ODL100/M, baseada em um estágio de translação linear motorizado DDS100/M controlado por um *driver Kinesis* KBD101. Uma fotografia desse sistema é apresentada na FIGURA 4.12.



**FIGURA 4.12** Fotografia da linha de atraso Thorlabs ODL100/M usada nesse trabalho para o escaneamento temporal dos pulsos de THz em experimentos com THz-TDS.

Com uma translação total de  $\Delta L_{\max} = 100$  mm, o estágio DSM100/M permite uma variação de até  $2\Delta L_{\max} = 200$  mm no comprimento do caminho óptico em que a linha de atraso foi instalada. Assim, usando a equação 3.25, calculamos o atraso máximo suportado por esse sistema como  $\Delta t_{\max} \approx 670$  ps, mais do que suficiente para as medidas com THz-TDS. Ademais, o *driver* KBD101 permite que o motor seja controlado tanto localmente, quanto remotamente por um computador através de uma porta USB. No APÊNDICE A, o CÓDIGO A.2 traz uma classe em Python 3, cujas instâncias podem ser usadas para controlar essa linha de atraso, com métodos mínimos necessários para um experimento de THz-TDS. Por fim, outras especificações relevantes da ODL100/M são apresentadas na TABELA 4.5.

<sup>11</sup>Website: <https://www.thorlabs.com/>

Especificação	Valor
Delay máximo	670 ps
Resolução	33 fs
Translação total	100 mm
Velocidade máxima	500 mm/s
Aceleração máxima	5000 mm/s <sup>2</sup>

**TABELA 4.5** Algumas especificações da linha de atraso *Thorlabs* ODL100/M. Informações extraídas do guia de usuário [141].

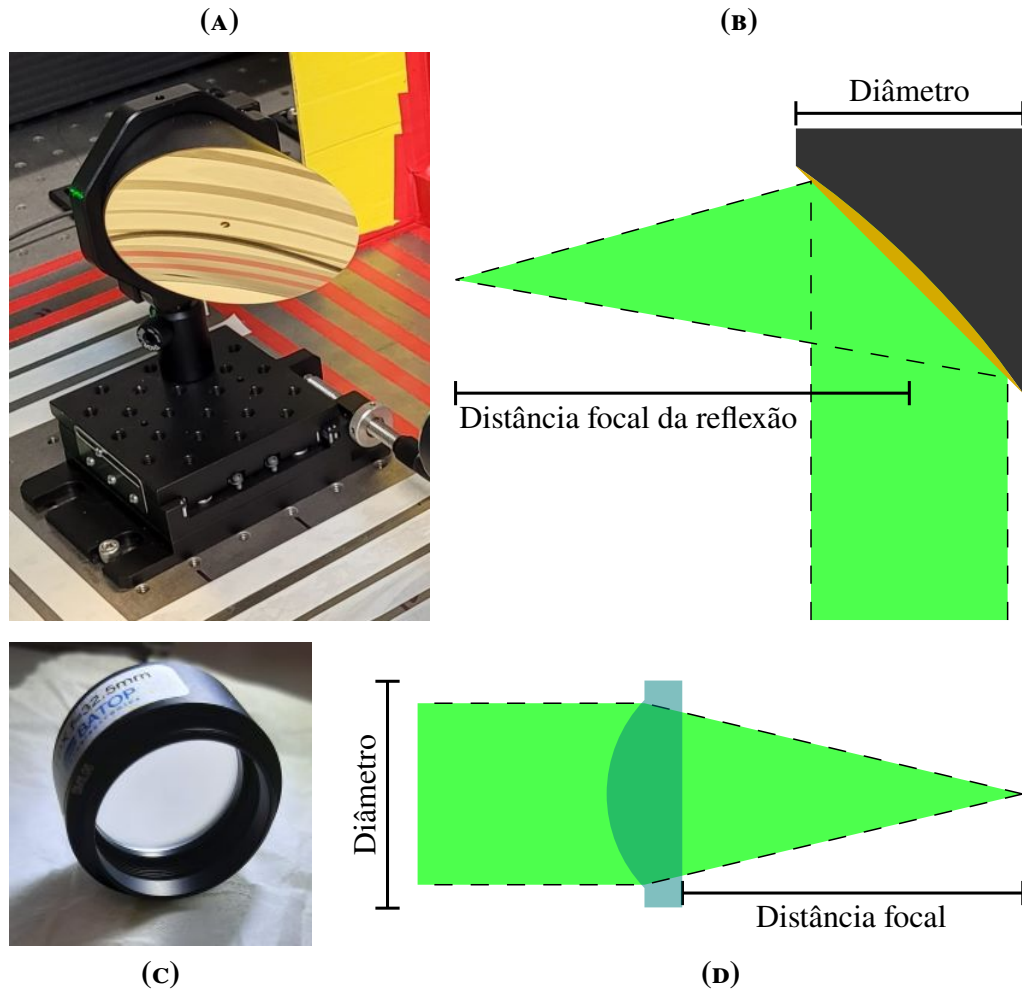
## 4.6 ÓPTICA PARA O TERAHERTZ

### 4.6.1 ELEMENTOS FOCALIZADORES/COLIMADORES

Uma vez que os pulsos de THz sejam gerados no dispositivo emissor, eles devem ser transportados através do ar até o dispositivo detector. No meio do caminho, é evidente que desejamos manipular esse feixe, o focalizando em um amostra, por exemplo. Devido a alta condutividade dos metais na banda do THz – resultando em refletâncias em torno de 99 % [20] –, espelhos parabólicos revestidos com metais comuns como alumínio, prata ou ouro costumam ser a principal escolha para focalizar ou colimar feixes de THz. De fato a óptica reflexiva possui o atrativo de introduzir perdas muito baixas por reflexão ou absorção, embora sejam muito difíceis de se alinhar adequadamente, acima de tudo devido à invisibilidade do THz. Por outro lado, elementos ópticos transmissivos podem ser facilmente alinhados, mas introduzem absorções que podem levar a atenuações das componentes de alta frequência do pulso [42]. Em geral, materiais poliméricos são amplamente usados para a fabricação de janelas e lentes para aplicações com o THz, por serem bastante transparentes nessa faixa de frequências [142]. Em todo caso, pesar as vantagens e desvantagens e escolher entre os diferentes elementos ópticos depende das características particulares da montagem que se deseja realizar.

Para esse trabalho, foram adquiridos alguns espelhos parabólicos com revestimento em ouro, além de lentes fabricadas com polimetilpenteno (TPX). Ao todo, algumas distâncias focais entre 32,5 mm e 228,6 mm estão disponíveis para esse trabalho. Fotografias e ilustrações desses elementos podem ser visualizadas na FIGURA 4.13. No caso dos espelhos parabólicos, existe





**FIGURA 4.13** Elementos focalizadores/colimadores utilizados nesse trabalho para manipular o THz que se propaga no ar. (A) Fotografia de um espelho parabólico com revestimento em ouro, de diâmetro 76,2 mm (3”) e distância focal da reflexão 152,4 mm (6”). (B) Representação esquemática de um espelho parabólico. (C) Fotografia de uma lente plano-convexa de TPX de diâmetro 25,4 mm (1”) e distância focal 32,5 mm. (D) Representação esquemática de uma lente plano-convexa.

a opção de um furo central que permite que ele seja atravessado por um feixe óptico de até 3 mm, o que será útil para a detecção via FSEOS em cristais eletro-ópticos apresentada na seção §5.8. Já no caso das lentes, algumas características ópticas do TPX utilizado em sua fabricação encontram-se apresentadas na TABELA 4.6.

Especificação	Valor
Índice de refração $n$	1,45 @ 1 THz
Coefficiente de absorção $\alpha$	0,3 cm <sup>-1</sup>

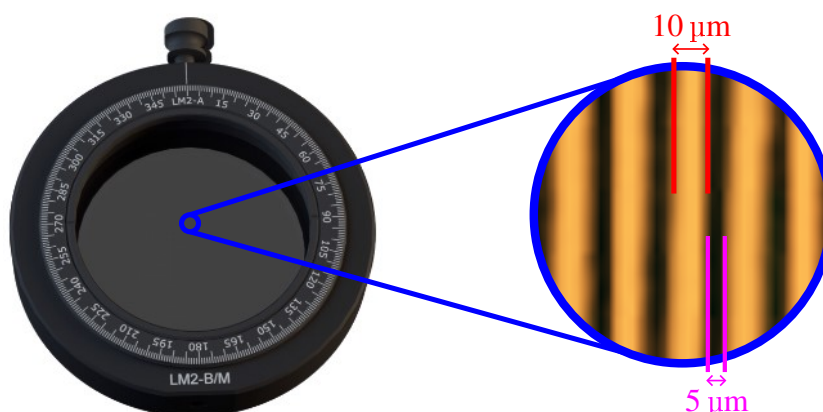
**TABELA 4.6** Algumas especificações do TPX utilizado para fabricar lentes para o THz. Informações extraídas do *data sheet* de uma lente TPX-D25.4-f32.5 comercializada pela BATOP [143].

## 4.6.2 POLARIZADORES

A detecção de pulsos de THz baseada tanto em antenas fotocondutoras quanto em cristais eletro-ópticos depende intrinsecamente da polarização do feixe. De fato, como já discutido na seção §2.3.2, uma PCA só pode detectar a componente do THz com polarização paralela à direção do *gap* de seu dipolo. Por outro lado, como será visto na seção §5.8, a eficiência da detecção por cristais de ZnTe depende da relação entre o ângulo que as polarizações do THz e do laser de prova fazem com o eixo  $z$  do cristal. Se somarmos a isso o fato de que, tipicamente, os geradores de THz emitem uma radiação que é basicamente linearmente polarizada, chegamos à conclusão de que os experimentos com THz-TDS são também sensíveis à polarização [144].

Em geral, os arranjos experimentais para THz-TDS são construídos, como será visto no CAPÍTULO 5, com a detecção alinhada à polarização emitida. Essa configuração será suficiente para analisar amostras cujas respostas não variem com os diferentes eixos de polarização. Em contraponto, se o material a ser estudado exibir alguma birrefringência, por exemplo, algum método de se controlar o estado de polarização do THz será indispensável.

Polarizadores que atuam na região do THz são encontrados comumente na forma de grades metálicas independentes [20], os polarizadores de grade (WGP). Para esse trabalho foram adquiridos alguns WGP-50-40, comercializados pela *Anteral*<sup>12</sup>, que consistem de uma camada padronizada de tiras de uma liga de cobre e ouro (Cu-Au) fotolitografadas em um substrato muito fino (135  $\mu\text{m}$ ), de baixas absorção e constante dielétrica na faixa dos THz [145].



**FIGURA 4.14** Fotografia de um polarizador WGP-50-40 adquirido, comercializado pela *Anteral*. A ampliação à direita foi capturada com o auxílio de um microscópio óptico. As dimensões apontadas correspondem aos 10  $\mu\text{m}$  de largura das tiras condutoras e aos 5  $\mu\text{m}$  de espaçamento entre elas. Informações extraídas do catálogo do produto [145].

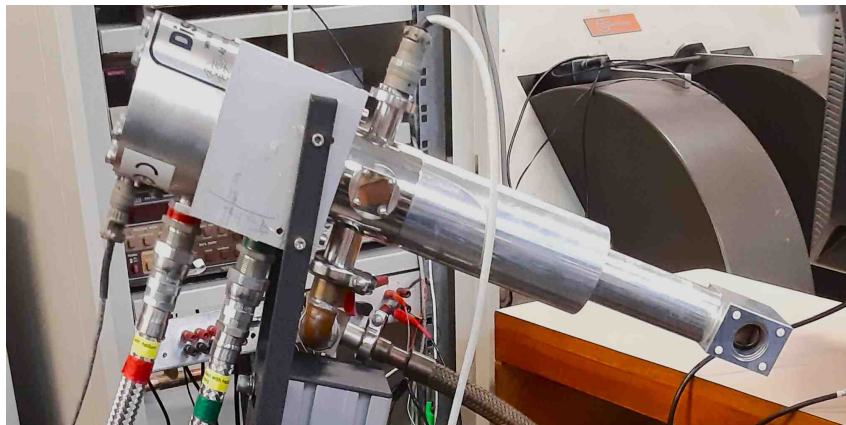
<sup>12</sup>Website: <https://anteral.com/>

Uma fotografia de um polarizador WGP-50-40 pode ser visualizada na **FIGURA 4.14**. Particularmente, na ampliação capturada por um microscópio óptico constam as dimensões relevantes da grade. As tiras condutoras de 10  $\mu\text{m}$  de largura são espaçadas a cada 5  $\mu\text{m}$ . Segundo a fabricante, esses polarizadores são adequados para aplicações de até 2 THz, fornecendo um isolamento maior do que 38 dB.

O princípio de funcionamento de polarizadores como os WGP é relativamente simples de se conceituar [20]. Considerando um feixe de THz que incide sua superfície, o campo elétrico correspondente à componente de polarização paralela às linhas da grade fará com que os elétrons se movimentem ao longo das tiras condutoras e, com isso, uma parte dessa componente será refletida enquanto que a outra parte será perdida por efeito Joule<sup>13</sup>. Por outro lado, a componente de polarização perpendicular à linhas da grade deverão ser transmitidas, uma vez que elas não conseguem induzir muito movimento aos elétrons na largura das tiras condutoras.

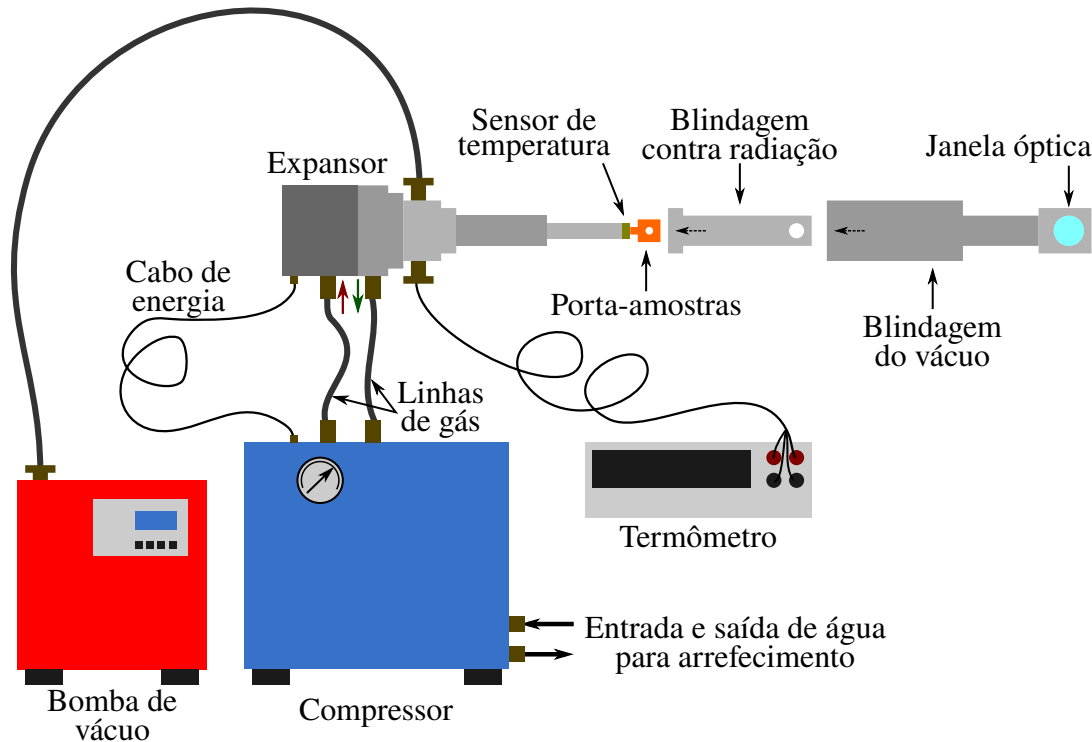
## 4.7 CRIOSTATO

A fim de se possibilitar medidas de THz-TDS em amostras submetidas a baixas temperaturas, a montagem experimental que será descrita no **CAPÍTULO 5** possui à disposição um criostato tipo *dedo-frio* de ciclo fechado DE-202, fabricado pela *Advanced Research Systems*, como mostra a fotografia da **FIGURA 4.15**. Esse sistema opera segundo o ciclo de refrigeração Gifford-McMahon [146]. Um esquema geral simplificado das diferentes partes que o compõem pode ser visualizado na **FIGURA 4.16**.



**FIGURA 4.15** Fotografia do criostato dedo-frio *Advanced Research Systems, Model DE-202*.

<sup>13</sup>No caso de um polarizador ideal. Na prática, uma porção pequena da componente que deveria ser rejeitada acaba sendo transmitida.



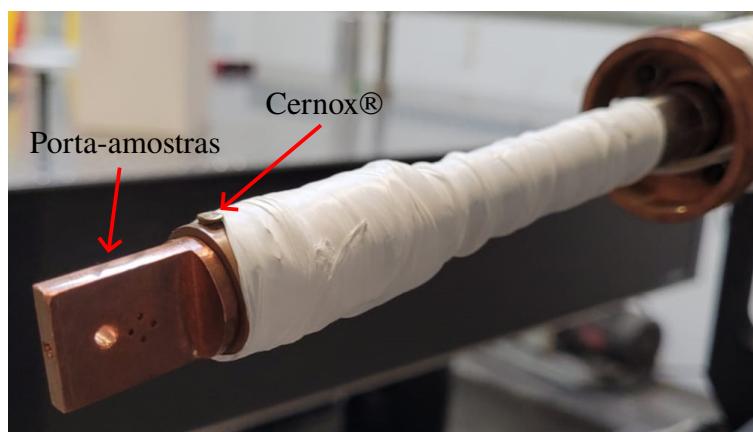
**FIGURA 4.16** Esquema simplificado da montagem do criostato tipo *dedo-frio* de ciclo fechado utilizado para as medidas de THz-TDS em amostras sob baixas temperaturas, baseado em informações extraídas de seu manual [147].

O expansor é a parte ciclo criogênico que é de fato refrigerada. A ele são conectadas duas linhas de gás e um cabo de energia que se comunicam com um compressor. A primeira dessas linhas fornece hélio (He) gás de alta pressão ao expansor, enquanto que a segunda retorna o gás com baixa pressão. O controle do fluxo de alta e baixa pressão é feito pelo compressor, enquanto que uma válvula disco, rotacionada por um motor dentro do expansor, alterna a abertura de cada uma das linhas em um ciclo temporal repetido com precisão. Uma descrição mais detalhada desse processo foge do escopo desse trabalho, mas em linhas gerais, podemos dizer que a amostra será resfriada ao estabelecer contato térmico com o porta-amostras, que por sua vez realiza trocas de calor com o gás, que é resfriado ao expandir de acordo com as diferenças de pressão no expansor.

Quando fechadas por um invólucro, as partes resfriadas do sistema podem ser isoladas da temperatura ambiente por uma camada de vácuo produzido por uma bomba turbo, a qual permite atingir pressões menores do que  $10^{-4}$  mBar (ou  $10^{-2}$  Pa no SI), operando a 90 000 rpm. Ademais, um escudo interno é utilizado para minimizar efeitos de aquecimento causados pela radiação térmica emitida pelo invólucro externo, esse último em contato com o ambiente. Por outro lado, uma janela óptica pode ser utilizada para transmitir os feixes de THz em direção

à amostra. Para esse trabalho, foram fabricadas duas janelas de politetrafluoretileno (PFTE)<sup>14</sup> com 3 mm de espessura, uma para o THz incidente e outra para o transmitido pela amostra.

O porta-amostras consiste de uma massa de cobre, como mostra a fotografia da **FIGURA 4.17**, com um furo de 3 mm de diâmetro para que o THz transmitido pela amostra não seja bloqueado. Um Cernox® [148] instalado próximo ao porta-amostras é utilizado para se aferir sua temperatura através de medidas de resistência de 4 pontos com um multímetro de bancada Agilent 34410A. No **APÊNDICE A**, o **CÓDIGO A.3** traz uma classe em Python 3, cujas instâncias podem ser utilizadas para automatizar as medições com o 34410A que se comunica com o computador através de uma porta USB sob o protocolo GPIB. A calibração do Cernox® com as respostas de sua resistência às diferentes temperaturas pode ser visualizada no gráfico da **FIGURA 4.18A**.



**FIGURA 4.17** Fotografia em detalhe do porta-amostras e do Cernox® instalados no criostato.

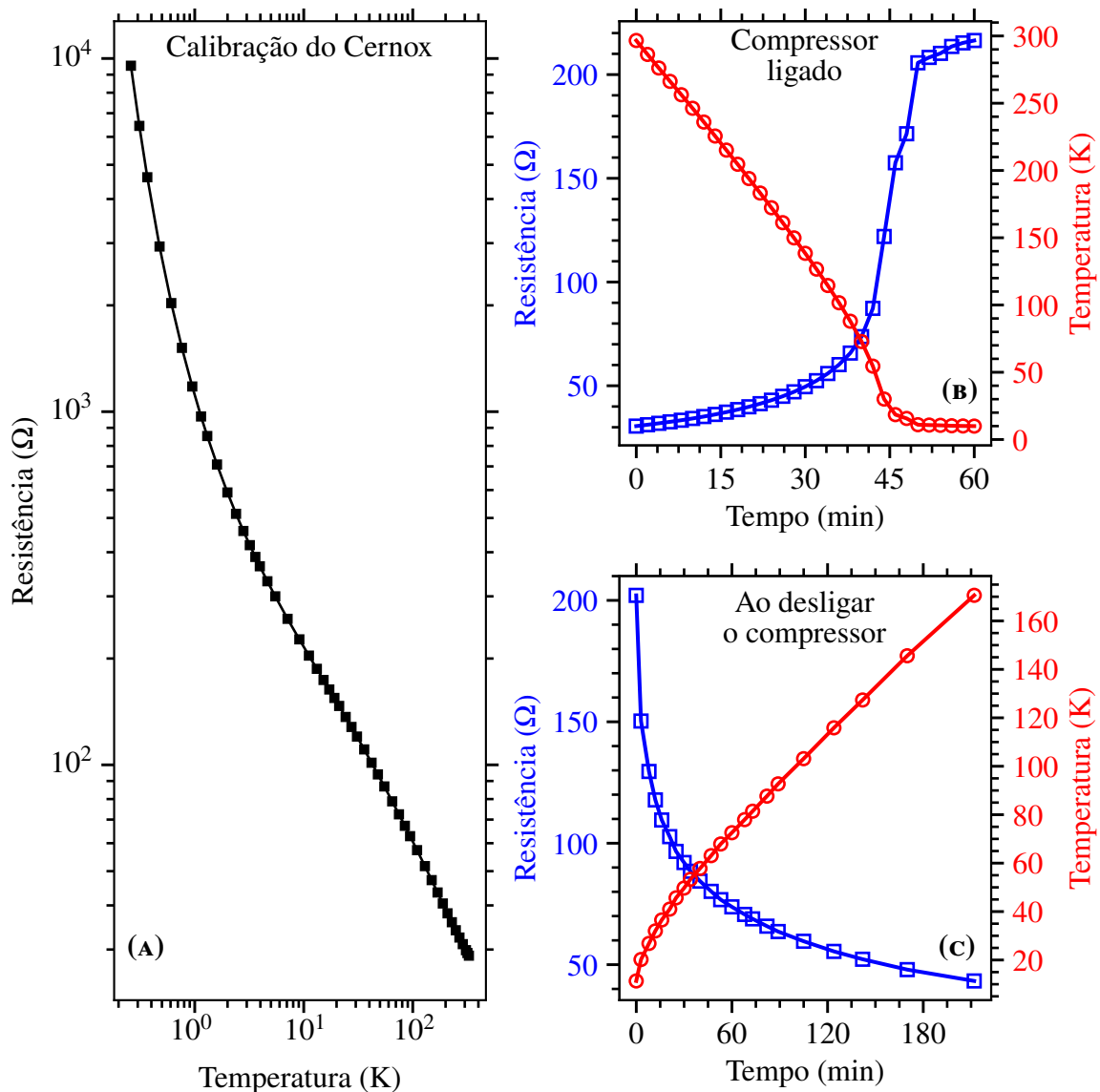
Sob essas condições, testes do funcionamento do criostato foram realizados e se encontram resumidos nos gráficos das figuras **4.18B** e **4.18C**. No primeiro deles, podemos ver que o sistema atinge a temperatura mínima – estável em aproximadamente 10 K – em torno de 45 min após o compressor ser ligado. O comportamento do resfriamento é razoavelmente linear com o tempo até por volta de 70 K. Já do gráfico da **FIGURA 4.18C** extraímos a informação de que, ao desligar o compressor<sup>15</sup>, o aquecimento natural do sistema até a temperatura ambiente é muito mais lento, atingindo temperaturas maiores do que 150 K só depois de transcorridas mais de 3 h.

Uma vez que aquecedores não foram instalados no criostato, se atentar a esses comportamentos obtidos para o resfriamento e para o aquecimento pode ser útil para o planejamento

<sup>14</sup>Também conhecido como *teflon*, um polímero com propriedades excelentes para a transmissão de THz [142].

<sup>15</sup>Depois de a temperatura ter se estabilizado em 10 K. Evidentemente que o bombeamento do vácuo deve ser mantido operando, caso contrário a falta de isolamento térmico com o ambiente pode causar problemas.

de séries de medidas. Em geral, como a recuperação do traço temporal de pulsos de THz não é instantânea, é preferível que varreduras dependentes da temperatura sejam feitas no cenário em que a variação seja mais lenta, *i.e.* durante o aquecimento. Mesmo assim, como o comportamento não é linear, a amplitude térmica ao longo de cada varredura deve ser maior para as temperaturas mais baixas, em comparação com as mais altas.



**FIGURA 4.18** Medidas do comportamento da temperatura no porta-amostras durante a operação do criostato. (A) Calibração do Cernox® com as respostas de sua resistência às diferentes temperaturas. (B) Variações da resistência do Cernox® (quadrados azuis) e da consequente temperatura medida no porta-amostras (círculos vermelhos) durante o resfriamento do sistema de 300 K a 10 K em função do tempo decorrido após o compressor ser ligado. (c) O mesmo que em (B), mas agora durante o aquecimento natural do sistema a partir de 10 K em função do tempo decorrido após o compressor ser desligado.

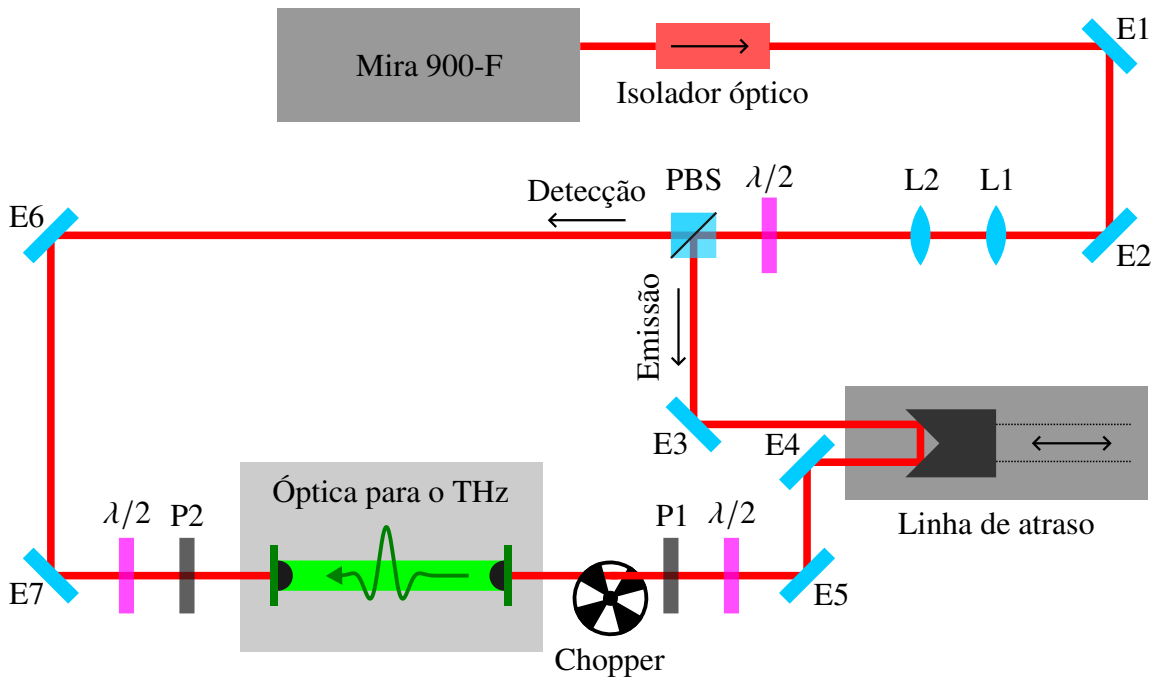
## CAPÍTULO 5

# IMPLEMENTAÇÃO DO ARRANJO EXPERIMENTAL PARA THz-TDS

Esse capítulo é reservado a apresentar como se desenvolveu a construção do arranjo experimental para o cumprimento do principal objetivo dessa tese, a saber, a implementação da técnica da espectroscopia de terahertz no domínio do tempo (THz-TDS). Do princípio, a estrutura básica da óptica para o laser de femtossegundos é apresentada na seção §5.1, a qual será aproveitada em todas as diversas configurações ópticas do THz exploradas nas seções seguintes. Em geral, a emissão e a detecção dos pulsos de THz foram dominadas pelas antenas fotocondutoras (PCAs), por exibirem resultados mais eficientes do que a detecção por amostragem eletro-óptica de espaço livre (FSEOS) com cristais eletro-ópticos (EO) de ZnTe, como pode ser visto na seção §5.8. Entre as antenas, as TERA8-1 confirmaram sua complexidade de instalação, como predito no CAPÍTULO 4, de forma que um guia para seu alinhamento é apresentado na seção §5.2. Apesar disso, elas se adéquam satisfatoriamente a montagens com espelhos parabólicos. Já as bPCA, além de serem mais facilmente alinhadas, se mostram bastante eficientes como detectoras. Em geral, configurações mistas de antenas, como as apontadas nas seções §5.4 e §5.5, podem ser interessantes. No mais, para além da caracterização dos métodos de emissão e detecção, esse capítulo também trata de soluções para lidar com as absorções pelo vapor d'água presente no ar atmosférico durante a propagação do feixe de THz, e de como polarizadores de grade (WGP) podem ser empregados em uma configuração que permita experimentos de THz-TDS dependentes da polarização, respectivamente nas seções §5.6 e §5.7.

## 5.1 CAMINHOS ÓPTICOS DO LASER DE FEMTOSSEGUNDOS

A montagem óptica de um arranjo experimental para medidas com THz-TDS deve se iniciar com o alinhamento dos caminhos ópticos do laser que será utilizado para bombear a emissão e para acionar a detecção dos pulsos de THz. A FIGURA 5.1 contém um esquema geral da montagem que será discutida a seguir, mas ainda sem detalhar os caminhos ópticos do THz.



**FIGURA 5.1** Esquema geral dos caminhos ópticos do laser IR de fs que será utilizado para bombear a emissão e acionar a detecção dos pulsos de THz em experimentos com THz-TDS. Nessa ilustração, E são espelhos, L são lentes,  $\lambda/2$  são placas de meia onda, PBS é um cubo divisor polarizador, e P são polarizadores.

**LASER** Começamos pelo Mira 900-F<sup>1</sup> que, uma vez instalado e operando devidamente no regime de *mode-locking* (ML), irá fornecer pulsos IR coerentes de fs para o sistema a uma taxa de repetição dada por  $f_{\text{rep}} = 76 \text{ MHz}$ . Isso significa que o intervalo de tempo entre dois pulsos subsequentes é de  $t_{\text{rep}} = 1/f_{\text{rep}} \approx 13,2 \text{ ns}$ , ou equivalentemente que o *trem de pulsos* se propaga respeitando uma distância fixa  $t_{\text{rep}} \times c \approx 4 \text{ m}$  entre os pulsos a todo instante. Em um funcionamento típico, a potência média na saída da cavidade do laser é medida em torno de 650 mW para o comprimento de onda de  $\lambda = 780 \text{ nm}$  que escolhemos sintonizar<sup>2</sup>. Idealmente

<sup>1</sup>Mais informações sobre esse sistema na seção §4.1.

<sup>2</sup>Pelos fótons com energias maiores do que o *gap* de banda do GaAs usado como substrato para as PCAs adquiridas para esse projeto (ver seção §4.2). Esse valor também costuma ser o sugerido pelas fabricantes das antenas.



a largura de banda desses pulsos deveria estar próxima<sup>3</sup> de 10 nm, mas na prática foi registrada como aproximadamente 5 nm por um espectrômetro CCD.

**ISOLADOR ÓPTICO** O primeiro elemento instalado logo em frente a saída do MIRA é um *isolador óptico* [27] (bloco vermelho na parte superior da FIGURA 5.1). Composto por um sistema em que um rotator de Faraday é precedido e sucedido por polarizadores que estão cruzados entre si, esse isolador óptico tem o intuito de evitar que reflexões retornem à cavidade do laser e interfiram na estabilidade do ML.

**CORRIGINDO A ALTURA E A LARGURA DO FEIXE** O primeiro par de espelhos (E1 e E2) – instalado após o isolador óptico – é alinhado com a intenção de subir o caminho óptico a uma altura mais conveniente<sup>4</sup>. Na sequência, um par de lentes convergentes (L1 e L2) pode ser utilizado tanto para colimar quanto para ampliar o feixe, como em um telescópio [29]: alinhadas a uma distância entre si dada pela soma das respectivas distâncias focais  $d = f_1 + f_2$ , a ampliação resultante será igual a  $f_2/f_1$ . As lentes utilizadas podem ser escolhidas, portanto, de acordo com as características dos dispositivos que serão utilizados para a emissão e a detecção do THz.

**SEPARAÇÃO DOS CAMINHOS ÓPTICOS** Como já discutido na seção §3.2, o feixe do laser deve ser dividido em dois caminhos ópticos distintos: o de *emissão* que culminará com a geração dos pulsos de THz; e o de *detecção* que deve direcionar os pulsos do laser ao detector de THz, onde atuarão como o gatilho das medidas. Para isso, usamos um cubo divisor polarizador (PBS) que irá transmitir a componente de polarização horizontal do feixe de entrada, enquanto que a componente vertical será refletida por sua interface interna. Dessa forma, se posicionarmos uma placa de meia onda ( $\lambda/2$ ) antes do cubo, é possível se ajustar a proporção das potências que são distribuídas para cada caminho.

**CAMINHO DE EMISSÃO: LINHA DE ATRASO** Para essa montagem, escolhemos instalar a linha de atraso<sup>5</sup> no caminho de emissão<sup>6</sup>. Desse modo, após o feixe ser refletido pela interface interna

---

<sup>3</sup>Novamente segundo as especificações de fábrica das PCAs adquiridas. Nesse caso, especificamente quanto à duração recomendada dos pulsos de bombeio/leitura.

<sup>4</sup>Que depende das particularidades da instrumentação e do arranjo óptico. No caso dessa montagem, elevamos de 12,1 cm (altura da saída do MIRA) para 14,2 cm (altura de um criostato que planejamos instalar no futuro).

<sup>5</sup>Mais informações sobre essa linha de atraso na seção §4.5.

<sup>6</sup>Embora também pudéssemos tê-lo feito no caminho de detecção.

do PBS, um espelho (E3) pode ser utilizado para alinhá-lo com o eixo de translação da linha de atraso, o centralizando no primeiro espelho da plataforma. O feixe será então refletido para o segundo espelho da plataforma que deverá ser ajustado de forma que o feixe de saída esteja satisfatoriamente paralelo ao de entrada<sup>7</sup>.

**CAMINHO DE EMISSÃO: POLARIZAÇÃO E POTÊNCIA** Uma vez que a linha de atraso tenha sido propriamente alinhada, um par de espelhos (E4 e E5) pode ser utilizado para alinhar o feixe do laser para o bombeio do dispositivo emissor de THz. Nesse caminho, a polarização que atinge o emissor<sup>8</sup> deve ser selecionada através de um polarizador (P1) precedido por uma placa de meia onda ( $\lambda/2$ ). Em conjunto com P1, essa placa permitirá ajustar também a potência que iluminará o emissor.

**CAMINHO DE EMISSÃO: CHOPPER** Como argumentado na seção §4.4, um amplificador *lock-in* deverá ser utilizado para recuperar o sinal de THz lido através do método de detecção. Para que isso seja possível, precisamos introduzir alguma modulação no feixe de THz. Nessa montagem, utilizamos um *chopper* óptico para modular a amplitude do feixe de bombeio, antes de iluminar o emissor, com uma frequência próxima de 1 kHz.

**CAMINHO DE DETECÇÃO** Ainda sem especificar o método de detecção do THz, a estrutura básica do caminho de detecção é consideravelmente mais simples do que o de emissão. O feixe transmitido pelo PBS pode ser ajustado por um par de espelhos (E6 e E7) que o direcionarão para acionar a detecção. Novamente, um sistema polarizador (P2) + placa de meia onda ( $\lambda/2$ ) deverá ser utilizado para selecionar a polarização e a potência do feixe, de acordo com as especificações do detector.

**PLANEJANDO O COMPRIMENTO DOS CAMINHOS ÓPTICOS** Lembrando que um sinal só será lido quando um pulso do laser iluminar o detector no mesmo instante que um de THz<sup>9</sup>, o comprimento dos caminhos ópticos não poderá ser arbitrário. Em um primeiro momento, negligenciando atrasos na propagação que possam ser causados pelos diferentes índices de

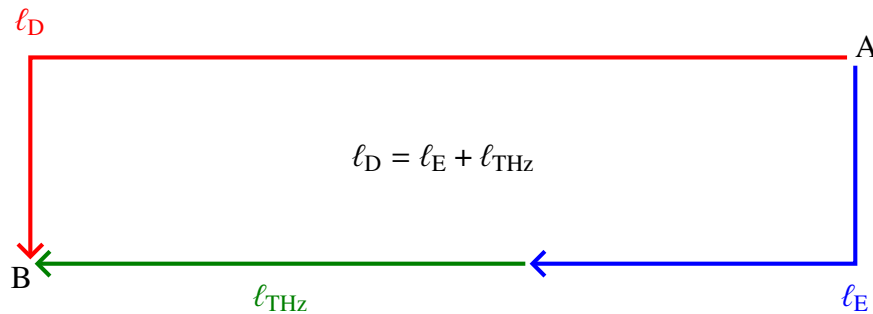
---

<sup>7</sup>O que pode ser feito ao se posicionar um anteparo no caminho do feixe de saída e ajustar o segundo espelho da plataforma de modo que o *spot* no anteparo não se mova ao transladar a linha de atraso para frente ou para trás.

<sup>8</sup>No caso das PCAs, por exemplo, essa polarização deve ser paralela à separação do *gap* do dipolo (ver §2.3.1).

<sup>9</sup>Ver seções §2.3 e §3.2.1.

refração dos elementos ópticos ou pelos tempos de resposta de ambos emissor e detector, podemos esperar que se a separação dos pulsos ocorrer em um ponto A, eles só poderão se reencontrar em um ponto B se os caminhos percorridos por cada um deles tiverem o mesmo comprimento. No caso do esquema da FIGURA 5.1, essa condição pode ser ilustrada pelo diagrama da FIGURA 5.2, *i.e.* o comprimento do caminho de detecção deve ser igual à soma dos comprimentos dos caminhos de emissão e do THz radiado.



**FIGURA 5.2** Diagrama da relação entre os comprimentos dos caminhos ópticos que pulsos separados em um ponto A percorrem até se reencontrarem em um ponto B. Supondo que um deles viaja uma distância  $\ell_E$  no caminho de emissão até gerar um pulso de THz que em sequência percorre um comprimento  $\ell_{\text{THz}}$  até B, onde será posicionado o detector, então o caminho de detecção deverá ter um comprimento  $\ell_D$  que é a soma dos outros dois para que ambos os pulsos cheguem ao mesmo instante em B.

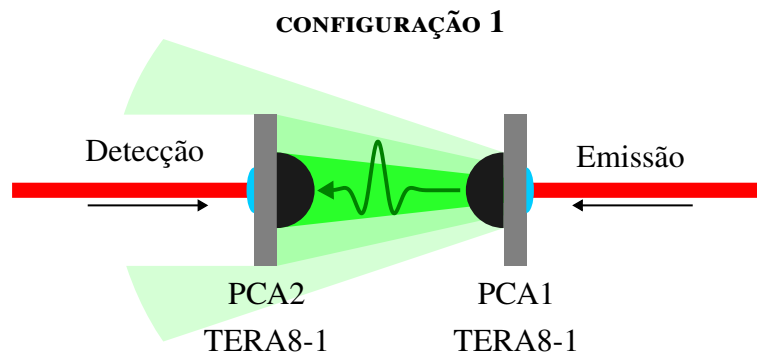
Evidentemente que essa condição não é exata. Além dos atrasos já mencionados acima, podemos supor que eventuais erros experimentais no posicionamento dos diferentes elementos ópticos, e/ou na medição dos comprimentos, sejam da ordem de 1 cm ou maiores. Isso significa que os erros temporais cometidos devem ser maiores do que  $(1 \text{ cm})/c \approx 33 \text{ ps}$ , ou seja, superiores à própria duração dos pulsos de THz. Posto isto, obedecer a condição da FIGURA 5.2 não garante que consigamos recuperar algum sinal de imediato, mas indica que estamos próximos a menos de alguns poucos centímetros que podem ser corrigidos pela linha de atraso, sem precisar mover outros elementos fixos.

Por fim, é interessante que o comprimento do caminho de emissão seja planejado com uma certa flexibilidade. Assim, se por algum motivo for necessário aumentar o caminho óptico do THz, não precisaremos mover o detector (*i.e.*  $\ell_D$  permanecerá fixo), senão que apenas o emissor, alterando a proporção entre  $\ell_E$  e  $\ell_{\text{THz}}$ . Uma vez que durante a implementação de um sistema novo, é comum que diferentes configurações venham a ser avaliadas<sup>10</sup>, se atentar a esse planejamento pode economizar algum tempo e trabalho adicionais.

<sup>10</sup>Como será visto ao longo desse capítulo.

## 5.2 ALINHANDO AS ANTENAS TERA8-1

Depois de terminada a montagem dos caminhos ópticos dos feixes do laser, como descrita acima na seção §5.1 e ilustrada na FIGURA 5.1, o próximo passo, antes de trabalhar com a óptica do THz propriamente dita, deve ser o alinhamento dos métodos de geração e detecção escolhidos. Nesse trabalho, os primeiros dispositivos adquiridos para esse propósito foram as antenas fotocondutoras TERA8-1, introduzidas na seção §4.2.1. Desse modo, para tentarmos captar o primeiro sinal de THz, é conveniente começar pela configuração mais simples possível, ilustrada no esquema da FIGURA 5.3.



**FIGURA 5.3** Configuração mais simples para a emissão e detecção de pulsos de THz com as antenas TERA8-1. Nesse esquema, PCA1 é a antena emissora e PCA2 é a antena detectora. Como indicado pela área sombreada, apenas uma fração do THz radiado deve atingir a lente de Si, por conta da divergência do feixe.

A simplicidade da CONFIGURAÇÃO 1 parece sugerir uma tarefa bastante direta: (i) antes de introduzir as antenas, alinha-se os feixes do laser de emissão e de detecção para que seus caminhos ópticos se sobreponham; (ii) instala-se as antenas frente-a-frente, centralizando suas lentes de IR e de Si com seu respectivo caminho óptico; (iii) faz-se uma varredura da linha de atraso para encontrar o pico do pulso de THz através do sinal recuperado; e (iv) Maximiza-se o sinal medido nesse pico com pequenos ajustes nas posições das antenas para otimizar a amplitude. Apesar de os pontos i e ii serem de fato razoáveis, iii e iv são absolutamente irrealis, sobretudo para o primeiro alinhamento das antenas TERA8-1.

Primeiramente, é importante destacar que as antenas TERA8-1 vêm desmontadas de fábrica. Então, uma vez que elas tenham sido instaladas nos suportes T8-H2, como visto na FIGURA 4.5, de imediato podemos supor que as posições  $xyz$  das lentes de IR e  $xy$  das lentes de

Si estejam completamente erradas. Por outro lado, tanto a geração quanto a detecção eficientes de pulsos de THz dependem de que o laser (de bombeio ou de leitura) ilumine o *gap* do dipolo em um *spot* de diâmetro comparável a sua separação, ou seja 5  $\mu\text{m}$ , e portanto medir algum sinal depende de um alinhamento cuidadoso da lente de IR, que possui uma distância focal de 7,5 mm. Essa exigência é ainda mais forte para a **CONFIGURAÇÃO 1**, dado que a divergência do feixe radiado pela PCA1 já deve limitar a amplitude de um sinal que seja eventualmente lido pela PCA2. Isso posto, um procedimento mais realista para o alinhamento dessa configuração é resumido na **TABELA 5.1**.

I	Antes de inserir as PCAs, deve-se garantir que os caminhos ópticos de emissão e de detecção se sobreponham entre os espelhos E5 e E7, como no esquema da <b>FIGURA 5.1</b> ;
II	Ajustam-se os polarizadores P1 e P2 para uma polarização paralela à orientação do <i>gap</i> do dipolo das antenas que serão instaladas. Então ajustam-se as potências com as placas $\lambda/2$ de acordo com o especificado para essas antenas;
III	Certificando-se de que os <i>gaps</i> das PCAs não estejam com as orientações cruzadas entre si, instalam-se as antenas centralizadas com os caminhos ópticos em <i>xy</i> . A posição <i>z</i> da detectora deve ser tal que $\ell_D = \ell_E + \ell_{\text{THz}}$ com a linha de atraso deslocada aproximadamente pela metade de seu comprimento total;
IV	Ajustam-se as posições <i>xyz</i> da lente de IR de cada uma das antenas para que o feixe do laser ilumine o respectivo <i>gap</i> com um <i>spot</i> de diâmetro comparável a sua separação;
V	Faz-se uma varredura total da linha de atraso para encontrar o sinal;
VI	Por fim, otimiza-se a amplitude do sinal, primeiramente com ajustes das posições <i>xy</i> das lentes de Si, e posteriormente com ajustes finos das posições <i>xyz</i> das lentes de IR.

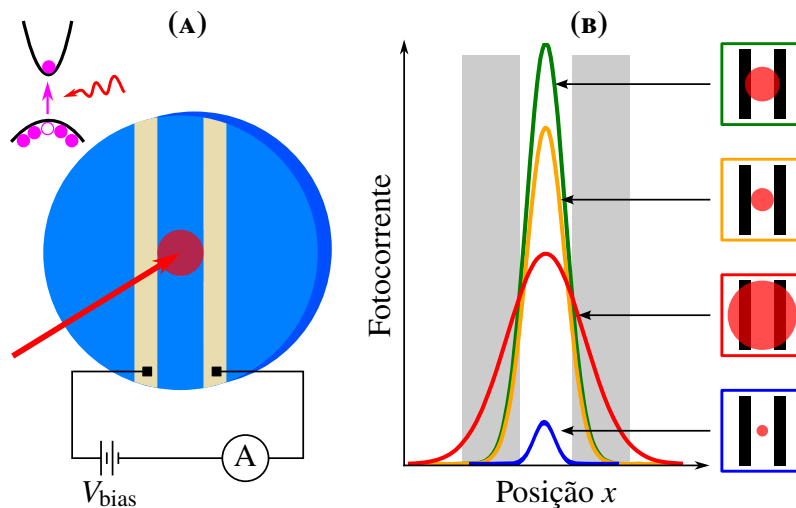
**TABELA 5.1** Procedimento geral para o alinhamento das antenas TERA8-1 para a emissão e detecção de pulsos de THz com a **CONFIGURAÇÃO 1**.

Considerando esses procedimentos, o passo I permite que as antenas sejam devidamente alinhadas quando postas frente-a-frente, enquanto que a condição para a polarização do laser no passo II aumenta a eficiência tanto da emissão quanto da detecção. Já o passo III é crucial: como as PCAs só emitem ou detectam pulsos de THz polarizados paralelamente à orientação do *gap*, o sinal medido será nulo se a orientação da antena detectora estiver cruzada com relação

à emissora. Além disso, a recomendação para a linha de atraso aumenta as chances de que encontremos o sinal em uma varredura sem que precisemos mover a detectora para frente ou para trás no caminho óptico. Finalmente, os três últimos passos dependem profundamente de um método eficaz de se encontrar o *gap* de cada uma das antenas, o que será apresentado a seguir.

### 5.2.1 ENCONTRANDO O GAP NO DIPOLO ESPIRAL

Essa é uma tarefa particularmente complicada para as antenas TERA8-1, por razões que logo ficarão claras. Antes disso, precisamos estabelecer o mecanismo que deve ser utilizado para monitorar a posição de incidência do laser na PCA. Como discutido nas seções §2.3.1 e §2.3.2, um pulso de um laser com fótons de energia maiores do que o *gap* de banda do substrato da antena cria pares elétron-buraco localmente na região de incidência, como ilustra o esquema superior esquerdo da FIGURA 5.4A. Em especial, se o espaço entre os eletrodos do dipolo for iluminado, uma tensão  $V_{bias}$  aplicada entre eles deve acelerar os portadores e uma fotocorrente poderá ser lida por um amperímetro, em uma configuração como a mostrada na ilustração principal da FIGURA 5.4A. Para uma dada tensão de *bias*, a amplitude dessa fotocorrente depende tanto da largura do *spot* do laser quanto de sua posição relativa ao centro da separação entre os eletrodos, como mostra a FIGURA 5.4B.



**FIGURA 5.4** Ilustração do mecanismo utilizado para monitorar a posição do laser na PCA. (A) Pares elétron-buraco criados por um pulso de laser na região do dipolo entre os contatos metálicos podem ser acelerados por uma tensão de *bias* e uma fotocorrente deverá ser lida por um amperímetro. (B) A amplitude da fotocorrente dependerá tanto do diâmetro do *spot* do laser quanto de sua posição relativa ao centro da separação dos eletrodos. Gráfico ilustrativo.

Medidas de fotocorrente em uma configuração como a mostrada na **FIGURA 5.4A** podem ser utilizadas para mapear a estrutura do dipolo da PCA da seguinte maneira. Vamos supor que a lente de IR esteja consideravelmente distante do substrato ( $z$  bem maior do que a distância focal da lente), a ponto de o laser iluminá-lo por inteiro. Nesse caso, uma porção do laser iluminará a região entre os eletrodos do dipolo em toda sua extensão, e mediremos alguma fotocorrente que se manterá razoavelmente constante mesmo se alteramos a posição da lente no plano  $xy$ . Por outro lado, conforme aproximamos a lente e o *spot* começa diminuir, aumenta a probabilidade de em uma posição  $xy$  arbitrária nenhuma porção do dipolo acabar sendo iluminada. Nessas situações, a fotocorrente deve desaparecer<sup>11</sup>. Reencontraremos o dipolo ao procurar as posições  $x$  e  $y$  da lente para as quais a fotocorrente volta a aumentar. Por conseguinte, varreduras  $xy$  devem retornar um mapa de fotocorrentes que estará relacionado à configuração espacial do dipolo na superfície do substrato.

A resolução desse mapa irá depender do tamanho do *spot* em relação às dimensões da separação entre os eletrodos do dipolo, de acordo com as situações ilustradas pela **FIGURA 5.4B**. Começando de baixo para cima, a curva azul representa o caso em que o laser é muito pequeno dentro do dipolo. Basicamente, se o *spot* estiver muito próximo de um dos eletrodos, aumentando a condutividade nessa região, ele estará muito distante do outro, onde a condutividade será praticamente nula. Dessa forma alguma fotocorrente pequena só deverá ser lida conforme nos aproximamos do centro da separação em uma varredura em  $x$  (supondo que essa seja a orientação do dipolo). No caso oposto, representado logo acima em vermelho, um *spot* muito maior do que a separação dos eletrodos deve retornar um mapa mais eficiente que o anterior em termos de amplitude, porém desfocado<sup>12</sup>.

Por fim, o mapa terá uma resolução compatível com as dimensões do dipolo para a situação logo acima, representada pela curva em amarelo, em que o laser incide com o maior *spot* que pode ser contido entre os eletrodos. Entretanto, a fotocorrente será máxima se o *spot* for um pouco maior, iluminando uma parte de ambos os eletrodos, como pode ser visto na situação em verde, no topo. Isso vale para o dipolo em geral, e portanto vale também para o *gap*, que desejamos encontrar.

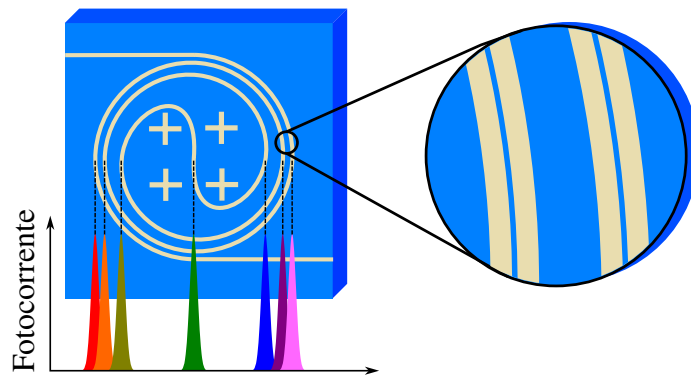
Esse é o método mais confiável e prático. Encontrar o *gap* se resumiria, de certa forma, em

---

<sup>11</sup>Isso para o caso ideal, supondo que o substrato tenha uma resistência infinita nas regiões em que não é iluminado. Na prática, uma resistência finita permite que uma pequena corrente flua ao aplicarmos  $V_{\text{bias}}$  mesmo sem iluminação, a chamada *corrente no escuro*.

<sup>12</sup>Isto é, as curvas do mapa serão bem mais largas.

um problema quantitativo de maximizar a fotocorrente. O que não significa, em absoluto, que essa seja uma tarefa fácil. Consideremos, por exemplo, a ilustração da FIGURA 5.5. Ainda que já tenhamos encontrado a posição  $z$  da lente de IR otimizada para a melhor resolução do dipolo e que a posição  $y$  já esteja na altura correta do *gap*<sup>13</sup>, uma varredura em  $x$  deve retornar não 1, mas 7 picos de fotocorrente para o caso do dipolo espiral da TERA8-1. Se não for possível distinguir todos, isso pode significar ou que  $y$  esteja muito acima/abaixo do centro, ou que  $z$  não está otimizada e que, portanto, a resolução está muito baixa.



**FIGURA 5.5** Picos de fotocorrente que podem ser recuperados através de uma varredura no eixo  $x$  da lente de IR da antena TERA8-1. Supondo que a posição no eixo  $y$  esteja relativamente centralizada e que a resolução seja razoável, 7 picos de fotocorrente deverão ser distinguíveis. À direita, a ampliação mostra um esquema mais detalhado da separação do dipolo.

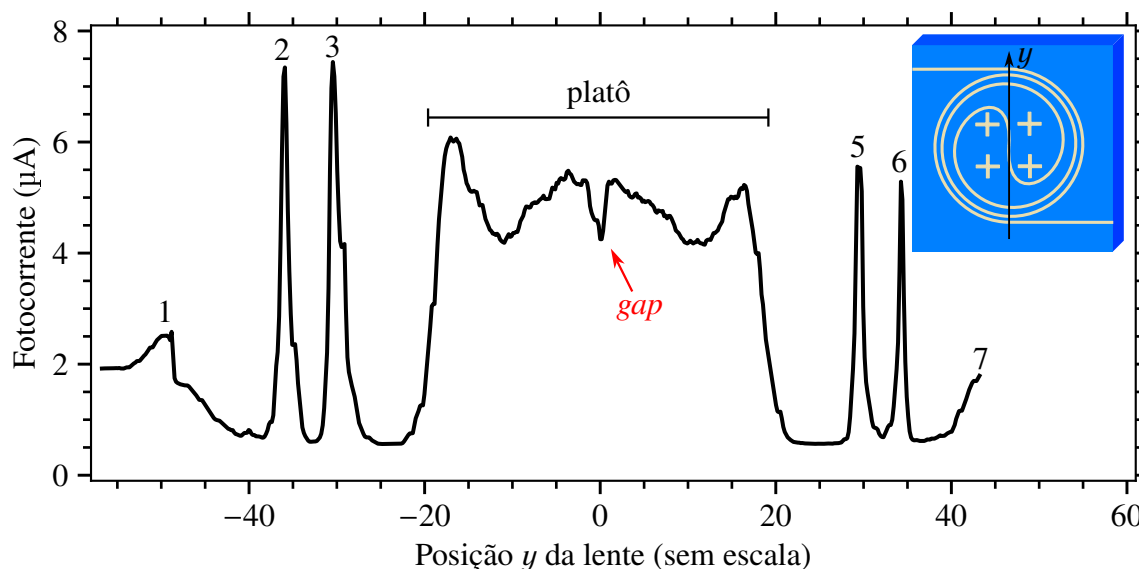
**VARREDURA DO EIXO Y** Supondo que todos os 7 picos sejam distinguíveis, é na região do central que deverá ser procurado o *gap*. Para isso, consideremos uma varredura no eixo  $y$  da lente de IR, como a mostrada no gráfico experimental da FIGURA 5.6. Nessa direção, vemos 3 picos acima e 3 picos abaixo de um platô central, o que é compatível com o desenho do dipolo. Segundo o esquema da FIGURA 5.4B, se a amplitude dos picos estiver otimizada, então o *spot* do laser terá uma largura comparável aos 20  $\mu\text{m}$  da separação do dipolo (ver §4.2.1). Como na região do *gap* essa separação diminui para 5  $\mu\text{m}$ , podemos esperar que ao varrer o platô, o *gap* seja encontrado onde a fotocorrente diminui um pouco, já que ali a resolução não deve estar otimizada. É importante destacar que a varredura apresentada no gráfico da FIGURA 5.6 foi feita manualmente<sup>14</sup> e que por isso o eixo das abcissas não possui uma escala bem definida, o que não é um problema já que estamos interessados apenas em características de simetria da varredura,

<sup>13</sup>Que já são tarefas bastante trabalhosas, por si só, uma vez que partimos de uma situação de pouquíssima informação inicial sobre a configuração  $xyz$  da lente de IR.

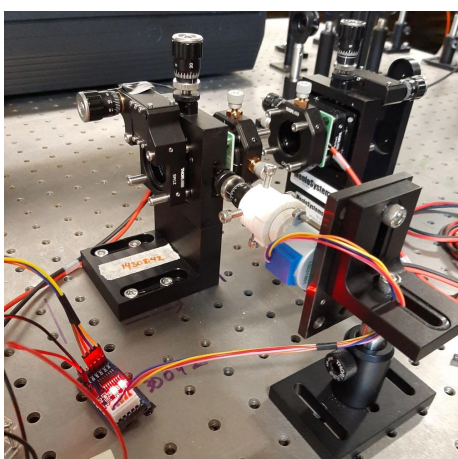
<sup>14</sup>Isto é, girando o parafuso que controla o eixo  $y$  da lente sem coletar os valores da posição, porque isso demoraria muito sendo que estamos interessados apenas no comportamento qualitativo da distribuição das fotocorrentes.



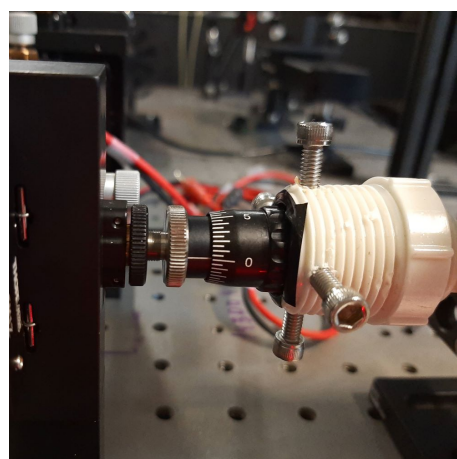
uma vez que o *gap* está localizado no centro da estrutura. Com isso, depois de identificada a região aproximada do *gap*, ajustes finos de *xyz* deverão ser realizados a fim de se maximizar a fotocorrente ali.



**FIGURA 5.6** Varredura manual da fotocorrente para posições  $y$  da lente de IR em torno do centro da antena TERA8-1, segundo o esquema da ilustração no canto superior direito do gráfico. A curva representa os valores experimentais obtidos para a distribuição das fotocorrentes ao longo desse eixo, onde podem ser observados 3 picos acima e 3 abaixo de um platô onde deve ser procurado o *gap* do dipolo.



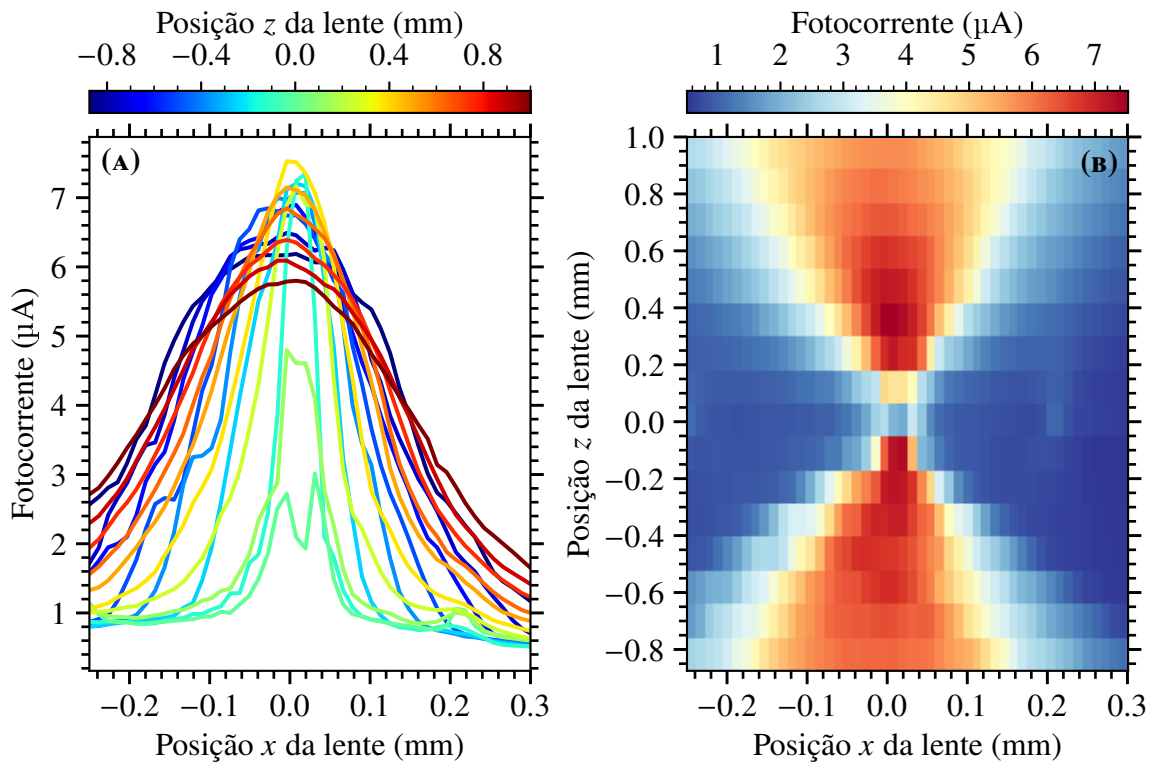
(A)



(B)

**FIGURA 5.7** Fotografias do motor de passo adaptado ao parafuso que ajusta a posição  $x$  da lente de IR no suporte da antena TERA8-1, em uma montagem usada para as varreduras apresentadas na FIGURA 5.8. (A) Uma visão geral da montagem, mostrando o motor de passo conectado a um *driver* que é controlado remotamente através de um Arduino. (B) Detalhe do acoplamento do motor ao parafuso do suporte.

**MAPA QUANTITATIVO COM UM MOTOR DE PASSO** Esses procedimentos não são triviais e, ao menos para o primeiro alinhamento do sistema, ter certeza de que é realmente o *gap* do dipolo que está sendo iluminado acaba se tornando uma preocupação antes de seguir com os procedimentos da TABELA 5.1 para o registro do primeiro pulso de THz. Dessa forma, um motor de passo controlado por um Arduino foi adaptado ao parafuso  $x$  da lente de IR, como mostram as fotografias da FIGURA 5.7. Com isso, o gráfico da FIGURA 5.8A traz algumas varreduras das posições  $x$ , em uma faixa de aproximadamente 0,6 mm em torno do centro da estrutura, monitorando as fotocorrentes de resposta para algumas posições  $z$  da lente, em uma faixa de aproximadamente 2 mm em torno do foco. Cada uma das varreduras foi realizada através de uma rotina automatizada, escrita em Python 3, que controla o motor de passo através de uma comunicação serial com o Arduino e a aquisição de dados por um multímetro de bancada. Nota-se que essas curvas se assemelham ao comportamento previsto pela ilustração da FIGURA 5.4B.



**FIGURA 5.8** Mapeamento da resposta da fotocorrente para posições  $x$  e  $z$  da lente de IR de uma antena TERA8-1. Aqui,  $y$  foi fixada na posição encontrada na varredura da FIGURA 5.6. (A) Varreduras em  $x$  controladas pelo motor de passo (ver FIGURA 5.7) para algumas posições  $z$  ajustadas manualmente. (B) Mapa 2D construído a partir das curvas em (A).

Se dispusermos essas curvas em um mapa 2D, como na FIGURA 5.8B, fica ainda mais fácil de entender o comportamento. Primeiro, podemos observar que o laser se encontra focalizado no substrato quando  $z = 0$ , onde a fotocorrente está próxima do mínimo como previsto, mesmo

em  $x = 0$  que é a posição esperada para o centro do *gap*. A localização do foco também é corroborada ao se aproximar ou afastar a lente, já que um alargamento é verificado simétrico para ambos os casos. O sistema estará otimizado ao maximizarmos a fotocorrente, o que ocorre em regiões próximas de  $(x = 0, z = \pm 0,2)$ mm. Nessas posições, a conclusão de que é realmente o *gap* que está sendo iluminado pode partir de um teste simples. Por exemplo, podemos mover a lente em  $y$  e verificar que a fotocorrente desaparece para posições em que podíamos medi-la anteriormente (comparando com a FIGURA 5.6, por exemplo), afinal de contas o *spot* estará bem menor do que a separação do dipolo fora do *gap*.

Tendo em vista as observações feitas acima, o alinhamento inicial das antenas TERA8-1 pode ser resumido nos procedimentos apresentados na TABELA 5.2, para o caso em que as antenas estejam completamente desalinhadas. Evidentemente que o procedimento será mais simples para otimizações de um sistema já pré-alinhado<sup>15</sup>.

I	É conveniente começar com a lente de IR a uma distância do substrato maior do que a focal, para alguma posição $z$ tal que o <i>spot</i> do laser ilumine toda a estrutura do dipolo. Verifica-se que se esteja medindo alguma fotocorrente;
II	Aproxima-se a lente até que a fotocorrente desapareça. Nesse caso, ajustam-se $x$ e $y$ da lente até encontrar algum pico de fotocorrente;
III	Maximiza-se esse pico de fotocorrente com ajustes finos de $x$ , $y$ e $z$ . Isso deve reduzir o <i>spot</i> para um diâmetro comparável à largura do dipolo;
IV	Fazem-se varreduras em $x$ . Se 7 picos de fotocorrente não forem distinguíveis, busca-se corrigir $y$ até que novas varreduras em $x$ retornem todos os picos;
V	Centraliza-se $x$ no pico central. Uma varredura em $y$ deve retornar 6 picos e um platô de fotocorrente. Busca-se no centro desse platô alguma posição $y$ em que a fotocorrente diminua um pouco;
VI	Nessa região, aproxima-se a lente com ajustes em $z$ até que a fotocorrente seja a mínima possível. O <i>gap</i> deverá ser encontrado através de ajustes finos de $x$ e $y$ que maximizem a fotocorrente. Nessa posição, ajusta-se $z$ para a maximização final da fotocorrente. Com isso, o <i>spot</i> deverá estar com um diâmetro comparável à largura do <i>gap</i> .

**TABELA 5.2** Procedimento geral para o encontrar o *gap* das antenas TERA8-1, supondo que ele esteja orientado com o eixo  $x$  da lente de IR.

<sup>15</sup>Por exemplo, uma antena previamente alinhada em um dado arranjo óptico não precisará ser alinhada do zero caso precisemos movê-la para uma configuração diferente. Bastam apenas algumas otimizações.

### 5.2.2 PRIMEIRAS VARREDURAS DO PULSO DE THz

Tendo feito o pré-alinhamento<sup>16</sup> de ambas as antenas TERA8-1 que foram instaladas frente-a-frente na **CONFIGURAÇÃO 1**, a montagem deve estar pronta para medir o primeiro sinal de THz, mesmo que ainda não otimizado. Para isso precisamos de uma rotina automatizada, que controle o deslocamento da linha de atraso e a aquisição de dados pelo amplificador *lock-in* (LIA), remotamente pelo computador. Detalhes sobre o programa escrito em Python 3 para o controle dos experimentos de THz-TDS nesse trabalho podem ser consultados no **APÊNDICE A**.

Uma primeira varredura completa da linha de atraso é interessante, uma vez que ainda não se sabe com exatidão em que posição começa o sinal. Não obstante, essa pode ser uma varredura mais rápida, já que nesse primeiro momento ainda não estamos preocupados com a qualidade do sinal, senão que precisamos apenas identificar se ele existe e onde podemos encontrá-lo.

O gráfico da **FIGURA 5.9A** traz o resultado da primeira medida de um pulso de THz com a **CONFIGURAÇÃO 1**. Para essa varredura, foi escolhida uma velocidade de 0,1 mm/s para o deslocamento da linha de atraso, o que significa um escaneamento de uma janela de 0,67 ps do traço temporal do pulso a cada segundo<sup>17</sup>. Essa velocidade não é grande a ponto de se escanear o sinal rápido demais, mas também não é baixa a ponto de a medida se tornar desnecessariamente longa. Ainda assim, a varredura dos 100 mm da linha de atraso deve demorar  $1000 \text{ s} \approx 16 \text{ min}$ .

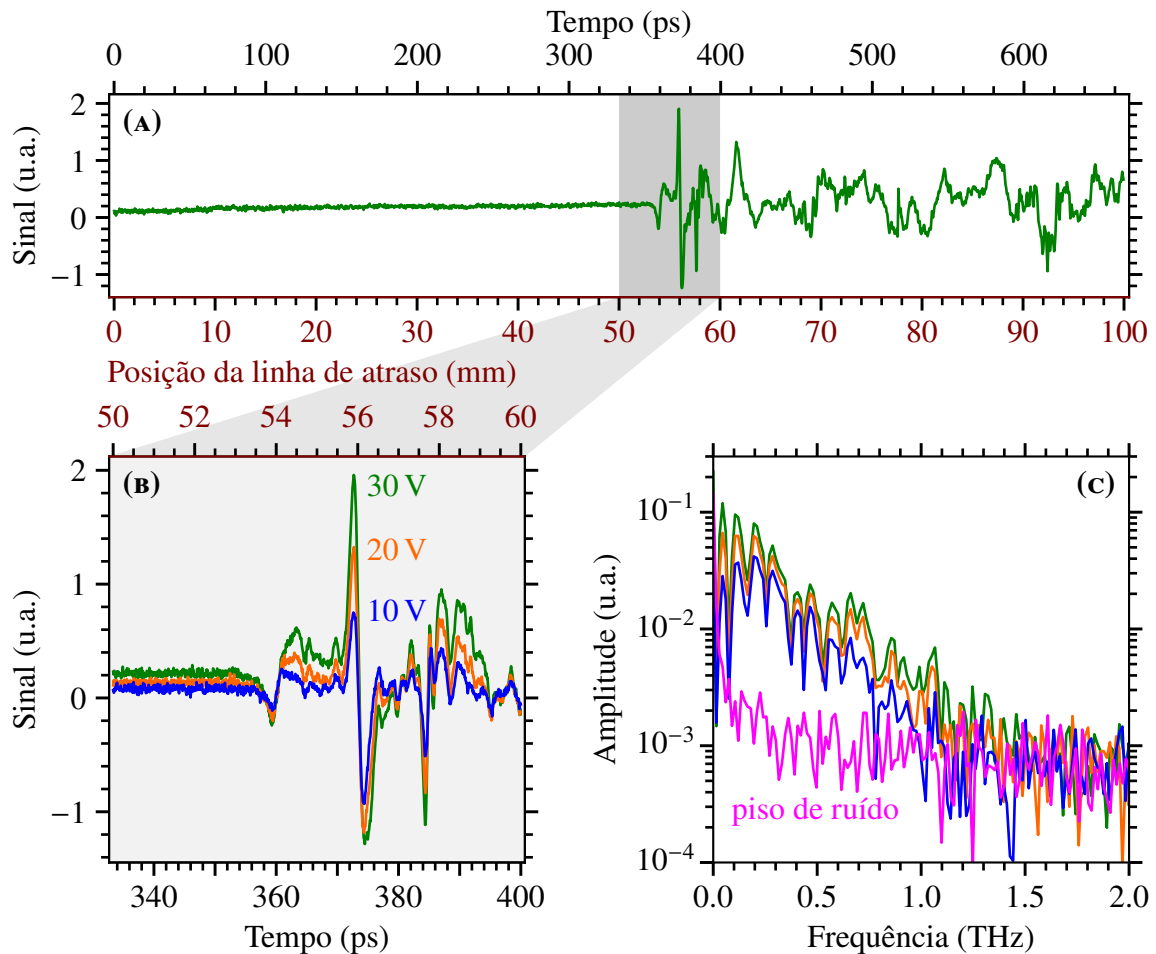
A rotina do experimento foi programada para coletar continuamente um ponto a cada 100 ms da varredura, o que corresponde a uma medida a cada 0,067 ps do perfil temporal do pulso, aproximadamente. O tempo de integração do sinal pelo LIA foi escolhido como 1 s, o que para essa velocidade de varredura pode acabar suavizando as variações mais rápidas do pulso [9], já que cada ponto medido deve corresponder à média da última janela de 0,67 ps. Entretanto, de acordo com o que foi discutido mais acima, estamos inicialmente interessados apenas em diferenciar o sinal e o ruído, o que pode ser efetivamente realizado dessa forma.

Para essa varredura, uma tensão de *bias* de 30 V foi aplicada na antena emissora (PCA1) que era bombeada pelo laser com 10 mW de potência, modulado pelo *chopper* a uma frequência de 497 Hz. A potência do laser de leitura na detectora (PCA2) foi a mesma, *i.e.* 10 mW. Observando o gráfico da **FIGURA 5.9A**, vemos que apesar de a medida ser bastante ruidosa, há uma

<sup>16</sup>Isto é, foram encontradas as posições  $x$ ,  $y$  e  $z$  das lentes de IR que “focalizam” o feixe do laser no *gap* de cada uma das PCAs.

<sup>17</sup>Ver equação 3.25.

clara transição entre uma região onde não há sinal para outra onde ele aparece, aproximadamente pela metade do deslocamento total da linha de atraso, como planejado.



**FIGURA 5.9** Primeiras varreduras de pulsos de THz com a **CONFIGURAÇÃO 1**. (A) Varredura completa dos 100 mm da linha de atraso para  $V_{\text{bias}} = 30$  V. (B) Varreduras para três  $V_{\text{bias}}$  diferentes em uma janela temporal restrita a poucas dezenas de ps em torno do início do pulso de THz. (c) Amplitude da FFT das curvas em (A) e do piso de ruído do sinal.

Para checar que se trata realmente da resposta da detecção de um pulso de THz, alguns testes podem ser realizados. Por exemplo, fixando a posição da linha de atraso que maximiza o sinal, pode-se bloquear o caminho do THz com um anteparo metálico e verificar que o sinal desaparece, por ser impedido de chegar ao detector. De outra forma, pode-se alterar a tensão de *bias* e verificar que o sinal medido varia proporcionalmente, como mostram as medidas apresentadas na **FIGURA 5.9B**. Nesse gráfico são apresentadas curvas correspondentes a três novas varreduras restritas a uma faixa de 50 mm a 60 mm da linha de atraso, ou seja, em um recorte das primeiras poucas dezenas de ps do pulso de THz. Cada uma dessas medidas é referente a um valor de  $V_{\text{bias}}$  dentre 30 V, 20 V ou 10 V. As potências de ambos os feixes IR de bombeio e de leitura foram mantidas em 10 mW. A frequência do *chopper* (497 Hz) e o tempo

de integração (1 s) também não foram alterados. Por outro lado, o escaneamento foi realizado mais lentamente, a uma velocidade de 0,025 mm/s que corresponde a uma porção de 0,17 ps do perfil temporal do pulso a cada segundo, aproximadamente.

Usando um algoritmo de FFT<sup>18</sup> para calcular as transformadas discretas de Fourier das curvas apresentadas na FIGURA 5.9B, as amplitudes espectrais do THz puderam ser obtidas como plotadas no gráfico da FIGURA 5.9C. Observa-se que o sinal medido com essa CONFIGURAÇÃO 1 é de fato muito ruidoso, embora seja possível distingui-lo do piso de ruído<sup>19</sup> em uma faixa das baixas frequências até aproximadamente 1 THz, sendo esse um outro indicativo de que os traços temporais detectados correspondem a pulsos de THz.

**OPTIMIZAÇÕES** De fato, algumas otimizações ainda podem ser realizadas, como ajustes finos das lentes de IR e Si para ambas emissão e detecção mais eficientes. Ademais, a influência do ruído pode ser reduzida ao se utilizar uma modulação com uma frequência maior [9]. Desse ponto em diante, todas as medidas apresentadas nesse trabalho foram realizadas com uma modulação de 997 Hz próxima à frequência máxima de 1 kHz permitida pelo *chopper* utilizado. Entretanto, como o THz é radiado pela TERA8-1 com uma divergência muito grande, a maior otimização só poderá ser alcançada ao coletarmos uma porção maior do feixe.

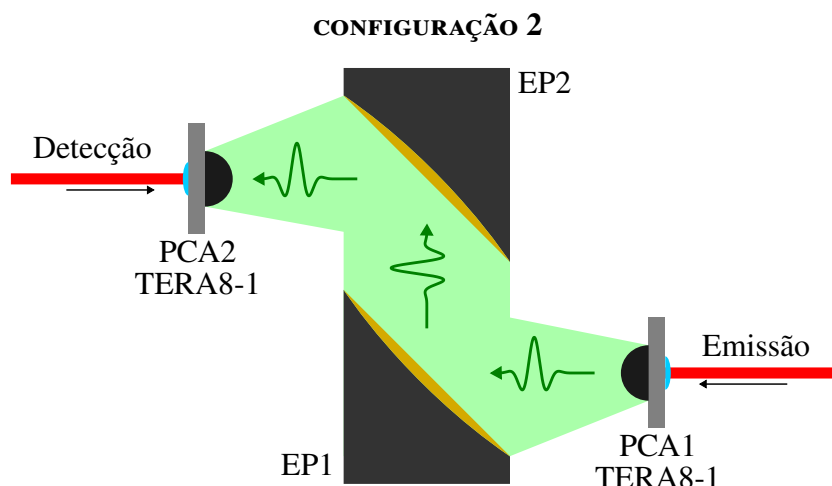
## 5.3 LIDANDO COM A DIVERGÊNCIA DAS ANTENAS TERA8-1

### 5.3.1 COLIMANDO E FOCALIZANDO COM ESPELHOS PARABÓLICOS

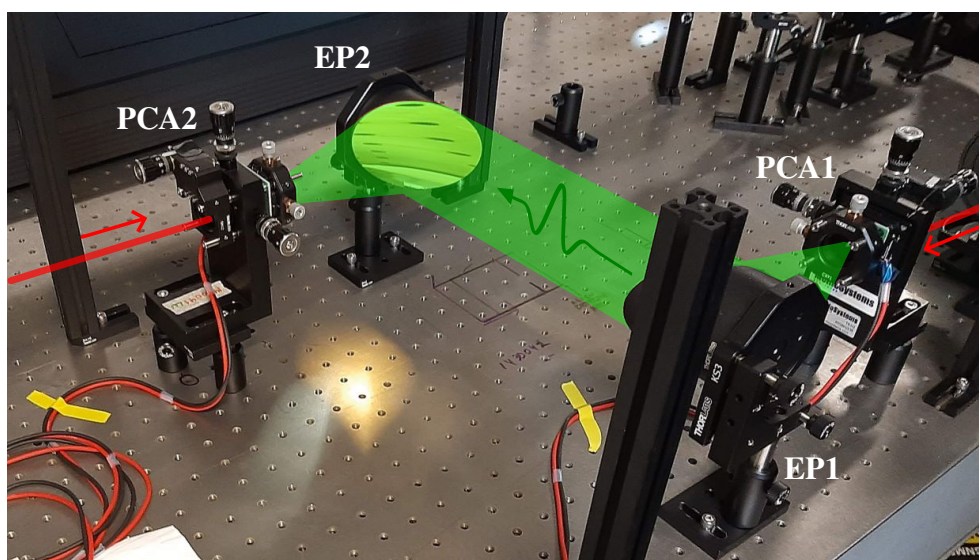
De acordo com o que foi apresentado na seção §4.6.1, existem primariamente duas formas de se colimar/focalizar feixes de THz. A primeira delas será explorada nesta seção através de uma configuração óptica para o caminho do THz esquematizada na FIGURA 5.10. Assim como para a CONFIGURAÇÃO 1, a emissão e a detecção dos pulsos de THz continuam a cargo das antenas TERA8-1, mas agora um primeiro espelho parabólico (EP1) deve ser utilizado para colimar o feixe que diverge da PCA1, enquanto que um segundo (EP2) pode ser usado para concentrá-lo na detecção pela PCA2. Uma fotografia dessa CONFIGURAÇÃO 2 pode ser vista na FIGURA 5.11.

<sup>18</sup>Nesse trabalho, utilizou-se o algoritmo fornecido pela biblioteca científica SciPy para Python 3 [149].

<sup>19</sup>Uma medida do ruído de fundo ao se realizar a mesma varredura, mas com o feixe de THz bloqueado por um anteparo metálico. A FFT é calculada da mesma forma.



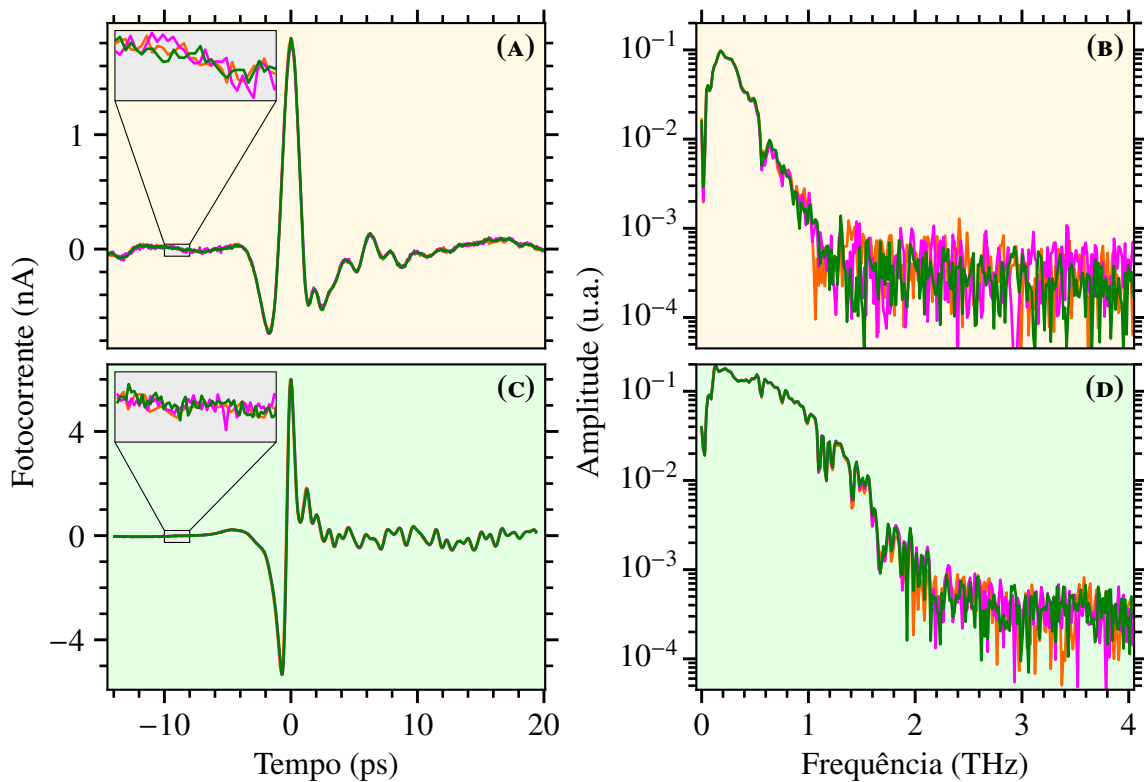
**FIGURA 5.10** Colimando e focalizando pulsos de THz emitidos e detectados por antenas TERA8-1 usando espelhos parabólicos. Nesse esquema, PCA1 é a antena emissora, PCA2 é a antena detectora e EPs são os espelhos parabólicos. A área sombreada sugere a distribuição espacial do feixe.



**FIGURA 5.11** Fotografia da montagem óptica baseada no esquema da **CONFIGURAÇÃO 2**, com indicações dos caminhos ópticos do laser e do THz inseridas digitalmente.

Os espelhos parabólicos utilizados possuem um diâmetro de 76,2 mm (3") e uma distância focal de 152,4 mm (6"). Dada a ampla divergência do THz radiado pela TERA8-1 – de  $14,5^\circ$ , segundo a fabricante – podemos estimar que se EP1 estiver a uma distância focal (152,4 mm) do foco virtual da lente de Si, ele será iluminado pelo feixe de THz com uma largura comparável a seu diâmetro ( $2 \times 152,4 \text{ mm} \times \tan 14,5^\circ \approx 79 \text{ mm}$ ). Assim, considerando as dificuldades de alinhamento inerentes da óptica reflexiva para o THz mencionadas na seção §4.6.1, é muito provável que alguma porção do feixe ainda seja perdida. Apesar disso, varreduras com a **CONFIGURAÇÃO 2**, apresentadas na **FIGURA 5.12**, retratam pulsos melhores do que os mostrados

na FIGURA 5.9 para a CONFIGURAÇÃO 1, o que fica evidente mesmo em uma primeira observação mais superficial e qualitativa, sobretudo acerca da banda espectral de cada sinal.



**FIGURA 5.12** Varreduras de pulsos de THz com a CONFIGURAÇÃO 2. (A) Traços temporais do sinal para 3 varreduras antes da otimização. (B) Amplitudes espectrais da FFT das curvas em (A). (C) Traços temporais do sinal para 3 varreduras depois da otimização. (D) Amplitudes espectrais da FFT das curvas em (c). As ampliações em (A) e (C) mostram em detalhe o ruído no domínio do tempo.

Para uma análise mais detalhada, antes de mais nada, é importante estabelecer as condições experimentais com as quais foram realizadas as varreduras contidas na FIGURA 5.12. Todos os traços temporais foram recuperados através de escaneamentos da linha de atraso a uma velocidade de 0,1 mm/s – ou equivalentemente 0,67 ps/s em termos da duração do pulso. Essa é a mesma velocidade utilizada na varredura da FIGURA 5.9A, lá não exatamente adequada para um tempo de integração de 1 s. Por outro lado, aqui a qualidade do sinal permitiu uma integração mais curta<sup>20</sup> de 30 ms, que é compatível com essa velocidade já que cada média será feita sobre uma janela de  $0,67 \times 0,03 \text{ ps} \approx 0,02 \text{ ps}$ , bem menor do que as variações mais rápidas do pulso. A taxa de coleta de dados foi mantida a mesma, isto é 10 pontos/s. Para ambos os feixes de bombeio e leitura, a potência foi fixada em 10 mW. Já a tensão de *bias* foi ajustada em 30 V.

<sup>20</sup>Os ruídos são pequenos mesmo para médias em janelas mais curtas. O que não significa que o tempo de integração utilizado esteja otimizado, mas sobretudo para uma comparação com as varreduras da CONFIGURAÇÃO 1, ele já será satisfatório.



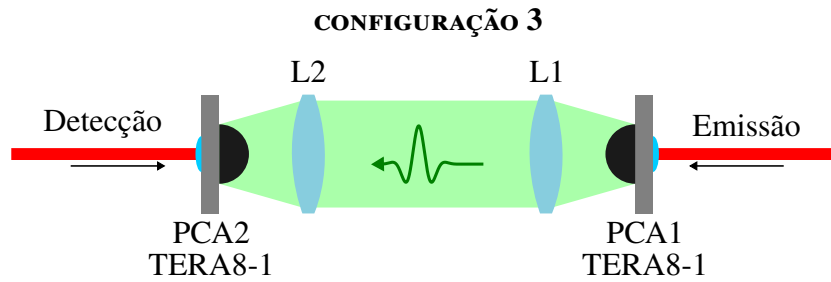
O gráfico da **FIGURA 5.12A** apresenta os traços temporais de 3 varreduras preliminares que, quando observados à distância, são razoavelmente coincidentes. A ampliação em destaque detalha o ruído no domínio do tempo que distingue as curvas. O valor do pico máximo da fotocorrente foi registrado em torno de 1,8 nA, enquanto que no mínimo esse valor é de aproximadamente  $-0,7$  nA, correspondendo a uma amplitude pico-a-pico próxima de 2,5 nA. No domínio da frequência, o gráfico da **FIGURA 5.12B** traz os resultados da FFT para as amplitudes espectrais do sinal de cada uma dessas varreduras. Usando a cauda dessas curvas como uma estimativa para o piso de ruído de todo o espectro, a banda útil deve se resumir a uma faixa das baixas frequências até próximo de 1 THz.

Nesse ponto, diversas tentativas de se alargar essa banda útil foram realizadas através de otimizações no alinhamento óptico do sistema ou da própria cavidade do oscilador laser MIRA 900-F. Nenhuma delas foi efetiva nessa tarefa, entretanto. Por outro lado, um problema constatado com recorrência eram os grandes ruídos de fundo que, embora aparentemente filtrados pelo LIA, limitavam a sensibilidade da detecção a escalas entre 10 a 100 vezes maiores do que o máximo do sinal medido. Uma hipótese levantada foi a de que cabos ou contatos ruins soldados na placa da antena detectora estariam influenciando negativamente na detecção de sinais em nA.

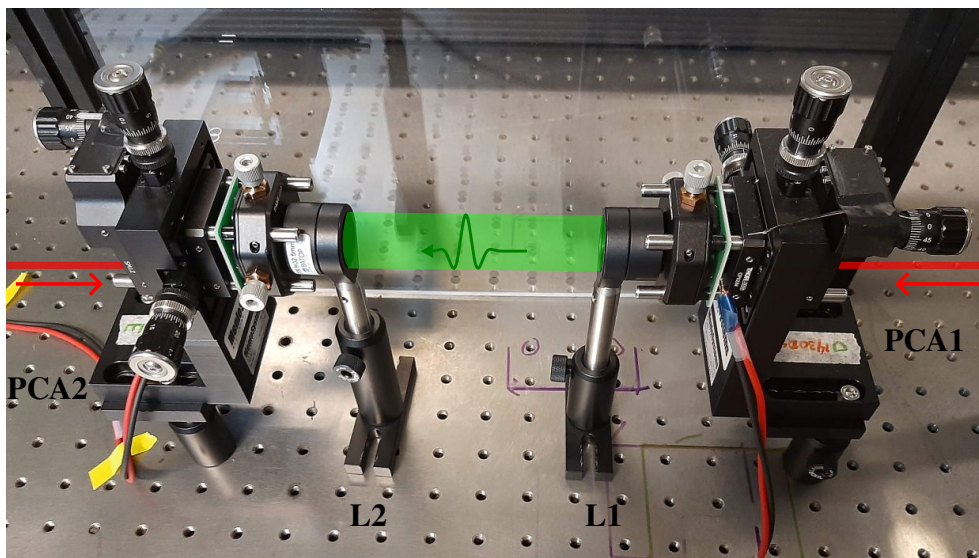
Um teste que se mostrou eficiente foi o de se trocar as antenas, invertendo as posições das PCA1 e PCA2. Com isso, novas varreduras retornaram traços temporais como os 3 apresentados na **FIGURA 5.12C**. Nesse gráfico, à distância, as curvas parecem ainda mais coincidentes do que no caso acima. Além disso, observa-se uma evidente melhora na amplitude do sinal medido, agora em torno de 11,5 nA pico-a-pico, quase 5 vezes maior do que no gráfico da **FIGURA 5.12A**. Adicionalmente, a banda útil pode ser extraída do espectro na **FIGURA 5.12D** com o dobro da largura obtida anteriormente.

### 5.3.2 COLIMANDO E FOCALIZANDO COM LENTES DE TPX

Alternativamente ao uso de espelhos parabólicos, o feixe divergente radiado pela TERA8-1 pode ser colimado e focalizado através do uso de lentes de TPX, como visto em §4.6.1. Nesse caso, podemos considerar uma configuração como a esquematizada na ilustração da **FIGURA 5.13**, onde uma primeira lente (L1) de foco curto é alinhada próxima à saída da PCA1 e o feixe por ela colimado incide a segunda (L2) que o focalizará na PCA2. A fotografia de uma montagem experimental de acordo com essa **CONFIGURAÇÃO 3** pode ser visualizada na **FIGURA 5.14**.



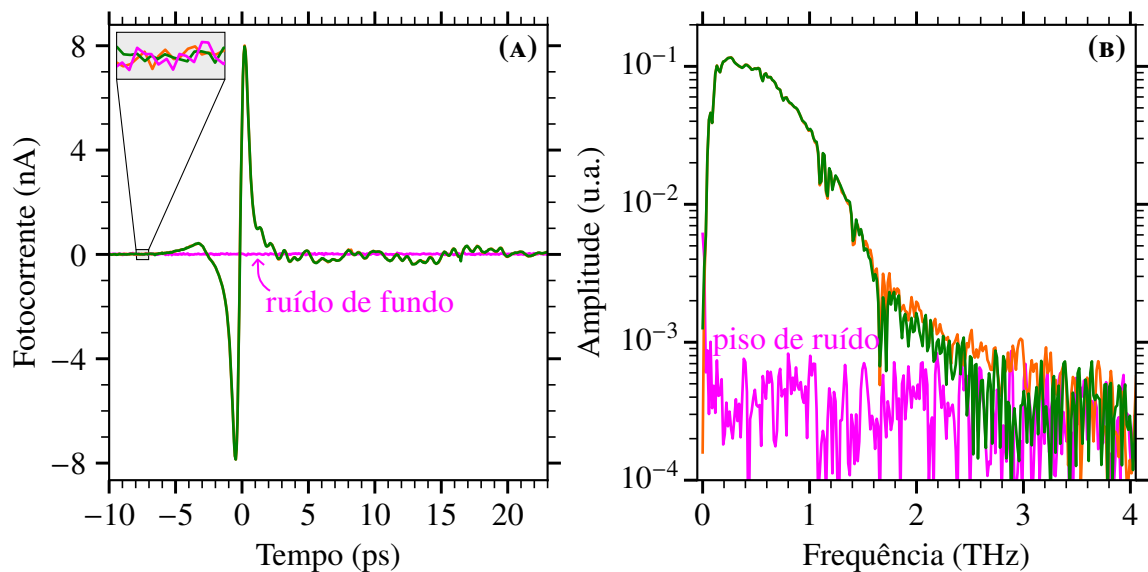
**FIGURA 5.13** Colimando e focalizando pulsos de THz emitidos e detectados por antenas TERA8-1 usando lentes de TPX. Nesse esquema, PCA1 é a antena emissora, PCA2 é a antena detectora e Ls são as lentes. A área sombreada sugere a distribuição espacial do feixe.



**FIGURA 5.14** Fotografia da montagem óptica baseada no esquema da **CONFIGURAÇÃO 3**, com indicações dos caminhos ópticos do laser e do THz inseridas digitalmente.

Para essa montagem, as lentes de TPX utilizadas possuem uma distância focal de 32,5 mm e um diâmetro de 25,4 mm (1"). Com isso, supondo que L1 esteja a uma distância focal do foco virtual da PCA1, podemos estimar que ela será iluminada pelo feixe de THz com uma largura menor do que o seu diâmetro ( $2 \times 32,5 \text{ mm} \times \tan 14,5^\circ \approx 17 \text{ mm}$ ). Assim, essas lentes devem coletar uma porção maior do feixe do que os espelhos parabólicos (ver §5.3.1).

A **FIGURA 5.15** apresenta o resultado de varreduras realizadas sob as mesmas condições experimentais estabelecidas na seção §5.3.1. No gráfico da **FIGURA 5.15A** estão plotados os traços temporais de duas medidas subsequentes que retornaram medidas altamente coincidentes e indistinguíveis à distância, além de uma varredura com o THz bloqueado por um anteparo metálico, essa última fornecendo uma visualização do nível do ruído de fundo. As amplitudes espectrais de cada uma dessas curvas estão apresentadas no gráfico da **FIGURA 5.15B**.



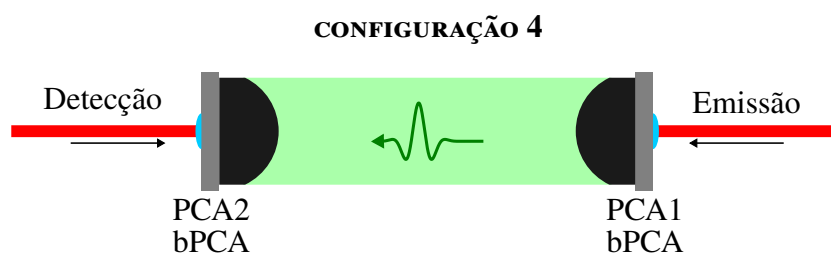
**FIGURA 5.15** Varreduras de pulsos de THz com a **CONFIGURAÇÃO 3**. (A) Traços temporais do sinal para 2 varreduras subsequentes, além de uma medida do nível do ruído de fundo com o THz bloqueado por um anteparo metálico. (B) Amplitudes espectrais da FFT das curvas em (A).

De modo geral, os traços temporais apresentados nas figuras 5.12c e 5.15A são bastante semelhantes. Por outro lado, os resultados para a presente **CONFIGURAÇÃO 3** se mostram mais eficientes em termos da amplitude, obtida aqui como 16 nA pico-a-pico, aproximadamente. Outra característica que pode ser observada são as oscilações que ocorrem após o máximo do sinal, menores para essa configuração do que para a **CONFIGURAÇÃO 2**. Entretanto, elas não podem ser confundidas com o ruído. Como será visto na seção §5.6, os pulsos de THz interagem com o vapor d'água ao se propagar pelo ar atmosférico [150], já que a água absorve e reemite algumas frequências características na banda do THz [20]. As oscilações observadas são, portanto, menores para a **CONFIGURAÇÃO 3** apenas porque a distância percorrida pelo THz é menor, como pode ser observado comparando as fotografias das figuras 5.11 e 5.14. O efeito do vapor d'água pode ser observado também nos gráficos das amplitudes espectrais apresentados nas figuras 5.12D e 5.15B, onde ele aparece na forma de linhas de absorção dentro da banda útil, as quais são similares para ambas as configurações.

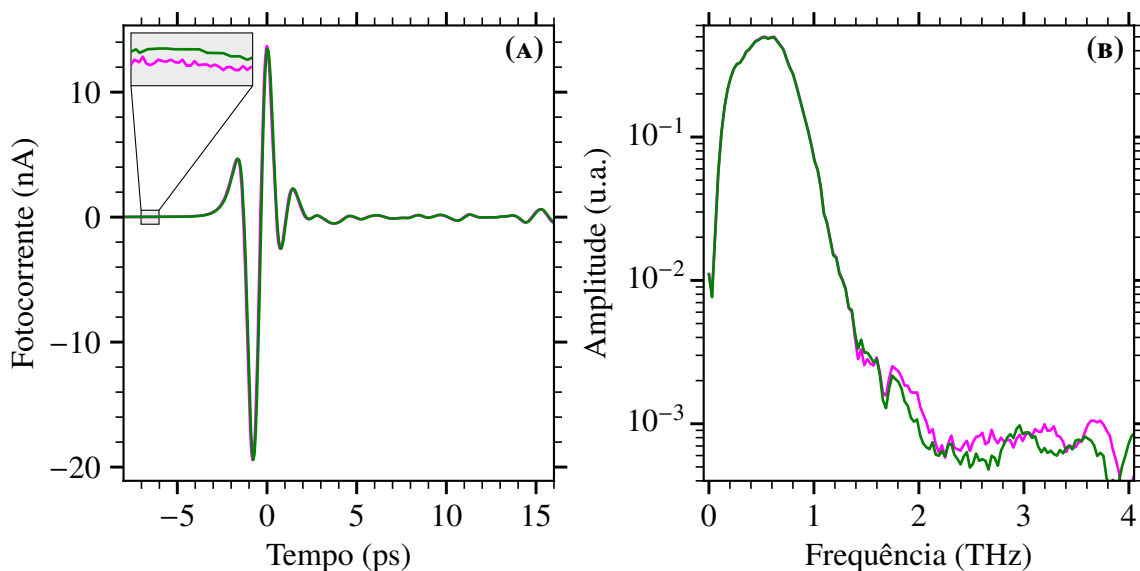
## 5.4 INTRODUZINDO AS ANTENAS BPCA

Com a aquisição das antenas bPCA, introduzidas na seção §4.2.2, outras configurações de emissão e detecção de pulsos de THz puderam ser exploradas. Um destaque importante

que deve ser feito aqui é o fato de as bPCA possuírem uma tecnologia mais recente<sup>21</sup>, em uma construção mais compacta que se traduz em facilidades de instalação e alinhamento maiores, quando comparadas às TERA8-1, como discutido também no **CAPÍTULO 4**. Os passos para encontrar o *gap* do dipolo são mais simples do que aqueles descritos na seção §5.2.1, primeiro porque a lente de IR já vem alinhada de fábrica, além de a estrutura *bow-tie* do dipolo também resultar em apenas um pico de fotocorrente a ser otimizado. Deve-se notar, entretanto que um desenho de dipolo diferente não significa necessariamente uma antena mais eficiente por si só, mas as diferentes características de emissão e detecção devem ser ponderadas.



**FIGURA 5.16** Emitindo e detectando pulsos de THz por antenas bPCA. Nesse esquema, PCA1 é a antena emissora e PCA2 é a antena detectora. A área sombreada sugere a distribuição espacial do feixe.



**FIGURA 5.17** Varreduras de pulsos de THz com a **CONFIGURAÇÃO 4**. (A) Traços temporais do sinal para 2 varreduras subsequentes. (B) Amplitudes espectrais da FFT das curvas em (A).

A configuração mais simples de se testar ambas emissão e detecção pelas bPCA é apresentada no esquema da **FIGURA 5.16**, e se resume basicamente a uma montagem como a apresentada na fotografia da **FIGURA 4.8**. Isto é, as antenas foram dispostas frente-a-frente bastante próximas

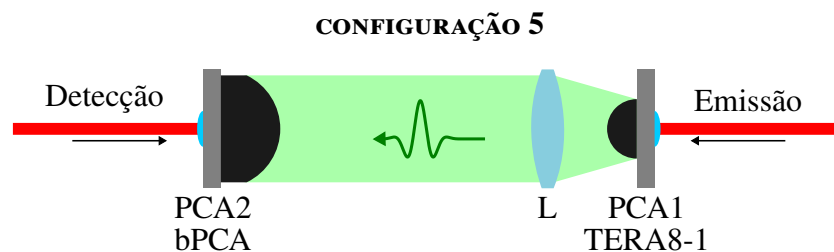
<sup>21</sup>Pesquisas entre catálogos de produtos mostram uma tendência recente de mercado voltada para dispositivos compactos como as bPCA em detrimento de dispositivos com mais ajustes como as TERA8-1.

entre si ( $< 10$  cm). Além disso, como o THz já é colimado pela lente elíptica colimadora de Si, espelhos parabólicos ou lentes de TPX adicionais não são necessários para uma coleta satisfatória do feixe.

Sob condições experimentais similares às medidas apresentadas nas seções §5.3.1 e §5.3.2, mas respeitando as especificações máximas (TABELA 4.3) e aplicando agora  $V_{\text{bias}} = 20$  V, os perfis temporais de duas varreduras subsequentes e suas respectivas amplitudes espectrais são apresentados nos gráficos da FIGURA 5.17. Podemos observar que, com essa CONFIGURAÇÃO 4, a amplitude de fotocorrente no domínio do tempo é bastante alta, chegando a 33 nA de pico-a-pico, o que não significa necessariamente que a potência do pulso de THz seja maior aqui do que para as configurações anteriores, uma vez que elas não podem ser comparadas por conta dos detectores diferentes. Por fim, o gráfico da FIGURA 5.17B aponta para uma largura de banda menor com essa configuração, limitada às baixas frequências até por volta de 1,5 THz, ponto onde as curvas começam a perder coerência entre si.

#### 5.4.1 EMITINDO COM A ANTENA TERA8-1

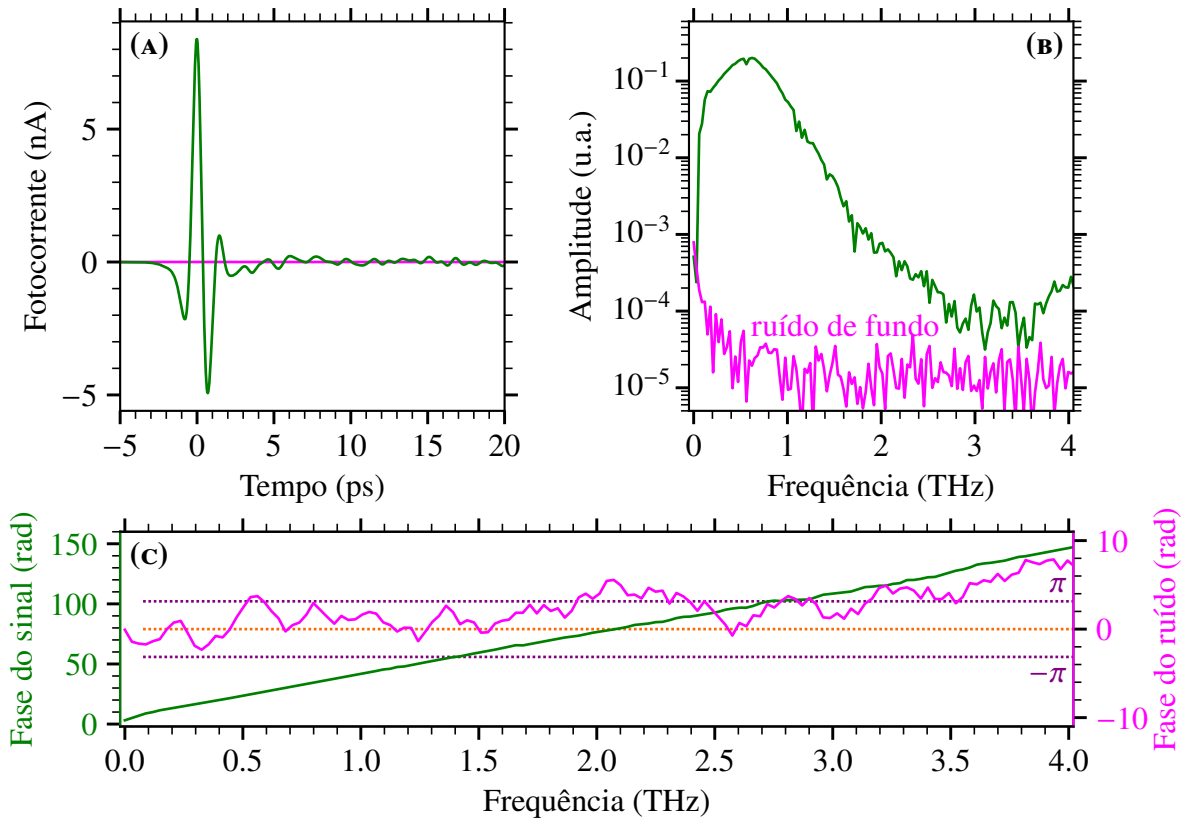
Uma comparação melhor com as configurações anteriores pode ser obtida através de uma montagem mista. No esquema da FIGURA 5.18 é apresentada uma configuração em que uma TERA8-1 é utilizada para a emissão (PCA1) e uma bPCA é usada para a detecção (PCA2) de THz. Nesse caso, uma lente de TPX (L) é usada para colimar o feixe, como na CONFIGURAÇÃO 3.



**FIGURA 5.18** Emitindo e detectando pulsos de THz em uma configuração mista de antenas. Nesse esquema, PCA1 é a antena TERA8-1 emissora, PCA2 é a antena bPCA detectora e L é uma lente de TPX. A área sombreada sugere a distribuição espacial do feixe.

Sob as mesmas condições experimentais utilizadas para as últimas configurações, a FIGURA 5.19 traz os resultados de uma varredura temporal de um pulso de THz, através de uma montagem com a CONFIGURAÇÃO 5, além de uma varredura do ruído, realizada mais uma vez ao se bloquear o caminho com um anteparo metálico. A diferença mais significativa que pode ser

observada em comparação ao comportamento apresentado nos gráficos da FIGURA 5.15, para a CONFIGURAÇÃO 3, diz respeito ao nível do ruído de fundo nas amplitudes espectrais. O gráfico da FIGURA 5.19B parece sugerir uma banda útil que se estende acima dos 2 THz.

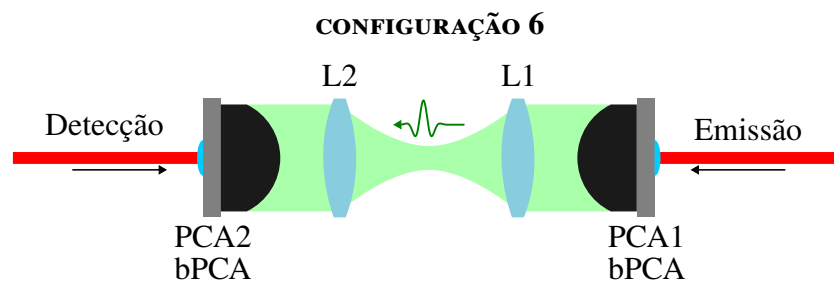


**FIGURA 5.19** Varredura de um pulso de THz com a CONFIGURAÇÃO 3. (A) Traços temporais do sinal de uma varredura, além de uma medida do nível do ruído de fundo com o THz bloqueado por um anteparo metálico. (B, c) Amplitudes e fases espectrais da FFT das curvas em (A).

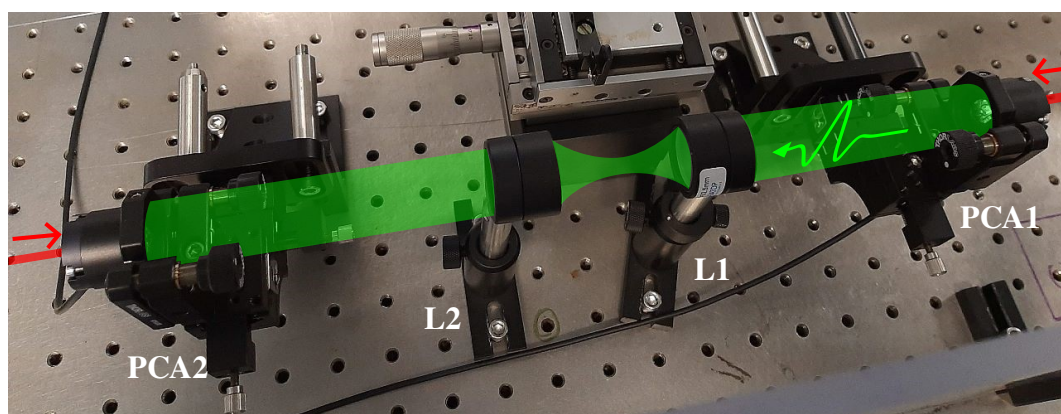
Não obstante, essa observação deve ser analisada com cautela. Primeiro que, como essas medidas do ruído de fundo são realizadas sem a iluminação do detector pelo THz, elas devem dizer respeito apenas a ruídos intrínsecos da antena detectora, não contabilizando fontes de ruído provenientes dos pulsos de laser que acionam as medidas, as quais podem ser significativas. Segundo que a amplitude do ruído não fornece toda a informação. Por exemplo, a média da fase do ruído começa a se distanciar de 0, como mostra o gráfico da FIGURA 5.19C, o que pode contribuir com o erro de fase e limitar a banda. Além disso, como o erro de fase é causado por incertezas temporais [9], ele também deve contar com possíveis flutuações na linha de atraso, assim como correntes de ar e vibrações da mesa óptica. De qualquer forma, a banda útil poderá ser melhor delimitada através do resultado de medidas de transmissão em amostras, a partir do CAPÍTULO 6.

## 5.5 FOCALIZANDO O THZ PARA MEDIDAS EM AMOSTRAS

Até aqui, todas as configurações que foram apresentadas tratam de feixes de THz que são colimados com diâmetros desde aproximadamente 2 cm – como no caso das configurações 3, 4 e 5 – até em torno de 8 cm – como na CONFIGURAÇÃO 3 que utiliza espelhos parabólicos. Em contrapartida, muitos dos sistemas que se pode desejar serem estudados com a THz-TDS estão na forma de amostras menores do que esses diâmetros, ou necessitam de um feixe incidente que concentre a potência em uma área menor. Dessa forma, uma parte importante da óptica para o THz deve envolver focalizar o feixe em uma cintura da ordem de alguns poucos milímetros e posteriormente colimá-lo para a detecção. De acordo com a instrumentação disponível para esse trabalho, a configuração mais simples a permitir um *spot* menor do que 3 mm pode ser esquematizada como na FIGURA 5.20.



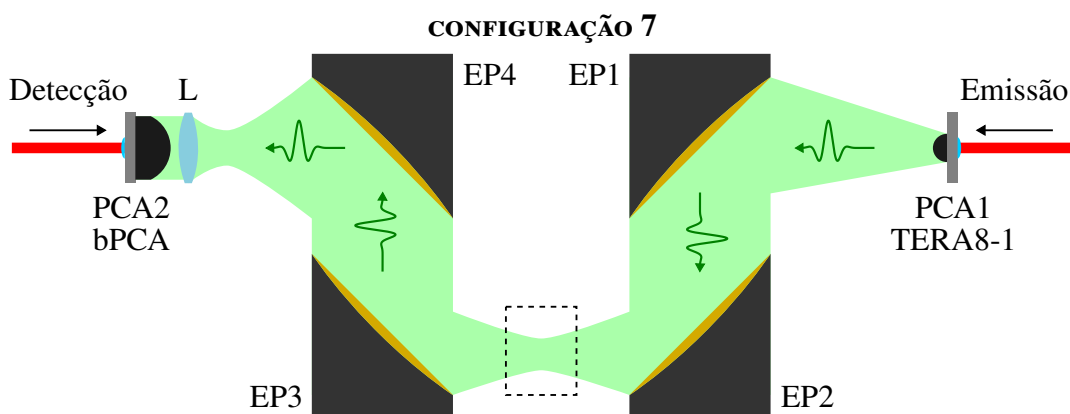
**FIGURA 5.20** Emitindo e detectando pulsos de THz por antenas bPCA, focalizados e colimados por lentes de TPX. Nesse esquema, PCA1 é a antena emissora, PCA2 é a antena detectora e Ls são as lentes. A área sombreada sugere a distribuição espacial do feixe. Essa é a configuração mais simples a permitir medidas de THz-TDS em amostras com dimensões da ordem de alguns poucos milímetros.



**FIGURA 5.21** Fotografia da montagem óptica baseada no esquema da CONFIGURAÇÃO 6, com indicações dos caminhos ópticos do laser e do THz inseridas digitalmente.

Como o THz emitido já sai colimado da antena bPCA (PCA1), basta um par das lentes de TPX (L1 e L2) de foco curto para focalizar e posteriormente re-colimar o feixe em direção à bPCA detectora (PCA2). Uma montagem experimental baseada nessa CONFIGURAÇÃO 6 pode ser visualizada na FIGURA 5.21. Essa configuração será explorada melhor no estudo de alguns sistemas ao longo do CAPÍTULO 6. Apesar de a compacidade ser uma vantagem dessa montagem, ela só pode ser utilizada para medidas à temperatura ambiente, uma vez que o foco de 32,5 mm das lentes de TPX dispõe um espaço insuficiente para a instalação do criostato entre elas.

Para medidas em amostras sujeitas a baixas temperaturas, utilizando o criostato introduzido na seção §4.7, uma montagem como a apresentada no esquema da FIGURA 5.22 será mais adequada. Nessa ilustração, a antena emissora (PCA1) é uma TERA8-1, mas poderia ser substituída por um sistema bPCA + lente de TPX. O feixe divergente é então colimado por um espelho parabólico EP1 e posteriormente focalizado por EP2. É nesse foco que pode ser posicionada uma amostra mesmo que dentro do criostato. Na sequência, o feixe é colimado novamente por EP3 e reduzido pelo telescópio EP4 + L para ser coletado colimado pela bPCA detectora (PCA2). Essa CONFIGURAÇÃO 7 será explorada em algumas medidas no CAPÍTULO 6 e sobretudo no CAPÍTULO 7. Por outro lado, deve-se notar que por ser uma montagem maior, envolvendo quatro espelhos parabólicos e uma ou duas lentes de TPX, ela é também muito mais complicada de se alinhar propriamente, pelos mesmos argumentos trabalhados nas seções §4.6.1 e §5.3.1.



**FIGURA 5.22** Emitindo e detectando pulsos de THz em uma configuração mista de antenas, focalizados e colimados por lentes de TPX e espelhos parabólicos. Nesse esquema, PCA1 é a antena TERA8-1 emissora, PCA2 é a antena bPCA detectora, EPs são espelhos parabólicos e L é uma lente de TPX. A área sombreada sugere a distribuição espacial do feixe. Essa é uma configuração que permite medidas de THz-TDS em amostras com dimensões da ordem de alguns poucos milímetros instaladas dentro do criostato apresentado na seção §4.7, o qual pode ser inserido na região tracejada.

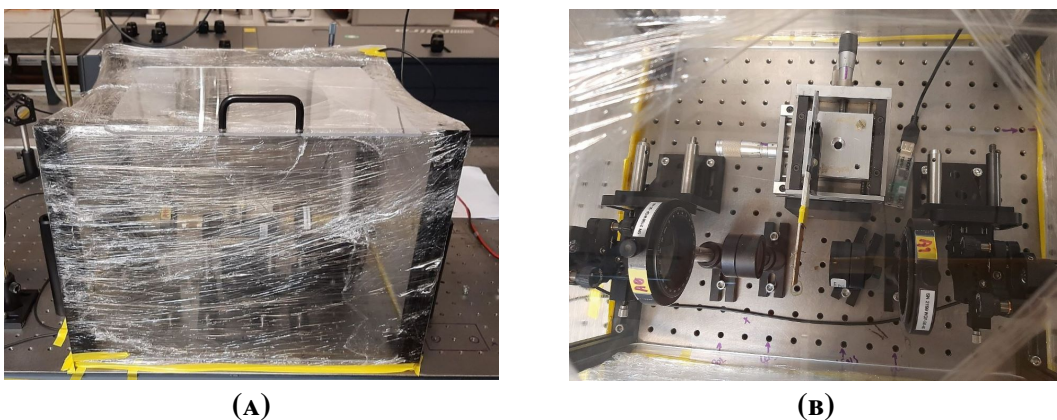


## 5.6 LIDANDO COM AS ABSORÇÕES PELO AR ATMOSFÉRICO

Como já discutido brevemente na seção §5.3.2, a radiação na banda do THz é tanto absorvida quanto reemitida por água, inclusive pela umidade presente no ar atmosférico. Esse efeito aparece nas varreduras que realizamos como oscilações nos traços temporais do pulso ou como linhas características de absorção na banda espectral, como pôde ser observado para todas as configurações acima. De fato, mesmo quando o feixe de THz percorre distâncias pequenas, como no caso das CONFIGURAÇÃO 4, os efeitos da umidade não podem ser negligenciados.

A principal forma de se atenuar esses efeitos consiste em se isolar o sistema – mais especificamente a óptica do THz – em uma caixa que permita a secagem do espaço interno através do expurgo do ar atmosférico por um fluxo de nitrogênio gás, por exemplo. Utilizando esse método, medidas de THz-TDS puderam ser realizadas com umidades relativas  $RH < 5\%$ .

As fotografias da FIGURA 5.23 mostram uma caixa que foi montada para secar um arranjo baseado na CONFIGURAÇÃO 6. Nesse caso a caixa foi vedada enrolando-se filmes de PVC em torno de uma estrutura composta de postes metálicos. O fluxo de nitrogênio gás é pressurizado por uma mangueira, enquanto que dois furos nas laterais da caixa são responsáveis tanto pelo expurgo do ar úmido, quanto pela a entrada dos feixes do laser. Nesse projeto, um sensor *Thorlabs* TSP01 é usado para monitorar a umidade relativa dentro da caixa. Na seção §6.1 será apresentado um método que permite a obtenção das linhas de absorção da água através da comparação de medidas sob umidades baixas e altas.



**FIGURA 5.23** Fotografia de uma caixa seca que foi utilizada para medidas de THz-TDS com a CONFIGURAÇÃO 6 em baixas umidades. (A) Visão externa da caixa que foi vedada utilizando filmes de PVC. Furos nas laterais da caixa tanto permitem a entrada dos feixes do laser, quanto a saída do ar expurgado pelo nitrogênio pressurizado através de uma mangueira. (B) Visão interna da caixa. Um sensor *Thorlabs* TSP01 é usado para se monitorar a umidade relativa (RH).

## 5.7 MANIPULANDO A POLARIZAÇÃO COM WGP

Como visto na seção §4.6.2, polarizadores de grade (WGP) podem ser utilizados para selecionar a polarização de um feixe de THz que é paralela ao eixo de polarização do WGP<sup>22</sup>. Em geral, esses elementos são importantes para configurações de THz-TDS que permitam medidas em amostras cuja resposta dependa da polarização. Porém, antes de apresentar uma dessas configurações, será interessante partir de uma caracterização mais simples. Nesse sentido, consideremos uma montagem baseada na CONFIGURAÇÃO 4, mas agora em uma caixa seca (como na FIGURA 5.23) e posicionando um WGP entre as antenas. Supondo que o THz seja radiado pela emissora com uma polarização que faz um ângulo  $\theta_e$  com a horizontal, a amplitude do campo elétrico do feixe transmitido pelo polarizador deverá ser dada pela projeção

$$E_{\text{pol}} = E_e \cos(\theta_{\text{pol}} - \theta_e), \quad (5.1)$$

onde  $E_e$  é a amplitude do campo elétrico emitido pela antena<sup>23</sup> e  $\theta_{\text{pol}}$  é o ângulo que o eixo de polarização do WGP faz com a horizontal. Em sequência, o campo elétrico detectado também será selecionado através de uma projeção

$$E_d = E_{\text{pol}} \cos(\theta_d - \theta_{\text{pol}}) = E_e \cos(\theta_e - \theta_d) \cos(\theta_d - \theta_{\text{pol}}), \quad (5.2)$$

onde  $\theta_d$  é o ângulo que a direção de separação do *gap* do dipolo da antena detectora faz com a horizontal. Por outro lado, como as antenas são tipicamente alinhadas para a mesma polarização, como discutido na seção §5.2.1, podemos definir  $\theta \equiv \theta_e = \theta_d$ . Em particular, para todas as montagens realizadas nesse trabalho, as antenas foram ajustadas para polarização horizontal ( $\theta = 0$ ). Sendo assim, a equação 5.2 pode ser simplificada como

$$E_d = E_e \cos^2 \theta_{\text{pol}}, \quad (5.3)$$

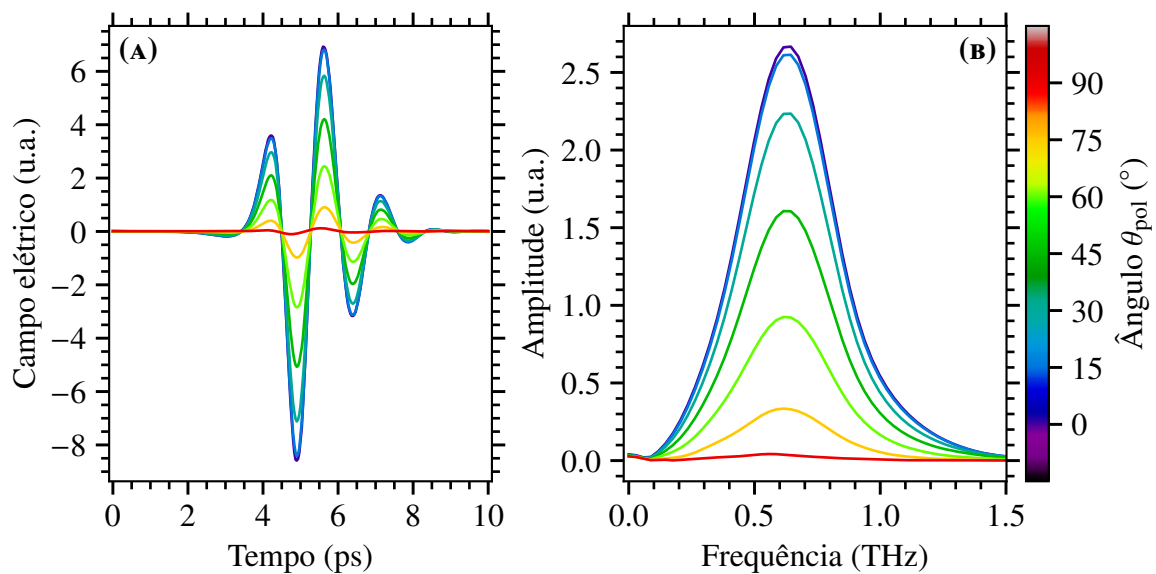
que tem uma forma similar à lei de Malus<sup>24</sup>.

<sup>22</sup>Como visto na seção §4.6.2, o eixo de polarização de um WGP é, na verdade, perpendicular às tiras condutoras dispostas na grade.

<sup>23</sup>Aqui estamos supondo que não hajam perdas significativas durante a propagação até o polarizador, o que é uma hipótese razoável, considerando que o sistema está confinado em uma caixa seca.

<sup>24</sup>Étienne-Louis Malus (1775 – 1812). A lei de Malus clássica prediz uma atenuação da *intensidade* ( $\propto E^2$ ) transmitida por um polarizador por um fator  $\cos^2 \phi$  [151]. No caso em que estamos tratando, esse fator aparece como uma propriedade do sistema (as duas PCAs + um WGP) e não apenas do polarizador por si só.

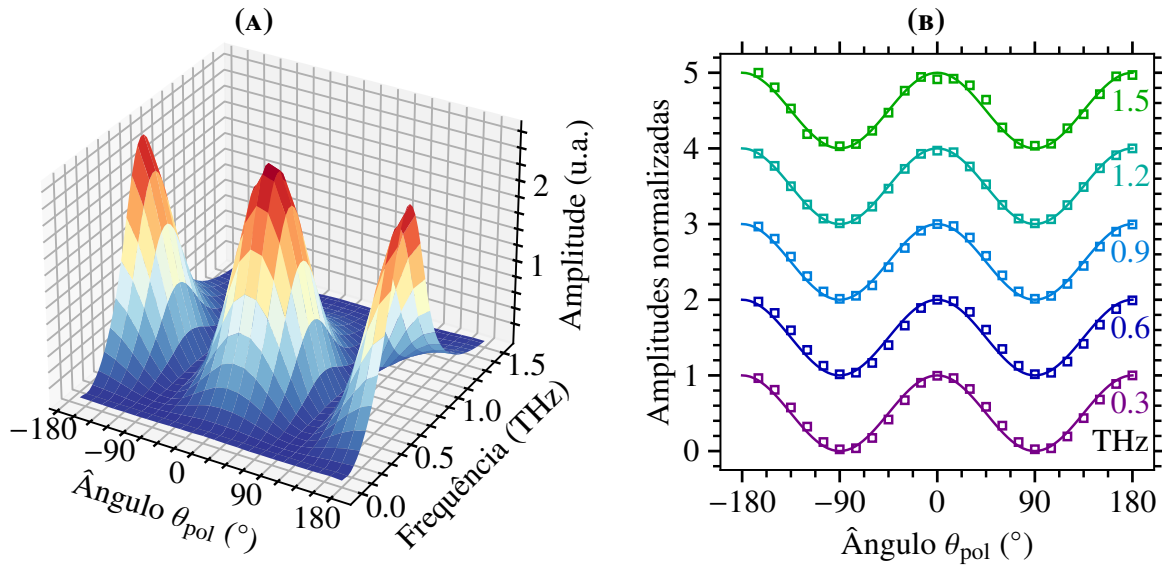
Para testar essas previsões, foram realizadas algumas varreduras de pulsos de THz que atravessam um WGP para diferentes ângulos que o seu eixo de polarização faz com a horizontal. Os traços temporais recuperados para  $\theta_{\text{pol}}$  entre  $0^\circ$  e  $90^\circ$ , em passos de  $15^\circ$ , estão plotados no gráfico da FIGURA 5.24A. Adicionalmente, as amplitudes espectrais do campo elétrico calculadas através de FFT são apresentadas na FIGURA 5.24B. Em ambos os gráficos, observamos que toda extensão de cada sinal é atenuada à medida em que  $\theta_{\text{pol}}$  aumenta em direção a  $90^\circ$ .



**FIGURA 5.24** Resultados de varreduras com uma montagem de THz-TDS, baseada na CON-FIGURAÇÃO 4, onde pulsos de THz são transmitidos por um WGP, para ângulos que o eixo de polarização faz com a horizontal entre  $0^\circ$  e  $90^\circ$ . As medidas foram realizadas para unidades relativas menores do que 5%. (A) Traços temporais do campo elétrico, proporcionais às fotocorrentes medidas. (B) Amplitudes espectrais das curvas em (A), calculadas através de FFT.

De outra forma, podemos utilizar resultados como os apresentados na FIGURA 5.24B, mas agora para uma volta completa do eixo de polarização do WGP, e dispor a banda espectral em um gráfico 3D, como mostra a FIGURA 5.25A, que sugere que a 5.3 seja de fato satisfeita para todas as frequências dentro da banda útil. Isso também pode ser visualizado ao se selecionar uma amostra de frequências e comparar as curvas uma a uma com a previsão teórica de 5.3, como no gráfico da FIGURA 5.25B.

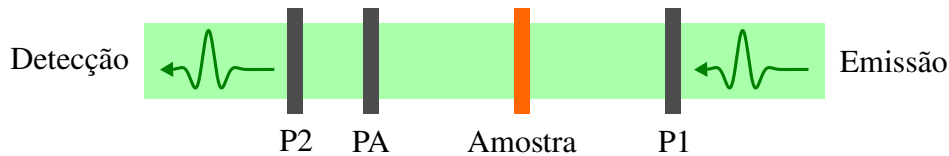
Esse último gráfico apresenta 5 curvas, para frequências de 0,3 THz a 1,5 THz, normalizadas e deslocadas em uma unidade uma da outra para facilitar a visualização. Enquanto os quadrados vazios representam os pontos experimentais, as linhas sólidas reproduzem a equação 5.3 para  $E_e = 1$ . Esses resultados são importantes porque podem atestar a validade do funcionamento dos WGP adquiridos, para toda a banda útil do experimento.



**FIGURA 5.25** Comportamento da banda espectral transmitida por um WGP como função do ângulo que seu eixo de polarização faz com a horizontal, em uma volta completa. (A) Resultados dispostos em um gráfico 3D. (B) Curvas normalizadas para uma amostra de frequências dentro da banda útil, deslocadas em uma unidade uma da outra. Os quadrados vazios representam os pontos experimentais, enquanto que as linhas sólidas reproduzem a predição da equação 5.3.

### 5.7.1 DECOMPONDO O THz EM UMA BASE DE POLARIZAÇÕES LINEARES

Considerando amostras que possam alterar a polarização de um feixe de THz transmitido, será necessário um método para monitorar essas modificações. Para isso, vamos considerar o esquema apresentado na **FIGURA 5.26**, em que um conjunto de três polarizadores é disposto em torno da amostra de interesse, usualmente inserida em configurações ópticas como a 6 ou a 7 (ver seção §5.5).



**FIGURA 5.26** Configuração de polarizadores que pode ser utilizada para monitorar modificações da polarização do THz transmitido por uma amostra. Nessa ilustração, P1 e P2 são polarizadores com os eixos de polarização fixos na mesma direção, e PA é o polarizador analisador. Detalhes da emissão e detecção foram omitidos.

Mesmo que a emissão e a detecção já sejam polarizadas, como já discutido algumas vezes acima, é importante que sejam utilizados os polarizadores fixos P1 e P2 para reforçar que a polarização que chega à amostra é a mesma que é enviada ao detector, uma vez que não

podemos garantir que elementos como espelhos parabólicos não induzam alguma rotação de polarização no feixe de THz<sup>25</sup>. Sem perda de generalidade, vamos supor que ambos P1 e P2 estejam ajustados para uma polarização horizontal. Em termos do formalismo de Jones [30], podemos escrever o campo elétrico do THz transmitido por P1 como  $\mathbf{E}_1 = E_1 |H\rangle$ , onde  $|H\rangle$  é o *vetor de Jones horizontal* que forma uma base com o *vetor de Jones vertical*  $|V\rangle$ :

$$|H\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |V\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (5.4)$$

Por outro lado, supondo que a amostra induza alguma modificação na polarização do feixe transmitido, vamos generalizar esse estado de polarização através de um vetor (ver seção §2.1.4)

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} E^x e^{i\phi_x} \\ E^y e^{i\phi_y} \end{pmatrix} = E^x e^{i\phi_x} |H\rangle + E^y e^{i\phi_y} |V\rangle, \quad (5.5)$$

onde  $E^x$  (ou  $E^y$ ) é a amplitude da componente do campo elétrico transmitido paralela a  $|H\rangle$  (ou  $|V\rangle$ ) e  $\phi_x$  (ou  $\phi_y$ ) é o respectivo retardo de fase. Supondo que não tivéssemos instalado um polarizador analisador PA, o campo elétrico detectado seria dado por apenas  $\langle H | \mathbf{E} = E^x e^{i\phi_x}$  e não obteríamos informação alguma sobre a polarização do pulso. Consideremos então utilizar o PA para decompor  $\mathbf{E}$  em uma base mais conveniente, a saber, em termos das polarizações diagonal ( $+45^\circ$  com a horizontal) e antidiagonal ( $-45^\circ$  com a horizontal), representadas pelos respectivos vetores de Jones

$$|+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|H\rangle + |V\rangle), \quad |-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|H\rangle - |V\rangle). \quad (5.6)$$

Assim, duas varreduras do pulso transmitido deverão ser realizadas: uma com PA na diagonal (+) e outra na antidiagonal (-), de forma que o campo elétrico que atravessa o polarizador analisador em cada caso será dado pela projeção

$$\mathbf{E}_A^\pm = |\pm\rangle \langle \pm | \mathbf{E} = \frac{1}{\sqrt{2}} (E^x e^{i\phi_x} \pm E^y e^{i\phi_y}) |\pm\rangle. \quad (5.7)$$

<sup>25</sup>Em geral, é provável que alguma rotação de fato ocorra devido às dificuldades de alinhamento dos espelhos parabólicos. Ademais, modulações de polarização intrínsecas induzidas por esses elementos também já foram reportadas em [152, 153]. Ainda que isso não seja necessariamente um problema para medidas que não dependem da polarização, esse efeito deve ser considerado com cuidado no caso contrário. Por isso o uso de P1 e P2.

Como P2 também está configurado para polarização horizontal, o campo elétrico selecionado por ele em cada varredura, posteriormente encaminhado para a detecção, poderá ser computado através de mais uma projeção

$$\mathbf{E}_2^\pm = |H\rangle \langle H| \mathbf{E}_A^\pm = \frac{1}{2} (E^x e^{i\phi_x} \pm E^y e^{i\phi_y}) |H\rangle, \quad (5.8)$$

e o campo elétrico  $E_d^\pm$  detectado no fim do caminho óptico será proporcional a  $\langle H| \mathbf{E}_2^\pm$ . Por fim, podemos calcular as componentes  $x$  e  $y$  do  $\mathbf{E}$  transmitido pela amostra através dos resultados das varreduras de acordo com

$$\begin{cases} E^x e^{i\phi_x} = E_d^+ + E_d^-, \\ E^y e^{i\phi_y} = E_d^+ - E_d^-. \end{cases} \quad (5.9)$$

## 5.8 OPÇÃO: DETECÇÃO VIA FSEOS EM UM CRISTAL DE ZNTE

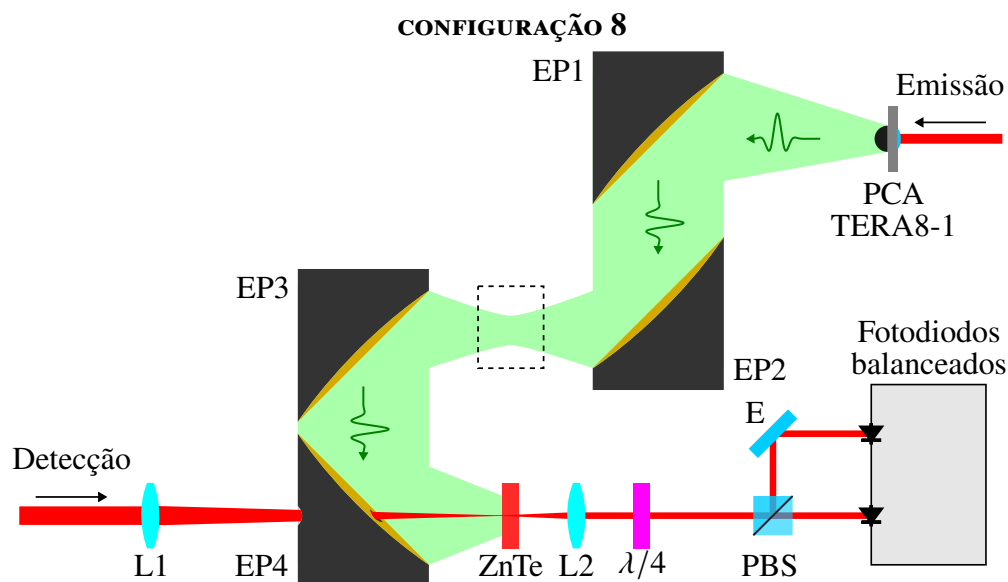
Até aqui, todas as configurações de THz-TDS exploradas nesse trabalho contaram com PCAs tanto para a emissão quanto para a detecção de pulsos de THz. De fato, como já discutido na seção §4.3, a potência do oscilador laser usado nesse projeto é muito menor do que a ideal para a geração através da retificação óptica em cristais eletro-ópticos de ZnTe e, por isso, esse método não será investigado. Por outro lado, em princípio, não existem impedimentos técnicos quanto a empregar esses cristais para a detecção via amostragem eletro-óptica de espaço livre (FSEOS)<sup>26</sup>, dada a instrumentação disponível.

Consideremos a configuração ilustrada pela FIGURA 5.27, que é compatível com o esquema típico apresentado na FIGURA 2.10. Essa CONFIGURAÇÃO 8 é em grande parte similar à CONFIGURAÇÃO 7, já que a emissão do THz por uma antena TERA8-1 e a manipulação de sua largura por espelhos parabólicos são mantidas, embora a detecção seja completamente diferente. Por outro lado o EP4 deve ser agora utilizado tanto para focalizar o THz no cristal de ZnTe, quanto que um furo central que o atravessa permitirá que o feixe do laser de leitura também incida o cristal.

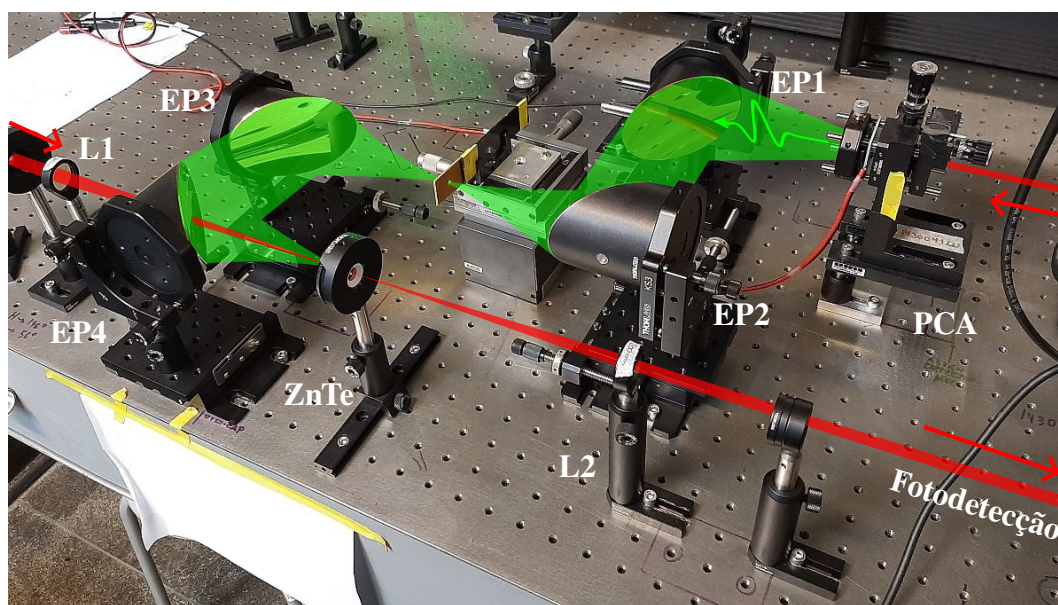
Ademais, a detecção pela técnica de FSEOS torna essa montagem muito menos compacta. Primeiro que como o feixe de leitura também deve ser focalizado no ZnTe, uma primeira lente IR de foco longo (L1) precisa ser usada antes do furo do EP4. Em sequência, ao passo em que o THz deve divergir e se perder após o cristal, o feixe de leitura precisa ser colimado por uma

<sup>26</sup>Ver seção §2.3.4.

segunda lente (L2) e direcionado à fotodetecção. Nesse caminho, uma placa de  $\lambda/4$ , um cubo divisor polarizador (PBS) e fotodiodos balanceados serão utilizados para monitorar diferenças no estado de polarização do laser provocadas por uma birrefringência induzida pelo THz no cristal, como já discutido em §2.3.4.

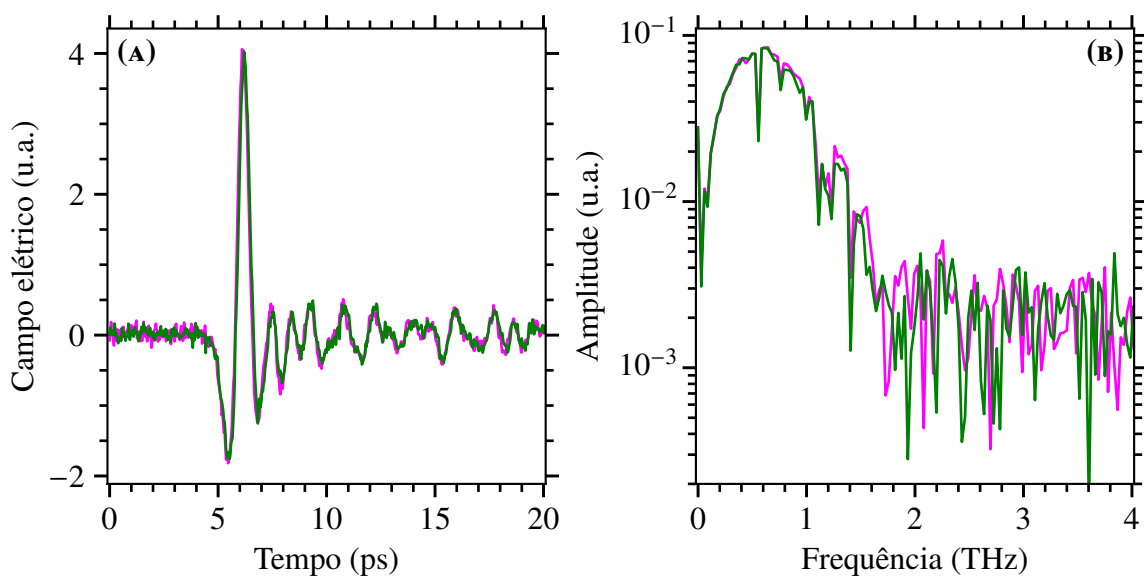


**FIGURA 5.27** Detectando pulsos de THz através da técnica de FSEOS com cristais EO de ZnTe. Nesse esquema, PCA é a TERA8-1 emissora, EPs são espelhos parabólicos, Ls são lentes para o IR, E é um espelho plano e PBS é um cubo divisor polarizador. A área sombreada sugere a distribuição espacial do feixe e a tracejada indica onde amostras devem ser posicionadas.



**FIGURA 5.28** Fotografia da montagem óptica baseada no esquema da CONFIGURAÇÃO 8, com indicações dos caminhos ópticos do laser e do THz inseridas digitalmente

A **FIGURA 5.29** traz os resultados de varreduras que indicam que esse método não se adequou tão bem às características da instrumentação disponível quanto a detecção por antenas fotocondutoras explorada acima. Mesmo utilizando 100 ms para o tempo de integração – mais longo do que o utilizado na maior parte das varreduras apresentadas nesse capítulo – os traços temporais plotados no gráfico da **FIGURA 5.29A** já evidenciam que os ruídos envolvidos são muito grandes, observáveis até mesmo em partes do pico principal, assim como nas oscilações pela umidade do ar. Além disso, embora a largura de banda apresentada na **FIGURA 5.29B** se assemelhe às obtidas anteriormente, o piso de ruído está mais alto.



**FIGURA 5.29** Varreduras de pulsos de THz com a **CONFIGURAÇÃO 8**. (A) Traços temporais do sinal para 2 varreduras subsequentes. (B) Amplitudes espectrais da FFT das curvas em (A).

Como discutido anteriormente na seção §2.3.4, a eficiência da detecção via FSEOS depende da relação entre as direções de polarização dos feixes de THz e de prova com respeito aos eixos cristalográficos do cristal EO. Segundo Planken *et al.* [154], a magnitude do sinal recuperado com essa técnica deverá ser proporcional a

$$S \propto \cos \alpha \sin 2\varphi + 2 \sin \alpha \cos 2\varphi, \quad (5.10)$$

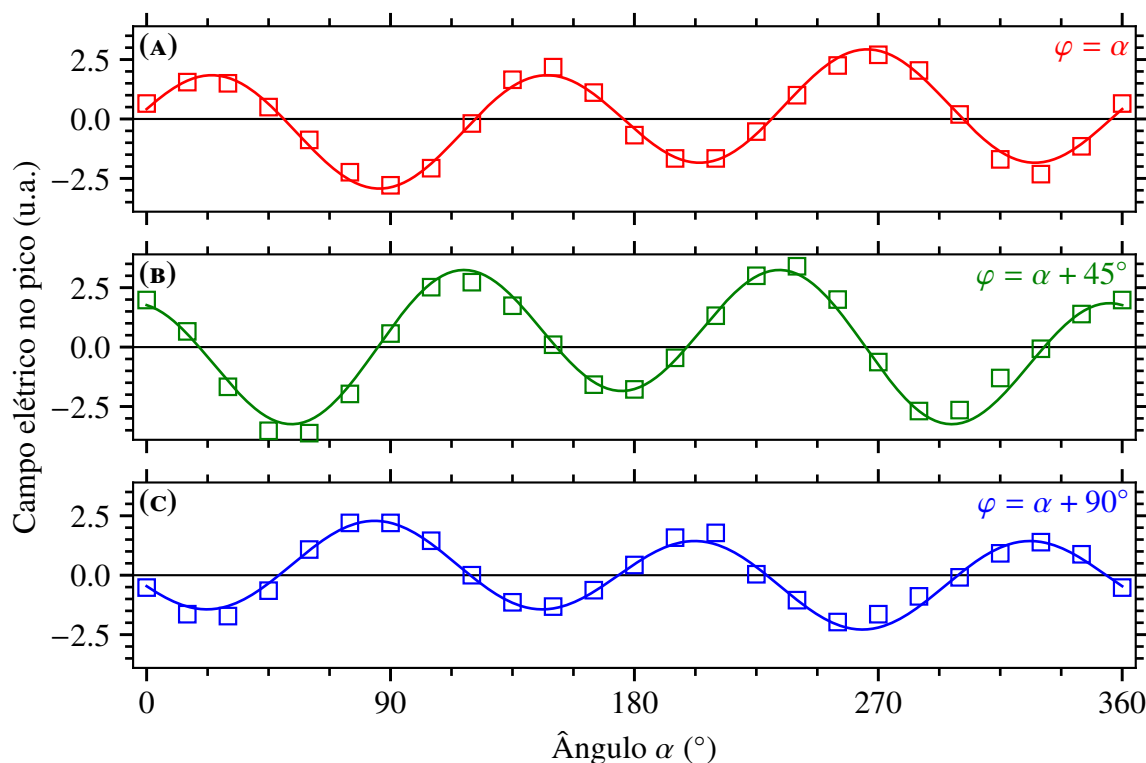
onde  $\alpha$  e  $\varphi$  são, respectivamente, o ângulo que as polarizações do THz e do feixe de leitura fazem com o eixo  $z$  do cristal de ZnTe<sup>27</sup>. Para as varreduras retratadas na **FIGURA 5.29**, esses ângulos foram ajustados como  $\alpha = 225^\circ$  e  $\varphi = \alpha + 45^\circ = 270^\circ$ . Para comprovar tanto que essa configuração já se encontra otimizada, quanto que a montagem experimental descrita nessa

<sup>27</sup>As direções cristalográficas desse cristal podem ser visualizadas no esquema da **FIGURA 4.10B**.



seção obedece a equação 5.10, varreduras do pico do sinal<sup>28</sup> como função de  $\alpha$  foram realizadas para  $\varphi = \alpha$ ,  $\varphi = \alpha + 45^\circ$  e  $\varphi = \alpha + 90^\circ$ , e podem ser vistas nos gráficos da FIGURA 5.30. Neles, os quadrados vazios representam os pontos experimentais, já as linhas sólidas resultam do ajuste da equação 5.10 a esses dados e indicam uma concordância satisfatória ao modelo.

Como os parâmetros utilizados para as varreduras apresentadas na FIGURA 5.29 podem ser localizados em um dos picos máximos do gráfico da FIGURA 5.30B, essa configuração já está otimizada. Uma hipótese para a relação sinal-ruído ruim é que esse método seja mais suscetível à flutuações do laser. Por isso ele será preterido nesse trabalho.



**FIGURA 5.30** Varreduras do valor no pico temporal do campo elétrico de pulsos de THz detectados via FSEOS como função do ângulo  $\alpha$  que o eixo  $z$  do cristal de ZnTe faz com a direção de polarização do THz, que foi mantida fixa na horizontal. Para essas medidas foram consideradas três polarizações diferentes para o laser de leitura: (A)  $0^\circ$ ; (B)  $45^\circ$ ; e (C)  $90^\circ$ . Para cada uma delas os quadrados vazios retratam os pontos experimentais enquanto que as linhas sólidas resultam do ajuste do modelo da equação 5.10 a esses dados.

<sup>28</sup>Isto é, fixando a posição da linha de atraso para o sinal máximo.



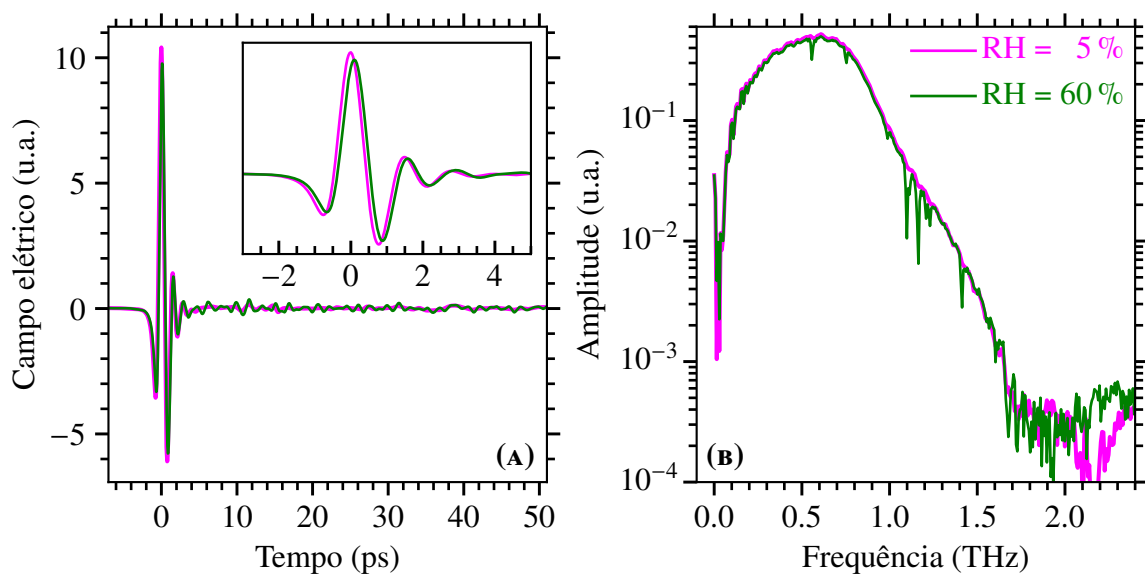
## CAPÍTULO 6

# AVALIAÇÃO DO ARRANJO EXPERIMENTAL PARA THz-TDS

Com a implementação de um arranjo experimental adequado para diferentes configurações de THz-TDS, como descrito no **CAPÍTULO 5** dessa tese, a avaliação de seu funcionamento para a análise da transmissão por amostras pôde ser realizada para alguns cenários significativos. Na seção **§6.1**, a obtenção das linhas de absorção características da umidade presente no ar atmosférico, em frequências compatíveis com as esperadas, caracteriza o primeiro teste de validação do sistema, por ser um experimento direto cujo sucesso depende de fatores como o bom funcionamento do expurgo da caixa seca, a correta implementação do programa de controle da varredura e aquisição de dados, além do emprego de um modelo de transmissão adequado. Em sequência, medidas em um substrato típico de GaAs, como apresentadas na seção **§6.2**, ilustram o comportamento da transmissão por amostras espessas, no domínios do tempo e da frequência, ao se considerar ou não as múltiplas reflexões internas. Da análise, os coeficientes ópticos recuperados através de modelos discutidos no **CAPÍTULO 3** puderam ser comparados com o que se encontra na literatura. Ademais, essas medidas são revisitadas na seção **§6.3.2**, como função da temperatura, para uma primeira apreciação de uma montagem mais completa que contemple o uso de um criostato. Antes disso, uma vez que janelas ópticas comuns a aplicações para o IR não são apropriadas à radiação THz, janelas de PFTE fabricadas para o criostato foram ensaiadas, como descrito na seção **§6.3.1**, e também resultaram em extrações de coeficientes ópticos com valores compatíveis com o que se espera para esse polímero.

## 6.1 OBTENÇÃO DAS LINHAS DE ABSORÇÃO POR VAPOR D'ÁGUA

A primeira análise que podemos realizar com uma montagem de THz-TDS, recém construída, é a do ar atmosférico, abundante no laboratório. De fato, como discutido na seção §5.6, a umidade presente no ar na forma de vapor d'água exibe linhas características de absorção na faixa dos THz e, por isso, observá-las constitui um ótimo primeiro teste de validade do arranjo experimental, do programa de controle e aquisição de dados, e dos modelos de extração dos parâmetros de interesse. Consideremos uma montagem baseada na CONFIGURAÇÃO 4 encerrada em uma caixa seca como a apresentada na fotografia da FIGURA 5.23. Podemos destacar duas situações com as quais é interessante a realização de varreduras: a primeira antes de expurgar o ar úmido da caixa; e a segunda após minimizar essa umidade com o fluxo de nitrogênio gás. Os resultados de medidas realizadas nesse sentido podem ser visualizados na FIGURA 6.1.



**FIGURA 6.1** Varreduras de pulsos de THz com a CONFIGURAÇÃO 4 encerrada em uma caixa seca. (A) Duas curvas representando os traços temporais de pulsos para baixa e alta umidades relativas. O gráfico interno detalha o pulso principal. (B) Amplitudes espectrais calculadas pela FFT das curvas em (A).

A partir desse capítulo, o programa que controla as varreduras sofreu uma pequena modificação, como também pode ser visto no APÊNDICE A. Ao contrário das medidas apresentadas no capítulo anterior, em que os pontos experimentais eram coletados com a linha de atraso se movendo continuamente, uma coleta realizada em passos pode ser interessante. Em outras palavras, a cada iteração, o programa deve adicionar um mesmo passo de deslocamento ao total da linha de atraso, e aguardar uma constante temporal para então realizar uma medida. Dessa

forma, garantiremos que a varredura estará igualmente espaçada<sup>1</sup>, o que facilita no cálculo da FFT, além de não precisarmos alterar a velocidade de varredura se for necessário aumentar o tempo de integração pelo amplificador *lock-in*, por exemplo.

Para as curvas contidas na FIGURA 6.1A, o passo de deslocamento da linha de atraso foi fixado em 0,005 mm, o que significa uma janela temporal com pontos igualmente espaçados a cada 0,033 ps, aproximadamente. Já o tempo de integração pelo LIA foi ajustado em 30 ms. Uma das varreduras, realizada com RH = 5 %, servirá de referência para a outra, com RH = 60 %, no cálculo do coeficiente de transmissão complexo (equação 3.31)

$$\tilde{\mathcal{T}}_{\text{exp}}(\nu) = \frac{\tilde{E}_{60\%}(\nu)}{\tilde{E}_{5\%}(\nu)}, \quad (6.1)$$

onde cada  $\tilde{E}$  é o resultado complexo da FFT de cada traço temporal. Dada a configuração dessas medidas, podemos considerar um modelo de transmissão baseado em 3.46, para uma amostra espessa, mas agora sem interfaces a serem levadas em conta, de forma que os parâmetros ópticos de interesse podem ser extraídos a partir de

$$\begin{cases} n(\nu) = 1 + \frac{c}{2\pi\nu L} \varphi_{\text{exp}}(\nu), & \text{(a)} \\ \kappa(\nu) = -\frac{c}{2\pi\nu L} \ln [\mathcal{T}_{\text{exp}}(\nu)], & \text{(b)} \end{cases} \quad (6.2)$$

com  $\mathcal{T}_{\text{exp}}$ ,  $\varphi_{\text{exp}}$  a amplitude e a fase de  $\tilde{\mathcal{T}}_{\text{exp}}$ , respectivamente, e  $L$  o comprimento do caminho que o pulso percorre entre as antenas emissora e detectora<sup>2</sup>. Para essas medidas  $L = 30(1)$  cm. Por outro lado, calcular o coeficiente de absorção  $\alpha = 4\pi\kappa\nu/c$  pode ser mais interessante do que o coeficiente de extinção  $\kappa$ , uma vez que desejamos recuperar as linhas de absorção características.

Dessa forma:

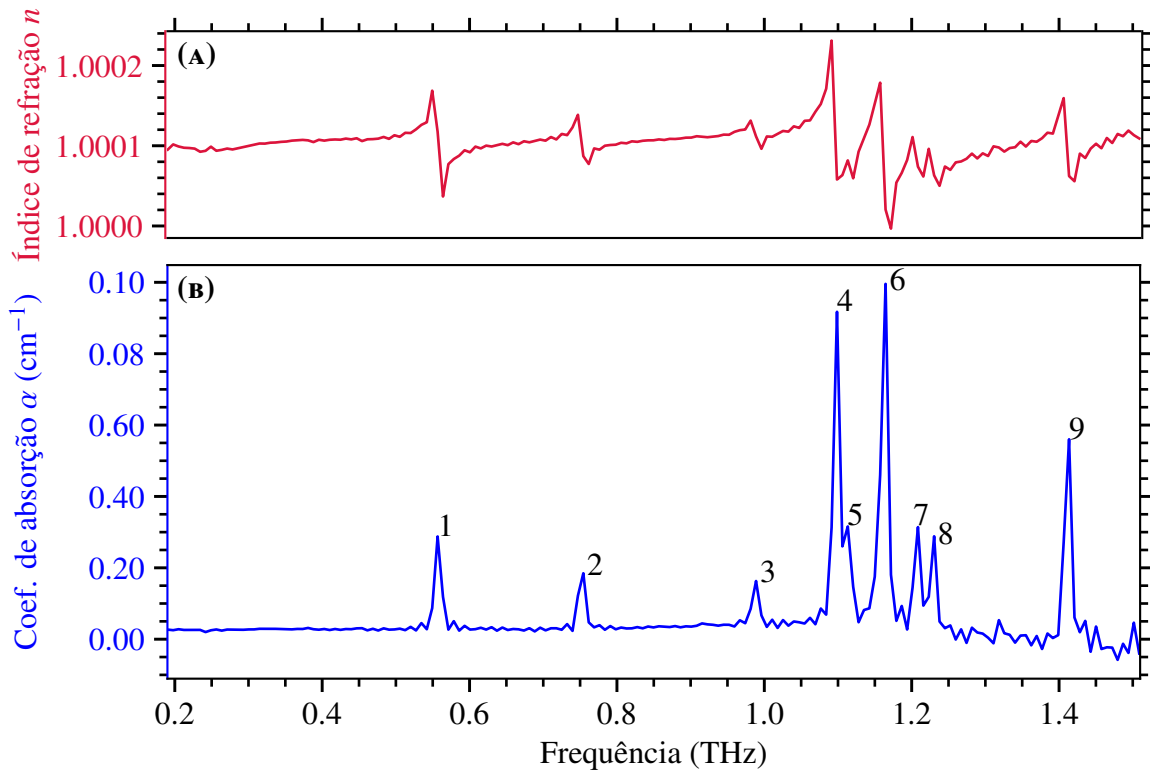
$$\alpha(\nu) = -\frac{2}{L} \ln [\mathcal{T}_{\text{exp}}(\nu)]. \quad (6.3)$$

No gráfico da FIGURA 6.2A está plotado o resultado da extração do índice de refração real  $n$ , através de 6.2a, onde pode-se observar que seus valores são muito próximos de 1. De outra forma, o gráfico da FIGURA 6.2B traz o coeficiente de absorção obtido através de 6.3. Deve-se destacar que 9 picos de absorção distinguíveis foram rotulados na FIGURA 6.2B, em frequências medidas que podem ser consultadas na TABELA 6.1, onde também vemos que elas

<sup>1</sup>Evidentemente que a menos de fontes de erro intrínsecas da linha de atraso.

<sup>2</sup>Estamos considerando então que o ar umido seja modelado como uma amostra espessa de espessura  $L$ . Os termos de Fresnel não aparecem porque quando trocamos a “amostra” pela referência, essa troca é feita em toda a extensão do caminho do THz.

são compatíveis com o que se pode encontrar na literatura. Nota-se também que nessas mesmas frequências ocorrem variações em  $n$ , como o esperado, já que as partes real e imaginária do índice de refração complexo estão acopladas através das relações de Kramers-Kronig [150].



**FIGURA 6.2** Parâmetros ópticos extraídos por THz-TDS do vapor d'água presente no ar atmosférico. (A) Índice de refração real  $n$ . (B) Coeficiente de absorção, onde as linhas de absorção foram numeradas.

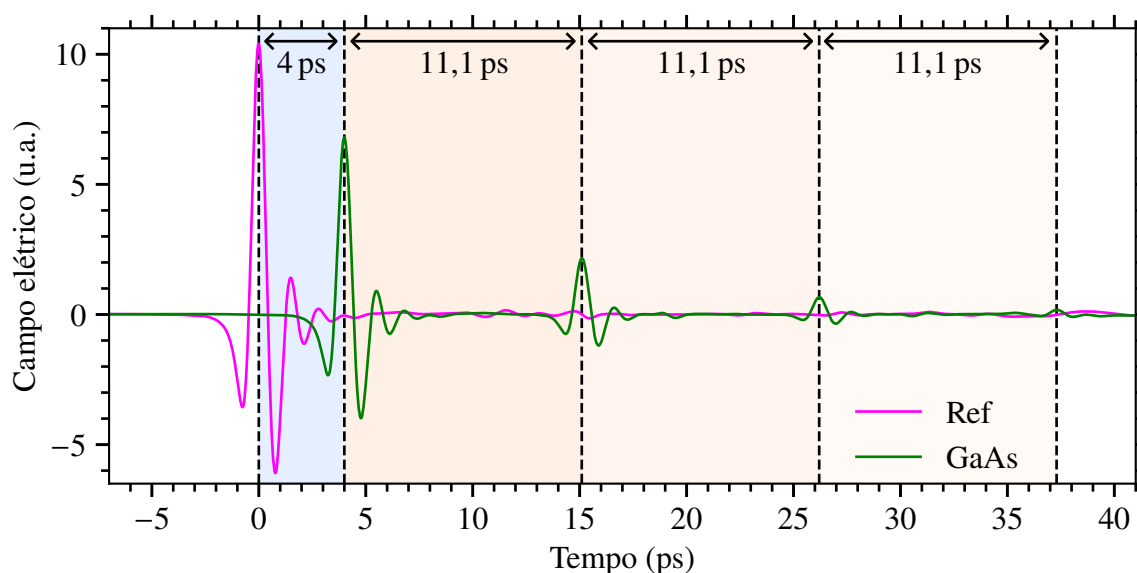
Linha	$\alpha$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Frequência medida (THz)	Frequência ref. [150] (THz)
1	0,029	0,557	0,557
2	0,018	0,754	0,752
3	0,016	0,989	0,988
4	0,092	1,099	1,097
5	0,032	1,113	1,113
6	0,100	1,165	1,163
7	0,031	1,208	1,208
8	0,029	1,230	1,229
9	0,056	1,414	1,410

**TABELA 6.1** Parâmetros das linhas de absorção por vapor d'água observadas na FIGURA 6.2B. As frequências centrais medidas são comparáveis às encontradas na literatura.

## 6.2 OBTENÇÃO DOS COEFICIENTES ÓPTICOS DO GaAs À TEMPERATURA AMBIENTE

Prosseguindo com o intuito de avaliar o arranjo experimental construído, as primeiras medidas de THz-TDS pela transmissão em um material à temperatura ambiente ( $T = 300$  K) foram realizadas em um substrato de GaAs com uma espessura nominal  $d = 0,5$  mm. O GaAs é um semiconductor com propriedades razoavelmente satisfatórias para funcionar como substrato para amostras na faixa dos THz, principalmente para as baixas frequências, já que seu principal mecanismo de absorção envolve um fônon em 8,1 THz [20], fora da janela experimental.

Para as investigações na presente seção, a montagem de THz-TDS usada foi baseada na CONFIGURAÇÃO 6, também encerrada em uma caixa seca, possibilitando medidas em uma atmosfera com umidades relativas menores do que 5%. O substrato de GaAs foi posicionado no foco de L1 para uma varredura com um *spot* da ordem de 3 mm. Aqui também precisamos de uma varredura de referência, a qual foi realizada sob as mesmas condições, ao se retirar a amostra do caminho do THz. Os traços temporais recuperados para cada caso estão plotados no gráfico da FIGURA 6.3, onde também podemos compará-los. Os parâmetros de varredura utilizados aqui foram os mesmos usados nas medidas apresentadas na seção §6.1.



**FIGURA 6.3** Traços temporais recuperados para a análise de THz-TDS por transmissão em um substrato de GaAs. A curva de linha contínua em rosa, com pico em 0 ps, retrata a medida de referência, apenas através do ar seco. Já a curva de linha contínua em verde mostra o pulso transmitido pelo substrato, com um pico principal em 4 ps e reflexões que aparecem em intervalos de 11,1 ps.

Antes de trabalhar com os modelos de transmissão espectral, convém observar as curvas da **FIGURA 6.3** e discutir quais informações esses traços temporais podem fornecer por si só. A origem temporal desse gráfico foi fixada ao pico do pulso de referência, retratado pela curva de linha contínua em rosa. O pico da transmissão principal pelo GaAs surge apenas 4 ps depois, como mostra a curva de linha contínua em verde. Em sequência pulsos com amplitudes cada vez menores ocorrem periodicamente a cada 11,1 ps e correspondem às reflexões pelas faces internas do substrato. Analisar as posições desses picos oferece alguma informação sobre diferenças de fase, embora não possa dizer a respeito de dispersões. Não obstante, uma vez que a espessura nominal da amostra é conhecida, podemos estabelecer algumas estimativas para o valor do índice de refração real  $n$ . Como o atraso  $\Delta t_T = 4$  ps entre transmissão principal e o pulso de referência se deve à diferença entre as velocidades de propagação no ar e na amostra por uma distância  $d$ , considerando o índice de refração do ar como 1, temos

$$\Delta t_T = \frac{d}{v_{\text{GaAs}}} - \frac{d}{v_{\text{ar}}} = \frac{d}{c}(n - 1) \quad \Rightarrow \quad n = 1 + \frac{c\Delta t_T}{d}, \quad (6.4)$$

e uma primeira estimativa de  $n = 3,4$ , substituindo os valores conhecidos. De outra forma, considerando as reflexões, o atraso  $\Delta t_R = 11,1$  ps entre elas ocorre porque cada uma precisa percorrer uma distância  $2d$  a mais do que a anterior e, portanto

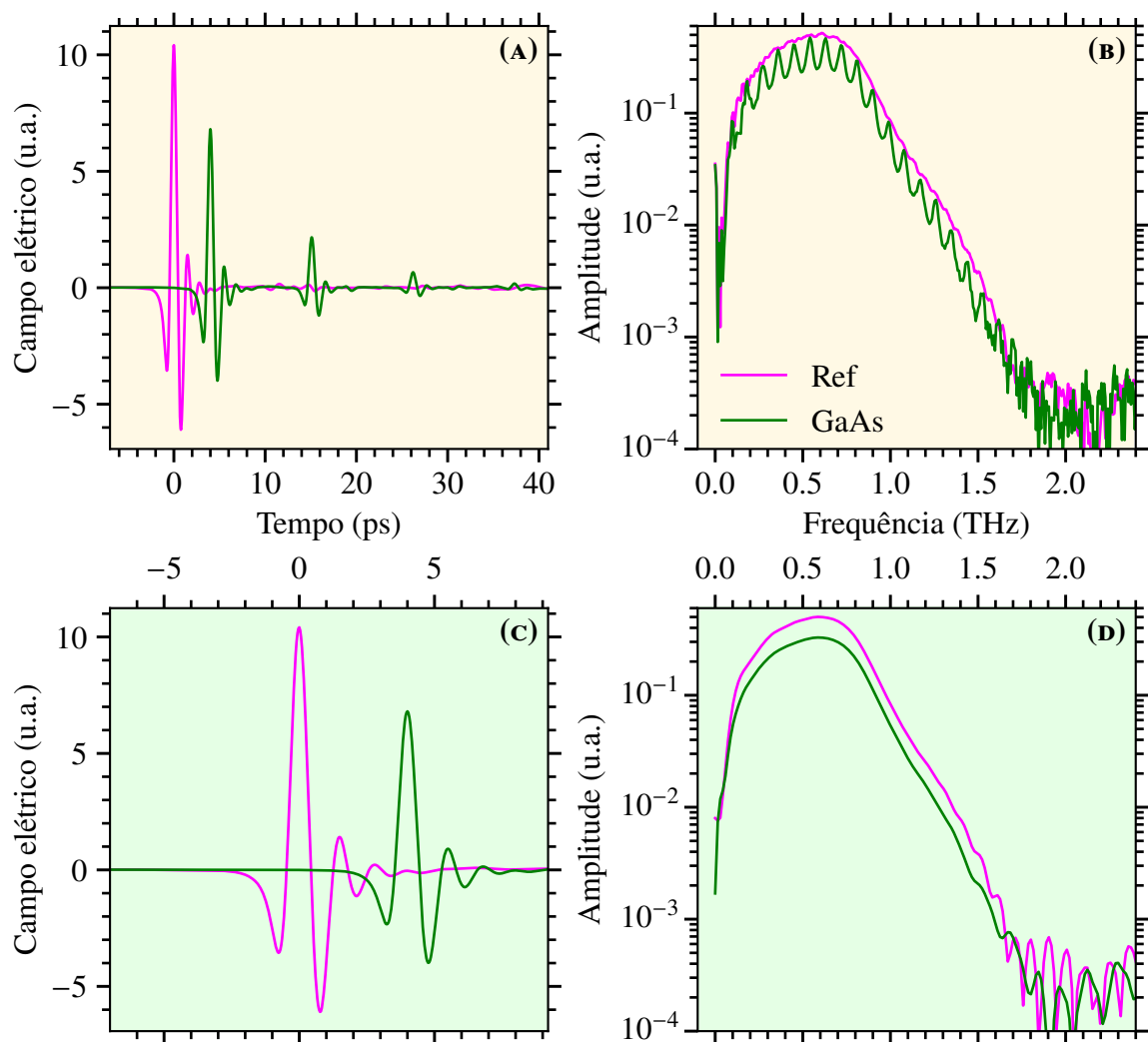
$$\Delta t_R = \frac{2d}{c}n \quad \Rightarrow \quad n = \frac{c\Delta t_R}{2d} \quad (6.5)$$

pode ser utilizada para uma segunda estimativa de  $n = 3,33$ . De fato, além de as estimativas terem retornado valores muito próximos entre si, eles também se aproximam do que pode ser encontrado na literatura, variando de 3,59 a 3,61 na faixa de 0,2 THz a 2 THz, em valores que podem ser consultados em [155], por exemplo. É importante destacar que o desenvolvimento acima só se mostrou razoável porque há efetivamente uma dispersão muito pequena nessa faixa de frequências, como veremos mais abaixo.

Consideremos, portanto, as bandas espectrais dessas varreduras como trazidas pelo gráfico da **FIGURA 6.4B**. De certa forma, é evidente o efeito das múltiplas reflexões nas amplitudes espectrais, uma vez que uma periodicidade no domínio do tempo se traduz em outra no domínio das frequências, nesse caso na forma das oscilações que modulam as amplitudes do pulso transmitido. Como elas são bem comportadas no meio da banda apresentada, porém perdem a coerência em seus limites, podemos usá-las para confirmar as estimativas levantadas no **CAPÍTULO 5** de uma banda útil limitada entre 0,2 THz e 1,5 THz para essa montagem.



De outra maneira, lembrando dos modelos de transmissão desenvolvidos ao fim do **CAPÍTULO 3**, para amostras espessas como o caso que estamos tratando, onde as reflexões estão definitivamente apartadas do pulso principal transmitido, um modelo como o apresentado na seção §3.3.2 permite uma extração analítica dos coeficientes ópticos se truncarmos a janela temporal antes da primeira reflexão<sup>3</sup>, como ilustra o gráfico da **FIGURA 6.4C**. Dessa forma, tanto o modelo prevê o desaparecimento da influência dos termos de Fabry-Pérot, quanto as oscilações de fato desaparecem nas amplitudes de banda no gráfico da **FIGURA 6.4D**. Ou seja, confirmamos a origem da modulação nas amplitudes.



**FIGURA 6.4** Traços temporais e respectivas bandas espectrais de pulsos de interesse em um experimento de THz-TDS por transmissão em um substrato de GaAs. (A) Janela temporal contendo o pulso de referência (curva em rosa), a transmissão principal e três reflexões (curva em verde). (B) Amplitudes de cada FFT calculada a partir das curvas em (A). (C) Janela temporal truncada apenas ao pulso de referência e à transmissão principal. (D) Amplitudes de cada FFT calculada a partir das curvas em (C).

<sup>3</sup>*i.e.* se encerrarmos a medida antes da primeira reflexão, ou apenas excluirmos esses pontos do cálculo da FFT.

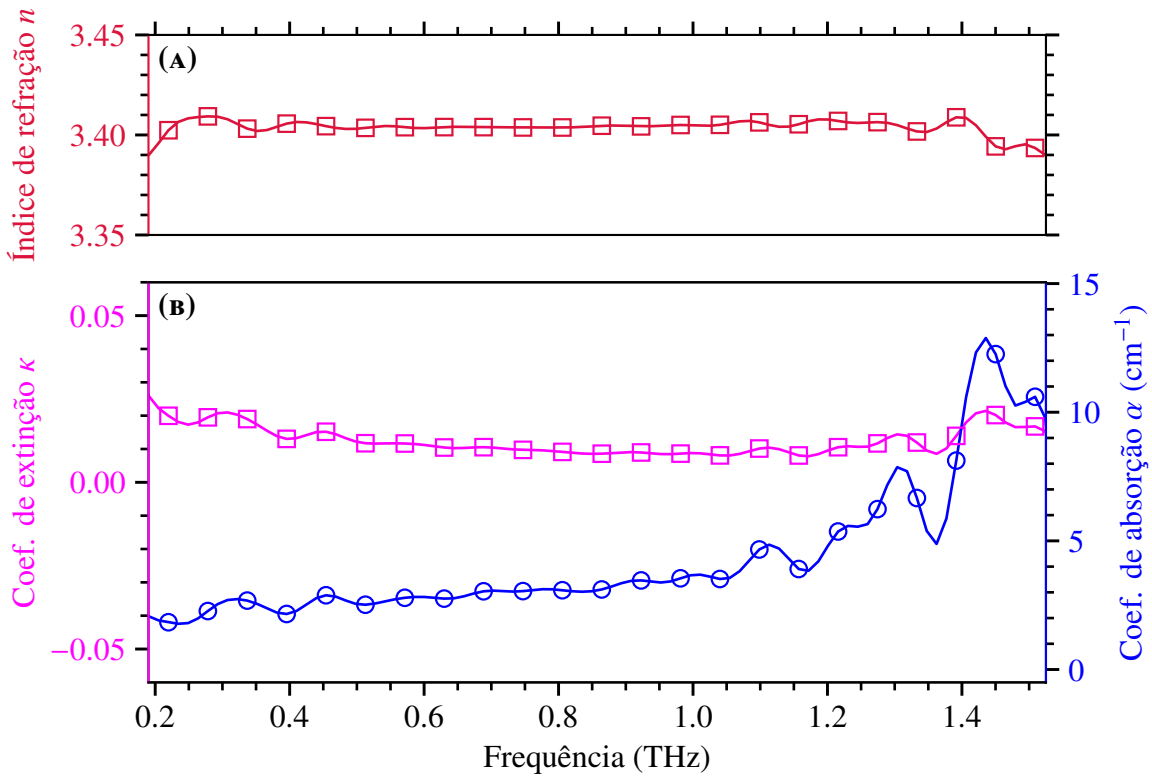
Nesse caso, calculamos o coeficiente de transmissão complexo dos dados truncados a partir da razão

$$\tilde{\mathcal{T}}_{\text{exp}}^{\text{trunc}}(\nu) = \frac{\tilde{E}_{\text{GaAs}}^{\text{trunc}}(\nu)}{\tilde{E}_{\text{ref}}^{\text{trunc}}(\nu)}, \quad (6.6)$$

de onde sua amplitude  $\mathcal{T}_{\text{exp}}^{\text{trunc}} = |\tilde{\mathcal{T}}_{\text{exp}}^{\text{trunc}}|$  e sua fase  $\varphi_{\text{exp}}^{\text{trunc}} = \arg(\tilde{\mathcal{T}}_{\text{exp}}^{\text{trunc}})$  podem ser utilizadas para a recuperação analítica das partes real e imaginária do índice de refração complexo  $\tilde{n}_{\text{GaAs}} = n + ik$  como<sup>4</sup>

$$\begin{cases} n(\nu) = 1 + \frac{c}{2\pi\nu d} \varphi_{\text{exp}}^{\text{trunc}}(\nu), & \text{(a)} \\ \kappa(\nu) = -\frac{c}{2\pi\nu d} \ln \left[ \frac{(n(\nu) + 1)^2}{4n(\nu)} \mathcal{T}_{\text{exp}}^{\text{trunc}}(\nu) \right]. & \text{(b)} \end{cases} \quad (6.7)$$

É importante notar que, como a determinação desses coeficientes depende do conhecimento prévio da espessura  $d$ , essa deve ser uma das maiores fontes de erro dos valores obtidos, se utilizarmos o  $d$  nominal. Os resultados dessa extração podem ser visualizados nos gráficos da FIGURA 6.5, onde também se encontra plotado o coeficiente de absorção, calculado a partir de  $\alpha(\nu) = 4\pi\kappa(\nu)\nu/c$ , como função das frequências espectrais.



**FIGURA 6.5** Parâmetros ópticos extraídos por THz-TDS de um substrato de GaAs de 0,5 mm de espessura calculados a partir de medidas de transmissão truncadas antes da primeira reflexão. (A) Índice de refração real  $n$ . (B) Coeficientes de extinção e de absorção.

<sup>4</sup>De acordo com a equação 3.49, para uma amostra espessa.

Vemos, portanto, nesses gráficos que não só a parte real do índice de refração (**FIGURA 6.5A**) se mostrou significativamente constante ao longo de toda a banda útil da medida, com valores em torno de  $n = 3,4$  como na primeira estimativa realizada mais acima, mas também sua parte imaginária (**FIGURA 6.5B**) pouco se alterou entre  $\kappa = 0,01$  e  $\kappa = 0,02$ . Por outro lado, o comportamento do coeficiente de absorção sugere que a ressonância do fônon em 8,1 THz seja forte o suficiente para provocar um incremento gradual na absorção mesmo que para essa faixa espectral bastante distante [20].

Um outro destaque que merece ser feito sobre os gráficos apresentados na **FIGURA 6.5** é que a resolução espectral é limitada pela janela temporal utilizada para o cálculo da FFT. Assim, os pontos no gráfico refletem essa resolução que é relativamente baixa para as medidas truncadas. Por outro lado, técnicas de suavização através de *zero padding*<sup>5</sup> são tipicamente usadas para melhorar a visualização das medidas, como mostram as linhas sólidas na **FIGURA 6.5**, ainda que nenhuma informação nova seja criada com isso. Em geral, uma escolha adequada de janelas para a transformada de Fourier<sup>6</sup> pode ser uma ferramenta bastante útil para a análise dos resultados da THz-TDS. Uma discussão mais detalhada sobre esses aspectos foge do escopo desse trabalho, mas pode ser consultada em fontes como [156].

Em contraponto, um modelo de transmissão que leve em conta as múltiplas reflexões que aparecem na janela temporal da **FIGURA 6.4A** resultaria em extrações com uma melhor resolução espectral, tendo em vista que ele se aproveitaria das informações contidas em uma amostragem maior, sem depender da inserção artificial de zeros. Apesar disso, como o produto  $nd \approx 1,7$  mm é muito grande para satisfazer a condição de filmes finos<sup>7</sup>, o modelo desenvolvido na seção §3.3.3 não é aplicável. Dessa forma, a dispersão dos coeficientes ópticos só poderia ser extraída através de uma solução numérica do sistema 3.54, como discutido na seção §3.3.3, mas que não será trabalhada nessa tese.

De qualquer forma, como o índice de refração complexo recuperado na **FIGURA 6.5** se mostrou razoavelmente constante ao longo de toda banda útil, podemos considerar um modelo que não leve em conta as dispersões

$$\tilde{\mathcal{T}}(\nu, n, \kappa, d) = \frac{4(n + i\kappa)}{(n + i\kappa + 1)^2} e^{2\pi i(n+i\kappa-1)\nu d/c} \left[ 1 - \left( \frac{n + i\kappa - 1}{n + i\kappa + 1} \right)^2 e^{4\pi i(n+i\kappa)\nu d/c} \right]^{-1}, \quad (6.8)$$

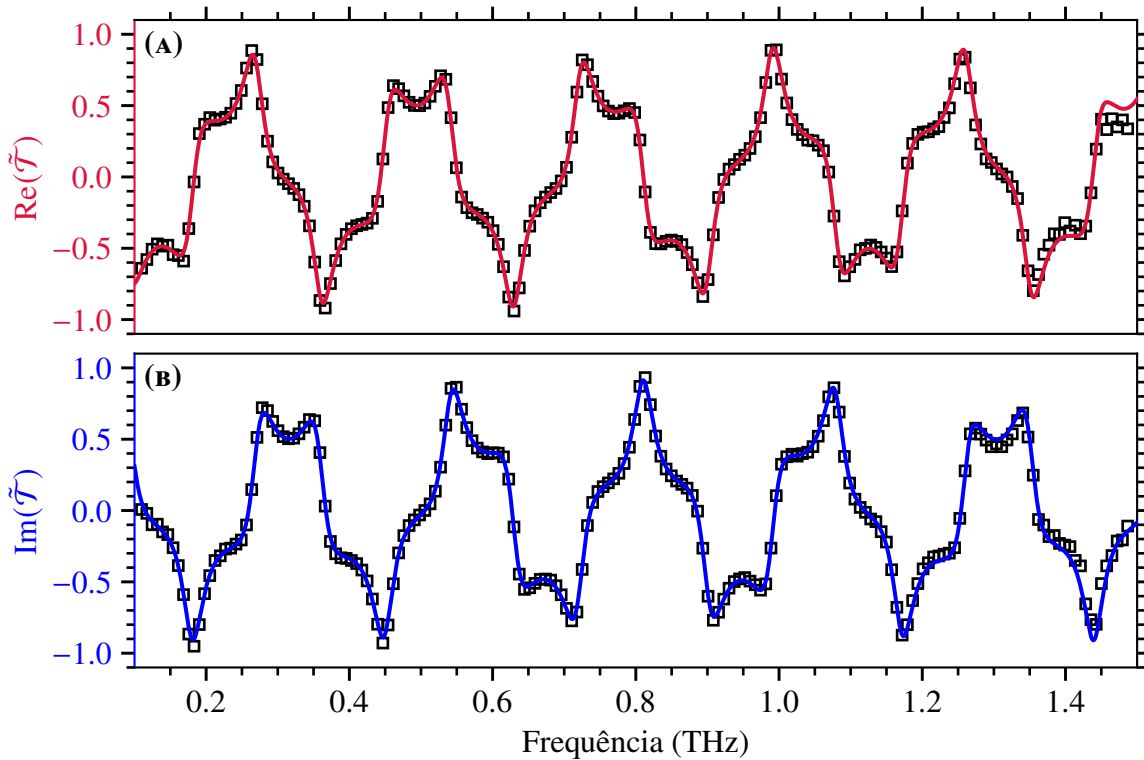
<sup>5</sup>Basicamente uma inserção de zeros ao final do sinal para aumentar a amostragem antes de performar a FFT.

<sup>6</sup>Com o uso ou não do já citado *zero padding*.

<sup>7</sup>Ver equação 3.55.

e utilizá-lo para encontrar as constantes<sup>8</sup>  $n$ ,  $\kappa$  e  $d$  que otimizam o seu ajuste ao coeficiente de transmissão complexo experimental  $\tilde{\mathcal{T}}_{\text{exp}}$  que pode ser determinado através das varreduras não-truncadas, como ilustradas pela FIGURA 6.4A,B.

De fato, os gráficos na FIGURA 6.6 mostram curvas que se ajustam bem aos pontos experimentais para ambas as partes real e imaginária de  $\tilde{\mathcal{T}}_{\text{exp}}$ . Os parâmetros otimizados pelo ajuste retornaram as constantes  $n = 3,589(4)$ ,  $\kappa = 0,21(2)$  e  $d = 0,4644(6)$  mm, com uma alta precisão, uma vez que o modelo é bastante sensível aos parâmetros.



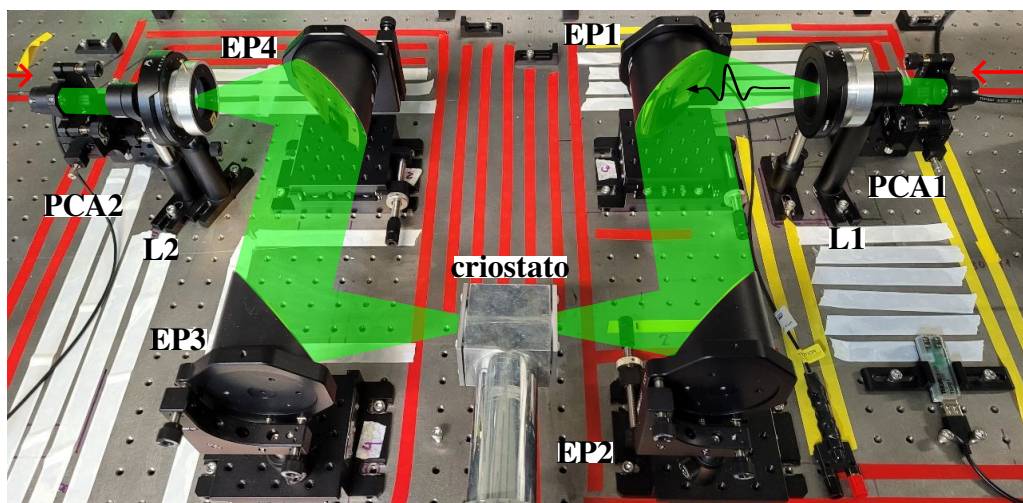
**FIGURA 6.6** Resultado do ajuste do modelo da equação 6.8 ao coeficiente de transmissão complexo experimental, considerando as múltiplas reflexões no substrato de GaAs (FIGURA 6.4A). Os quadrados representam os pontos experimentais, enquanto que as curvas foram calculadas a partir dos parâmetros otimizados  $n = 3,589(4)$ ,  $\kappa = 0,21(2)$  e  $d = 0,4644(6)$  mm.

Um aspecto interessante desses ajustes é que a determinação de  $n$  e  $\kappa$  não exigiram um conhecimento inicial da espessura do substrato, que também foi tratado como um parâmetro desacoplado. Dessa forma, a parte real do índice de refração foi determinada com um valor mais próximo da literatura de referência utilizada para a comparação [155], ao passo que também descobrimos que o  $d$  previamente considerado estava superestimado. De fato, se inserirmos  $d = 0,4644$  mm na equação 6.4, a estimativa estará corrigida e retornará também  $n \approx 3,58$ , como o encontrado aqui.

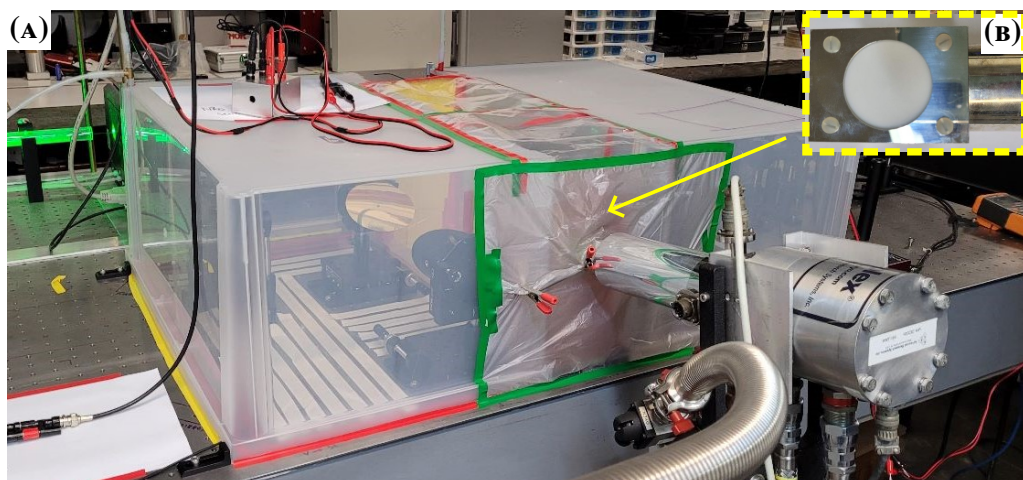
<sup>8</sup>Isto é, consideramos que eles não variem muito nessa faixa de frequências.

### 6.3 AVALIAÇÃO DA MONTAGEM PARA BAIXAS TEMPERATURAS

Nessa seção são apresentados os primeiros testes de medidas com um arranjo experimental que permite a THz-TDS em amostras submetidas a temperaturas criogênicas. Uma fotografia da montagem utilizada até o fim desse trabalho, baseada na **CONFIGURAÇÃO 7**, pode ser vista na **FIGURA 6.7**. Essa montagem foi encerrada em uma caixa seca para minimizar os efeitos da umidade, como mostra a fotografia da **FIGURA 6.8A**. Maiores detalhes sobre o criostato dedo-frio empregado podem ser consultados na seção §4.7.



**FIGURA 6.7** Fotografia de uma montagem óptica baseada no esquema da **CONFIGURAÇÃO 7**, com indicações dos caminhos ópticos do laser e o THz inseridas digitalmente. Nessa montagem, ambas as PCAs são do modelo bPCA e o criostato foi inserido no foco entre EP2 e EP3.



**FIGURA 6.8** Fotografia da caixa seca construída para expurgar a umidade, com um fluxo de nitrogênio gás, da montagem experimental para baixas temperaturas (**FIGURA 6.7**). (A) Visão externa da caixa. (B) Detalhe de uma das janelas ópticas de PTFE da câmara do criostato onde se deve dispor a amostra.

### 6.3.1 JANELAS ÓPTICA DE PFTE PARA O CRIOSTATO

Janelas ópticas de vidro comumente utilizadas em aplicações no IR não funcionam para a radiação terahertz, uma vez que perdas dielétricas extrínsecas de defeitos carregados são muito altas [20] e, por conseguinte, diminuem drasticamente a transmissão nessa região do espectro eletromagnético. Polímeros, por outro lado, possuem a propriedade de serem altamente transparentes à radiação terahertz [142] e, por isso, oferecem uma solução eficiente e barata para janelas ópticas para aplicações de THz. Considerando o criostato utilizado nesse trabalho, um par de janelas de PFTE foi fabricado com 3 mm de espessura cada. Entre elas, uma é usada para a entrada do feixe que deve incidir a amostra e outra para a saída do feixe transmitido, em direção à detecção. A fotografia de uma dessas janelas instaladas no criostato pode ser vista na **FIGURA 6.8B**.

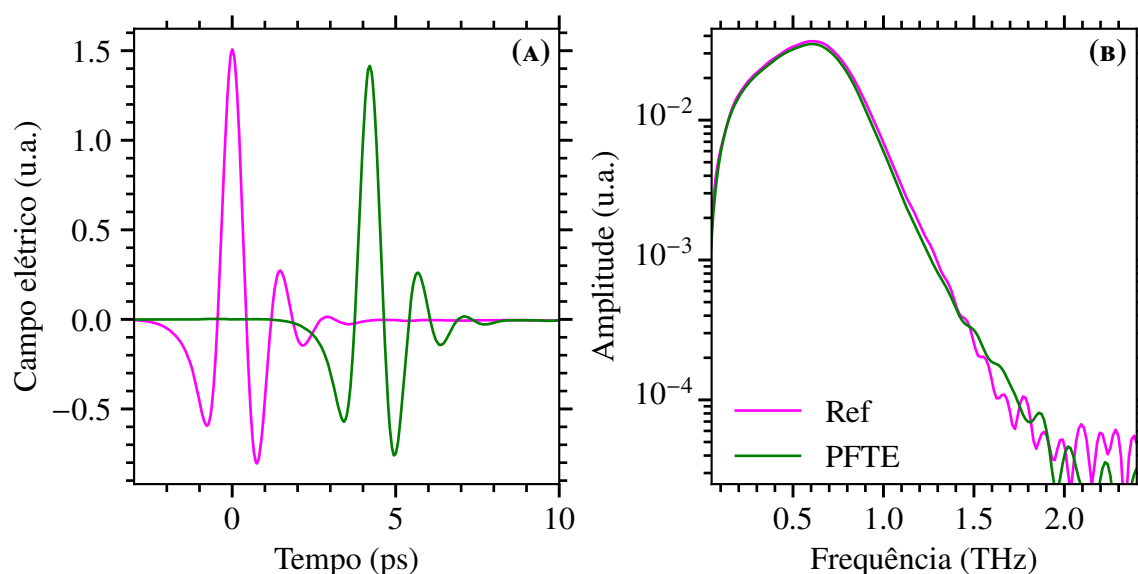
Antes de prosseguir com medidas dependentes da temperatura, a eficiência dessas janelas de PFTE foi ensaiada utilizando a montagem da **FIGURA 6.7**. Na **FIGURA 6.9** estão plotados os resultados dos traços temporais e das respectivas amplitudes espectrais, para as varreduras da transmissão e da referência, assim como foi feito para os experimentos anteriores nesse capítulo. É importante destacar que dificuldades inerentes do alinhamento dessa montagem<sup>9</sup> causaram uma diminuição na amplitude dos sinais medidos, de forma que o tempo de integração utilizado nessas varreduras foi aumentado para 300 ms com o intuito de se compensar a relação sinal-ruído.

Uma análise da transmissão, como a realizada para o substrato de GaAs na seção §6.2, fazendo uso do modelo para uma amostra espessa sem reflexões, resultou na extração dos coeficientes ópticos plotada no gráfico da **FIGURA 6.10B**. Esses resultados são característicos para o PFTE e concordam com o que pode se encontrar na literatura, como em [142]. Adicionalmente, a transmitância<sup>10</sup> de uma janela pôde ser calculada através de  $\mathbb{T} = |\tilde{\mathcal{T}}_{\text{exp}}|^2$ , como mostra o gráfico da **FIGURA 6.10A**. Já a transmitância total do par de janelas deve ser determinada por  $\mathbb{T}^2$ . Um índice de refração de  $n = 1,42$  significa que a primeira reflexão de cada janela só deve aparecer nas medidas temporais  $2nd/c \approx 28,4$  ps após o pulso principal da transmissão<sup>11</sup>. Tempos longos como esse são importantes para que as reflexões das janelas não atrapalhem a análise das amostras de interesse.

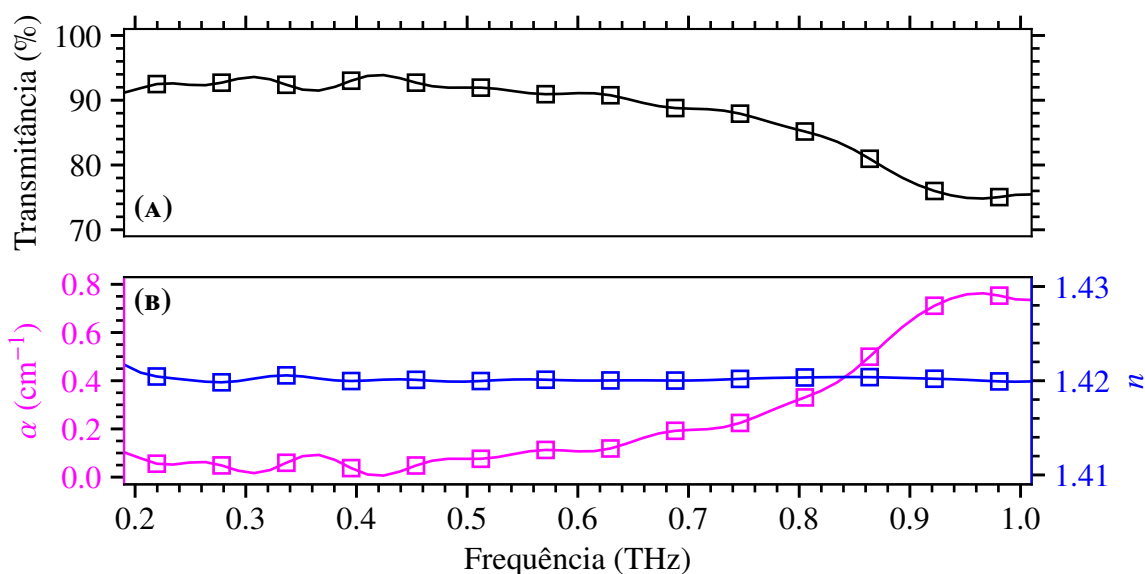
<sup>9</sup>Sobretudo por conta dos quatro espelhos parabólicos utilizados para focalizar e colimar o feixe de THz.

<sup>10</sup>Ver equação 3.32.

<sup>11</sup>Ver equação 6.5.



**FIGURA 6.9** Traços temporais e respectivas bandas espectrais de pulsos de interesse em um experimento de THz-TDS por transmissão em uma janela óptica de PFTE de 3 mm de espessura. (A) Janela temporal contendo o pulso de referência (curva em rosa) e o transmitido (curva em verde). (B) Amplitudes de cada FFT calculada a partir das curvas em (A).



**FIGURA 6.10** Parâmetros ópticos extraídos por THz-TDS de uma janela de PFTE calculados a partir da aplicação de um modelo de transmissão para amostras espessas aos dados experimentais. (A) Transmitância de uma janela de 3 mm de espessura. (B) Coeficiente de absorção  $\alpha$  e índice de refração real  $n$ .

### 6.3.2 DEPENDÊNCIA DOS COEFICIENTES DO GaAs COM A TEMPERATURA

Uma vez que o sistema construído foi demonstrado satisfatório para a obtenção dos coeficientes ópticos de um substrato de GaAs à temperatura ambiente ( $T = 300$  K), como discutido na seção §6.2, essas medidas puderam ser repetidas como função da temperatura para avaliar o funcionamento da montagem da FIGURA 6.7, a qual será importante sobretudo para a análise contida no CAPÍTULO 7.

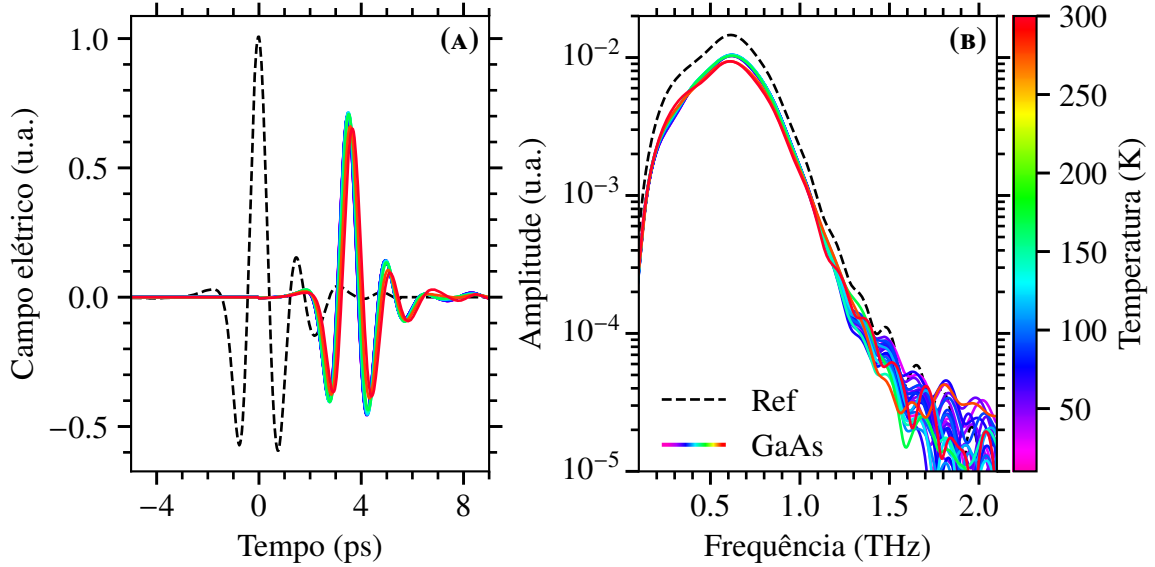
Para isso, o substrato de GaAs foi instalado no porta-amostras do criostato (ver FIGURA 4.17), com o contato térmico estabelecido através do uso de uma graxa para vácuo. Um dos maiores desafios do sistema, como pôde ser montado, é a necessidade de que o furo do porta-amostras – que permite que as transmissões pela amostra continuem seu caminho até a detecção – esteja bem alinhado com a cintura do feixe entre os espelhos EP2 e EP3. Como esse furo tem um diâmetro de 3 mm, que é comparável à largura do THz no foco, a eficiência das varreduras é bastante sensível a desalinhamentos do criostato, o que, em conjunto com prováveis desalinhamentos dos espelhos parabólicos, deve limitar um pouco mais a banda útil da montagem. Apesar disso, essa configuração se mostrou satisfatória para a obtenção de resultados importantes, principalmente quando avaliada à luz da análise apresentada no CAPÍTULO 7. Por ora, no contexto da presente seção, será suficiente observar que o resfriamento provocado pelo criostato induz modificações nos coeficientes ópticos do substrato de GaAs.

Consideremos, portanto, as diferentes varreduras que resultaram nos traços temporais apresentados no gráfico da FIGURA 6.11A. As curvas de linha sólida de variadas cores correspondem aos pulsos de THz transmitidos pela amostra para temperaturas entre 10 K e 300 K. Uma comparação preliminar entre elas indica que para temperaturas mais altas, tanto a atenuação de suas amplitudes quanto o atraso temporal são maiores do que para as temperaturas mais baixas. Adicionalmente, uma varredura de referência ao se retirar a amostra<sup>12</sup> se encontra representada na mesma FIGURA 6.11A pela curva de linha tracejada em preto, a qual será necessária para se calcular os coeficientes de transmissão complexos. Como já usual nessa tese, o gráfico da FIGURA 6.11B ao lado traz os resultados das amplitudes da FFT calculadas para cada traço temporal. Os coeficientes de transmissão devem, por outro lado, ser determinados a partir da razão dos valores complexos da FFT do pulso transmitido, sob cada temperatura, com os valores complexos da FFT do pulso de referência:

<sup>12</sup>Mantendo-se, entretanto, o porta-amostras vazio e as janelas ópticas de PFTE.

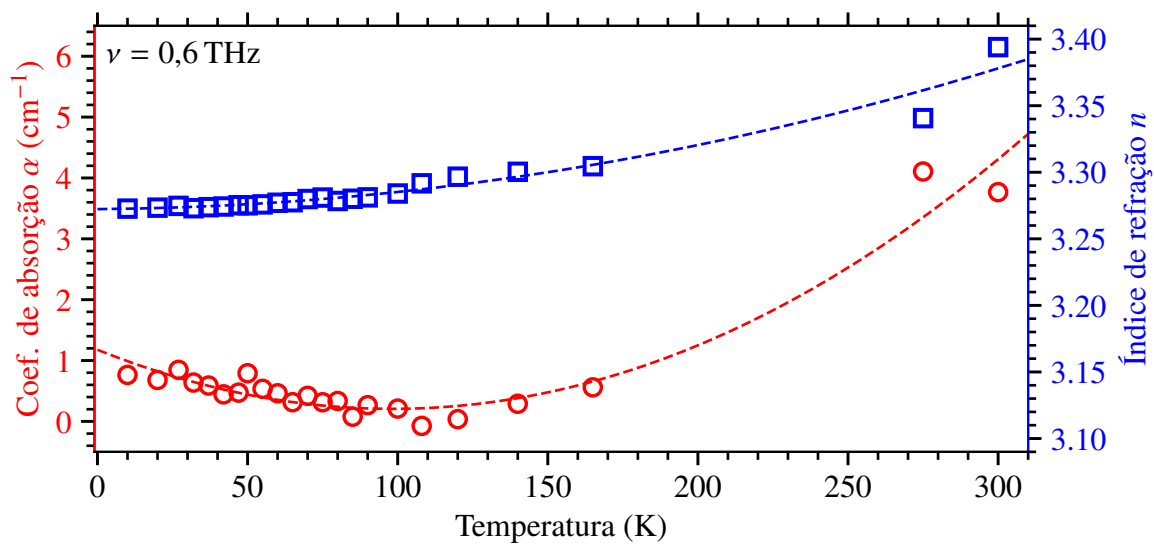


$$\tilde{\mathcal{T}}_{\text{exp}}(\nu, T) = \frac{\tilde{E}_{\text{GaAs}}(\nu, T)}{\tilde{E}_{\text{ref}}(\nu)}. \quad (6.9)$$



**FIGURA 6.11** Traços temporais e respectivas bandas espectrais de pulsos de THz transmitidos por um substrato de GaAs, de espessura nominal  $d = 0,5$  mm, submetido a diferentes temperaturas entre 10 K e 300 K, comparados a uma medida de referência sem a amostra. (A) A curva de linha tracejada em preto corresponde ao pulso de referência no domínio do tempo, enquanto que as curvas de linhas sólidas em variadas cores mostram os pulsos transmitidos pelo substrato para as diferentes temperaturas, em varreduras que foram realizadas durante o aquecimento do sistema (ver FIGURA 4.18). (B) Amplitudes de cada FFT calculada a partir das curvas em (A).

Assim como feito na seção §6.2, amplitude e fase de  $\tilde{\mathcal{T}}_{\text{exp}}(\nu, T)$  devem ser inseridas no sistema 6.7 que retornará as partes real e imaginária do índice de refração complexo do GaAs, como função das frequências espectrais, dessa vez para cada temperatura. Com isso, o gráfico da FIGURA 6.12 traz as variações do coeficiente de absorção  $\alpha$  (círculos vermelhos) e do índice de refração real  $n$  (quadrados azuis), no pico das amplitudes espectrais dos pulsos em  $\nu = 0,6$  THz, provocadas por  $T$ . Nota-se que, para a temperatura ambiente ( $T = 300$  K) os valores de cada um desses parâmetros correspondem ao esperado, quando comparados com os resultados apresentados nos gráficos da FIGURA 6.5. Além disso, os valores de ambos os parâmetros apresentados nesse gráfico decaem para as temperaturas mais baixas, exibindo uma resposta do sistema com  $T$ . As curvas tracejadas representam apenas linhas de tendência, a partir de uma suavização dos dados experimentais, para guiar a visualização dos comportamentos. De acordo com o que pode se encontrar na literatura [155, 157], a diminuição na absorção era de fato esperada. Por outro lado os mecanismos e o comportamento não serão discutidos nesse trabalho.



**FIGURA 6.12** Parâmetros ópticos extraídos por THz-TDS de um substrato de GaAs calculados a partir da aplicação de um modelo de transmissão para amostras espessas aos dados experimentais, como função da temperatura, especificamente para  $\nu = 0,6$  THz que corresponde ao pico das amplitudes espectrais dos pulsos. O comportamento para as outras frequências espectrais é similar. Os quadrados azuis são os resultados para o índice de refração real  $n$  e os círculos vermelhos correspondem aos respectivos coeficientes de absorção. Já as curvas tracejadas representam linhas de tendência a partir da suavização dos pontos experimentais.

## CAPÍTULO 7

# APLICAÇÃO DA THz-TDS AO ESTUDO DE FÔNONS ÓPTICOS NO PbTe

Nesse último capítulo antes das conclusões e considerações finais dessa tese, a montagem experimental implementada no **CAPÍTULO 5**, e avaliada no **CAPÍTULO 6**, é colocada à prova ao ser aplicada para as primeiras investigações de fenômenos físicos relevantes, em análises mais complexas do que as apresentadas anteriormente nesse trabalho. O telureto de chumbo (PbTe) é um semicondutor que vem atraindo atenção por conta de propriedades termoelétricas atrativas, o que incentiva o estudo de suas propriedades fonônicas através de técnicas como a THz-TDS. Dessa forma, antes de mais nada, a seção **§7.1** é reservada a uma breve revisão de conceitos teóricos que serão importantes para os fenômenos que se espera serem observados nas amostras, que são filmes finos de PbTe, de diferentes espessuras, introduzidos na seção **§7.2**. Esses filmes foram crescidos em substratos de fluoreto de bário (BaF<sub>2</sub>), cuja obtenção experimental da resposta espectral é discutida na seção **§7.3**. Linhas de absorção características de um fônon IR ativo, que se suaviza com a diminuição da temperatura, associado a uma instabilidade ferroelétrica na estrutura do PbTe, foram obtidas e são apresentadas na seção **§7.4**. Por fim, um modelo de transmissão por filmes finos construído ao final do **CAPÍTULO 3** foi utilizado para calcular as permissividades complexas, como mostradas na seção **§7.5**, e comparadas com um modelo físico adequado, de onde parâmetros de interesse otimizados puderam ser obtidos. A compatibilidade desses resultados com investigações recentemente publicadas em artigos de relevância ajudam a validar o arranjo experimental construído ao longo desse projeto.

## 7.1 CONCEITOS TEÓRICOS

Antes de partir para as medidas de THz-TDS por transmissão através de filmes finos de PbTe, realizada com a montagem construída nesse trabalho, a introdução de algum contexto teórico é importante – sobretudo para a análise dos resultados frente a modelos físicos adequados – e será apresentada brevemente nessa seção.

### 7.1.1 FÔNONS IR ATIVOS

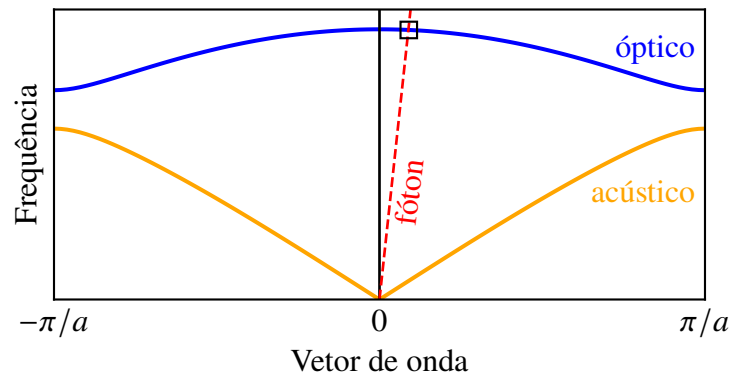
Em um sólido cristalino, os átomos dispostos na rede periódica não estão rigidamente fixos, uma vez que suas massas são finitas, assim como as forças de ligação que os mantêm unidos também o são [158]. Por outro lado, existem de fato posições de equilíbrio, na vizinhança das quais os átomos quando deslocados devem sentir forças restauradoras e, por conseguinte, vibrar em frequências características [4] determinadas classicamente pelos modos normais de vibração de um oscilador harmônico. Correspondentemente, em se tratando de um sistema quântico, os autoestados da energia serão discretos, o que motiva a definição do fônon como um *quantum* de vibração [159], similarmente ao que são os fótons para as ondas eletromagnéticas.

As frequências de ressonância de fônons ocorrem dentro de faixas equivalentes à região espectral do infravermelho (IR), incluindo a banda do THz. Mesmo assim, nem todos os modos interagirão com esse tipo de radiação, a não ser os chamados *fônons IR ativos*, definidos através de regras de seleção que podem ser derivadas pela teoria de grupo [4], cujos detalhes fogem do escopo desse trabalho. Um panorama geral, entretanto, será discutido no que se segue.

Os fônons de um cristal diatômico podem ser classificados em ramos ópticos e acústicos, como ilustram as curvas de linha contínua na FIGURA 7.1 que mostram a dispersão de fônons para uma rede unidimensional<sup>1</sup> de parâmetro  $a$ . Adicionalmente, os fônons também são classificados como longitudinais ou transversais, de acordo com a direção do deslocamento dos átomos com respeito à rede. Basicamente, a primeira condição para que um fóton seja absorvido por um fônon (IR ativo) é a de que as leis de conservação de energia e momento sejam satisfeitas. Para uma frequência finita não nula, isso só é possível ao ramo óptico, no ponto em que ele intercepta a dispersão do fóton (quadrado preto na FIGURA 7.1). Mas nem todos os fônons ópticos serão IR

---

<sup>1</sup>Em geral, para um cristal tridimensional (3D) a dispersão será mais complicada, com mais ramos, de acordo com as simetrias da estrutura cristalina.



**FIGURA 7.1** Dispersão de fônons ópticos (linha contínua em azul) e acústicos (linha contínua em laranja) para uma rede cristalina unidimensional diatômica de parâmetro  $a$ . Adicionalmente, a linha tracejada em vermelho corresponde à dispersão de fótons no cristal, retratada com uma inclinação menor do que uma fisicamente real para que ela seja distinguível do eixo das ordenadas. A absorção de um fóton por um fônon deve obedecer às leis de conservação de energia e momento, o que só pode ocorrer para o ramo óptico no ponto indicado pelo quadrado preto.

ativos. De fato, como as ondas eletromagnéticas são transversais, elas só se acoplam a fônons ópticos transversais (TO), e como esse acoplamento só deve ocorrer se os átomos estiverem carregados, apenas materiais com ligações polares poderão conter fônons IR ativos [4].

A resposta dielétrica da interação entre a luz e a rede cristalina através do fônon TO pode ser modelada pela aproximação do sistema por um oscilador Lorentziano, e se resume em uma expressão para a permissividade complexa dada por [20]

$$\tilde{\epsilon}_r(\nu) = \epsilon_\infty + (\epsilon_{st} - \epsilon_\infty) \frac{\nu_{TO}^2}{\nu_{TO}^2 - \nu^2 - i\nu\gamma_{TO}}, \quad (7.1)$$

onde  $\epsilon_\infty = \epsilon_r(\infty)$  é a constante dielétrica para altas frequências<sup>2</sup>,  $\epsilon_{st} = \epsilon_r(0)$  é a constante dielétrica estática,  $\nu_{TO}$  é a frequência de ressonância do fônon TO, e  $\gamma_{TO}$  é o fator de amortecimento que é inversamente proporcional ao tempo de vida do fônon<sup>3</sup>. A partir dessa equação 7.1, podemos prever uma linha de absorção de radiação aproximadamente centrada em  $\nu_{TO}$  com uma largura espectral aproximadamente igual a  $\gamma_{TO}$  [4]. No mais, a frequência do modo TO está relacionada com a frequência de ressonância de fônons ópticos longitudinais (LO) através da importante relação de Lyddane-Sachs-Teller (LST) [160]

$$\frac{\nu_{LO}^2}{\nu_{TO}^2} = \frac{\epsilon_{st}}{\epsilon_\infty}. \quad (7.2)$$

<sup>2</sup>Basicamente frequências correspondentes ao espectro visível.

<sup>3</sup>Bastante curto para fônons TO devido a anarmonicidades no cristal [4].

### 7.1.2 TRANSIÇÕES DE FASE ESTRUTURAIS E FÔNONS SUAVES

Diante de variações na temperatura ou na pressão, não é incomum que um cristal se transforme de uma estrutura cristalina para alguma outra, no que podemos nos referir como uma transição de fase estrutural [161]. Em geral, a estrutura  $\mathcal{A}$  estável para um cristal a  $T = 0$  K é aquela que possui a menor energia interna  $U$  dentre todas as possíveis. Por outro lado, para uma temperatura não nula, o que deve ser minimizada é a energia livre  $F = U - TS$ , com  $S$  sendo a entropia. Desse modo, em princípio pode existir alguma outra estrutura  $\mathcal{B}$  que possua um espectro de fônons mais suave<sup>4</sup>, com uma ocupação térmica média  $e$ , conseqüentemente, uma entropia maiores do que em  $\mathcal{A}$ . Basicamente, a condição para que haja uma transição de  $\mathcal{A}$  para  $\mathcal{B}$  é a de que exista uma temperatura crítica  $T_c$  tal que  $F_{\mathcal{A}}(T_c) = F_{\mathcal{B}}(T_c)$  [160].

Entender essas transições de fase estruturais é importante porque algumas propriedades macroscópicas do cristal devem se alterar nesse processo. Em particular, alguns materiais exibem uma transição de uma fase ferroelétrica para outra paraelétrica. Um ferroelétrico pode ser definido como um material em que uma polarização intrínseca da rede<sup>5</sup> pode ser revertida pela aplicação de um campo elétrico externo [162]. Durante a fase paraelétrica ( $T > T_c$ ) a constante dielétrica estática obedece uma lei de Curie-Weiss da forma [163]

$$\epsilon_{\text{st}}(T) \propto \frac{1}{T - T_c}, \quad (7.3)$$

onde  $T_c$  também pode ser referida como temperatura de Curie (ferroelétrica). Comparando essa expressão com a LST (equação 7.2), como  $\epsilon_{\infty}$  independe da temperatura [164] e supondo que esse também seja o caso para  $\nu_{\text{LO}}$  [160], poderemos observar o seguinte comportamento

$$\nu_{\text{TO}}^2(T) \propto T - T_c \quad (7.4)$$

para um fônon TO IR ativo que esteja associado à transição de fase estrutural, por isso também chamado de *fônon suave*. Ainda, de acordo com a equação 7.1, podemos monitorar esses modos suaves, por exemplo, através do deslocamento da linha de absorção que deve estar centrada em frequências cada vez menores conforme se diminui a temperatura, como será visto na análise das medidas apresentadas nesse capítulo.

<sup>4</sup>Isto é, com frequências comparativamente menores.

<sup>5</sup>Na fase ferroelétrica, o centro de carga positiva não coincide com o centro de carga negativa, resultando em um momento de dipolo elétrico não nulo mesmo na ausência de um campo elétrico externo.

## 7.2 AMOSTRAS

Um fato já bem estabelecido é o de que alguns dos semicondutores IV-VI exibem uma transição de fase estrutural do sal de rocha (NaCl) para uma estrutura romboédrica [165], detectável através de uma instabilidade ferroelétrica crescente com a diminuição da temperatura [166], acompanhada pela suavização do fônon TO. Entre esses compostos, o telureto de chumbo (PbTe) tem atraído particular atenção por conta de propriedades termoelétricas atrativas [167, 168]. A capacidade de se converter calor em energia elétrica, e vice-versa, abastece o interesse em se estudar materiais termoelétricos, principalmente no que se refere aos esforços em se compor soluções às demandas energéticas e ambientais [169, 170].

Embora a fase ferroelétrica do PbTe não seja de fato alcançável para temperaturas fisicamente factíveis<sup>6</sup>, uma ampla variação da constante dielétrica estática  $\epsilon_{st}$  e da frequência de ressonância  $\nu_{TO}$  do fônon TO, em uma dependência com a temperatura compatível com a lei de Curie, evidencia o comportamento paraelétrico desse material [171], além da instabilidade ferroelétrica, que costuma ser um ingrediente presente em bons materiais termoelétricos [172]. Ademais, a baixa condutividade térmica do PbTe vem sendo associada a dinâmicas de rede anômalas com um acoplamento anarmônico gigante dos modos acústicos longitudinais (LA) e ópticos transversais (TO) [173], o que também destaca a importância do estudo das propriedades fonônicas desses materiais.

Nesse cenário, considerando a frequência relativamente baixa do modo TO do PbTe, nomeadamente 0,96 THz à temperatura ambiente [174], observar a suavização desses fônons via THz-TDS pode fornecer não só uma prova mais contundente da montagem experimental implementada nesse trabalho, mas sobretudo iniciá-la ao contexto de estudos relevantes e atuais. Para isso, contamos com uma série de filmes finos<sup>7</sup> de PbTe monocristalinos – de espessuras  $d$  iguais a 100 nm, 300 nm e 500 nm – crescidos por epitaxia de feixe molecular (MBE) [175], sobre substratos de fluoreto de bário (BaF<sub>2</sub>)  $\langle 111 \rangle$  de espessura  $d_2 = 0,5$  mm, pelo grupo dos Drs. Eduardo Abramof e Paulo Rappl, no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), em São José dos Campos [176]. A análise dos resultados experimentais frente aos modelos físicos considerados será discutida a seguir.

---

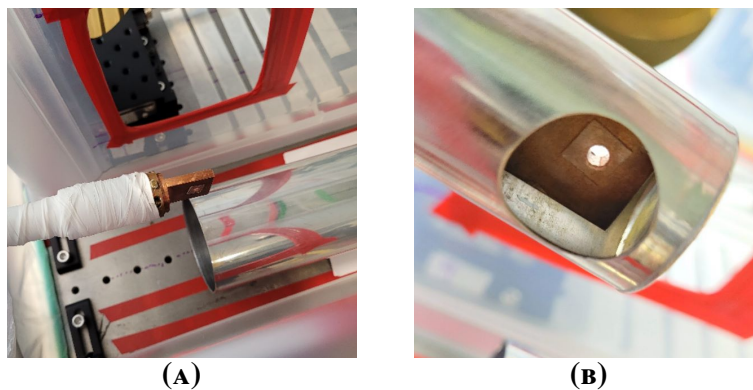
<sup>6</sup>Como veremos na análise das medidas, a temperatura de Curie para o PbTe pode ser extrapolada para valores abaixo do zero absoluto.

<sup>7</sup>De fato, para fótons de energias próximas à ressonância do fônon TO a absorção é muito grande [4] e uma espectroscopia de transmissão só é possível em filmes finos.

### 7.3 OBTENÇÃO DA RESPOSTA ESPECTRAL DO SUBSTRATO

Como mencionado previamente acima, na seção §7.2, os filmes finos de PbTe foram crescidos sobre um substrato de BaF<sub>2</sub>. Por outro lado, estamos interessados na resposta espectral da transmissão de pulsos de THz exclusivamente através dos filmes, de forma que precisamos isolar a contribuição do substrato. Nesse sentido, como discutido na seção §3.3, varreduras para um substrato de mesmas características, porém onde não foram crescidas amostras, devem ser realizadas e servirão de referência para a obtenção dos coeficientes de transmissão complexos dos filmes. É natural que comecemos, portanto, por essas medidas.

Para o presente experimento, a montagem óptica utilizada foi a mesma introduzida e avaliada na seção §6.3, a qual é baseada na CONFIGURAÇÃO 7, como mostra a fotografia da FIGURA 6.7. Adicionalmente, as fotografias da FIGURA 7.2 mostram como o substrato foi instalado no porta-amostras do criostato, com o contato térmico estabelecido através de uma graxa para vácuo. É importante destacar que as condições e os parâmetros das varreduras realizadas para o substrato serão replicados para as medidas nas amostras, de forma que os cuidados com o alinhamento do sistema devem ser atentados.

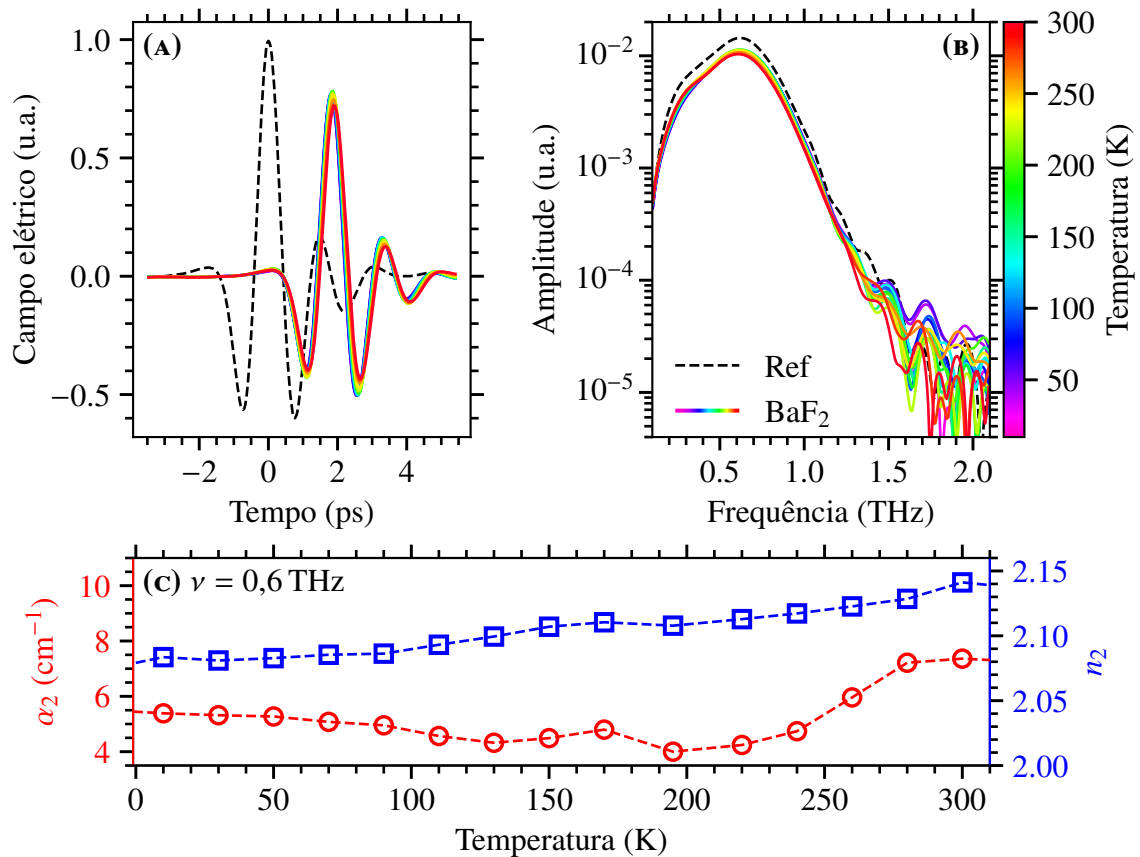


**FIGURA 7.2** Fotografias do substrato de BaF<sub>2</sub> instalado no porta-amostras do criostato. O contato térmico foi estabelecido através de uma graxa para vácuo.

No gráfico da FIGURA 7.3A encontram-se plotados os traços temporais dos pulsos de THz transmitidos pelo BaF<sub>2</sub> submetido a diferentes temperaturas entre 10 K e 300 K (curvas de linha contínua em diversas cores), comparados com uma varredura de referência sem o substrato (curva tracejada em preto), porém mantendo-se o porta-amostras e as janelas ópticas de PFTE do criostato. De acordo com a equação 6.4, o atraso de aproximadamente 2 ps observado entre o pico da referência e o pico da transmissão principal pode ser usado para uma estimativa de



$n_2 \approx 2,2$ , dada a espessura  $d_2 = 0,5$  mm do substrato<sup>8</sup>, o qual pode ser considerado espesso já que as reflexões devem estar apartadas por um atraso de aproximadamente 7,3 ps, segundo a equação 6.5. Como as reflexões limitam a resolução espectral das medidas ao truncarmos a varredura em uma janela que contenha apenas a transmissão principal, essa resolução deve ser menor aqui do que para o GaAs, como visto no CAPÍTULO 6.



**FIGURA 7.3** Resultados da THz-TDS por transmissão em um substrato de BaF<sub>2</sub> com 0,5 mm de espessura submetido a diferentes temperaturas entre 10 K e 300 K. (A) Traços temporais da transmissão e da varredura de referência. (b) Respetivas amplitudes espectrais das curvas em (A). (c) Coeficientes ópticos obtidos através do modelo para amostras espessas, como função da temperatura, no pico das amplitudes espectrais.

Como já usual, o gráfico da FIGURA 7.3B traz as amplitudes espectrais de cada um dos traços temporais, calculadas por FFT. Dos valores complexos, podemos calcular os coeficientes de transmissão para cada temperatura que, inseridos no modelo para uma amostra espessa, fornecerão os coeficientes ópticos relevantes do material, similarmente ao que foi feito na seção §6.3.2. Por fim, o gráfico da FIGURA 7.3C mostra a variação do índice de refração real (quadrados

<sup>8</sup>Na seção §3.3, convencionamos o índice 2 para todas as quantidades referentes ao substrato e o índice 1 para aquelas que dizem respeito à amostra crescida sobre ele. Nesse capítulo, o índice 1 será suprimido, mas o 2 será mantido para que não haja confusão.

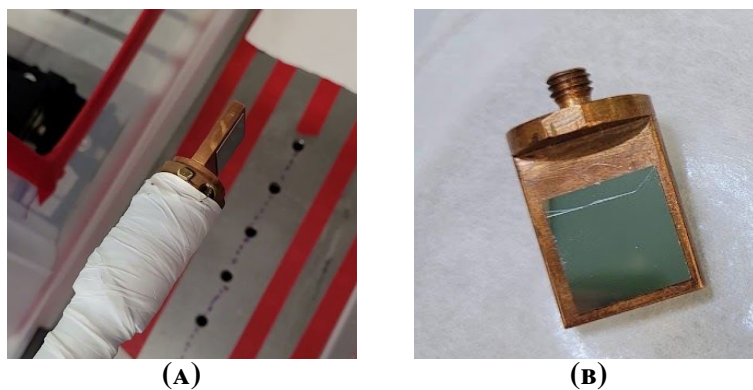
azuis) e do coeficiente de absorção (círculos vermelhos) do BaF<sub>2</sub> como função da temperatura em 0,6 THz, que corresponde ao pico das amplitudes espectrais (ver FIGURA 7.3B). É importante adicionar que  $n_2$  se manteve razoavelmente constante ao longo da banda útil e que, por isso, é o seu comportamento apresentado na FIGURA 7.3C que será aproveitado nos modelos que serão empregados nas próximas seções.

## 7.4 OBTENÇÃO DA RESPOSTA ESPECTRAL DO PbTe

Depois de recuperada a resposta espectral do substrato em que foram crescidos os filmes finos de PbTe de interesse, as varreduras de THz-TDS por transmissão devem ser repetidas para cada uma das amostras, idealmente para as mesmas temperaturas sob as quais o substrato foi ensaiado, já que os coeficientes de transmissão complexos experimentais dependentes da temperatura devem ser determinados a partir de

$$\tilde{\mathcal{T}}_d(\nu, T) = \frac{\tilde{E}_d(\nu, T)}{\tilde{E}_{\text{ref}}(\nu, T)}, \quad (7.5)$$

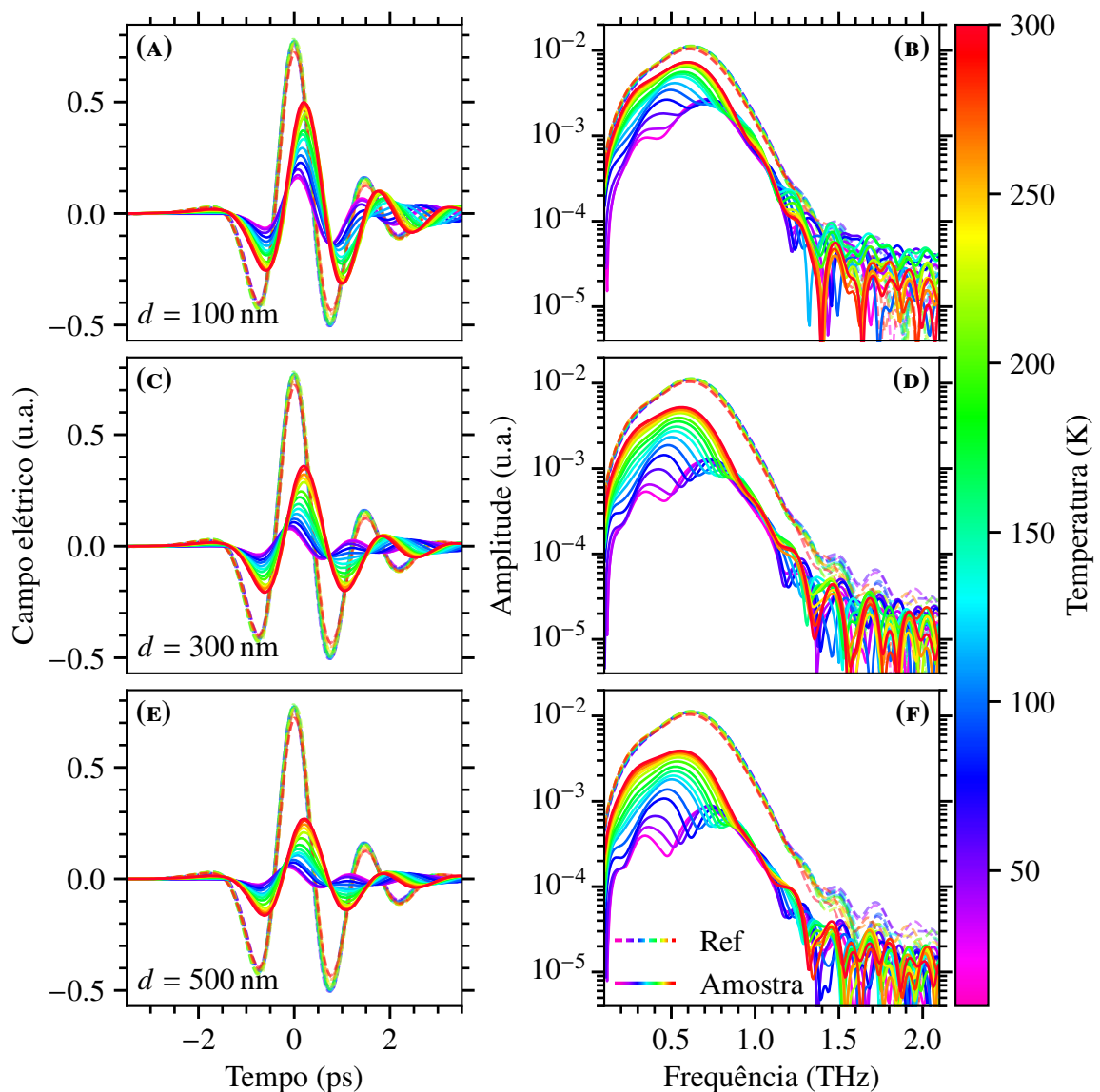
para cada filme de espessura  $d$ , onde  $\tilde{E}_d(\nu, T)$  são os respectivos resultados complexos da FFT das varreduras de transmissão pelas amostras, enquanto que  $\tilde{E}_{\text{ref}}(\nu, T)$  são os obtidos para o substrato, como descrito na seção §7.3 acima.



**FIGURA 7.4** Fotografias de uma das amostras de PbTe instalada no porta-amostras do criostato. O contato térmico foi estabelecido através de uma graxa para vácuo.

Um contexto experimental importante que deve ser explicitado é que, inevitavelmente para a instrumentação disponível, cada conjunto de varreduras deve ser realizado em um dia diferente do outro. Essencialmente, se tomarmos como base os gráficos da FIGURA 4.18B,C para a evolução temporal da temperatura no criostato, um ciclo de resfriamento de 300 K a 10 K

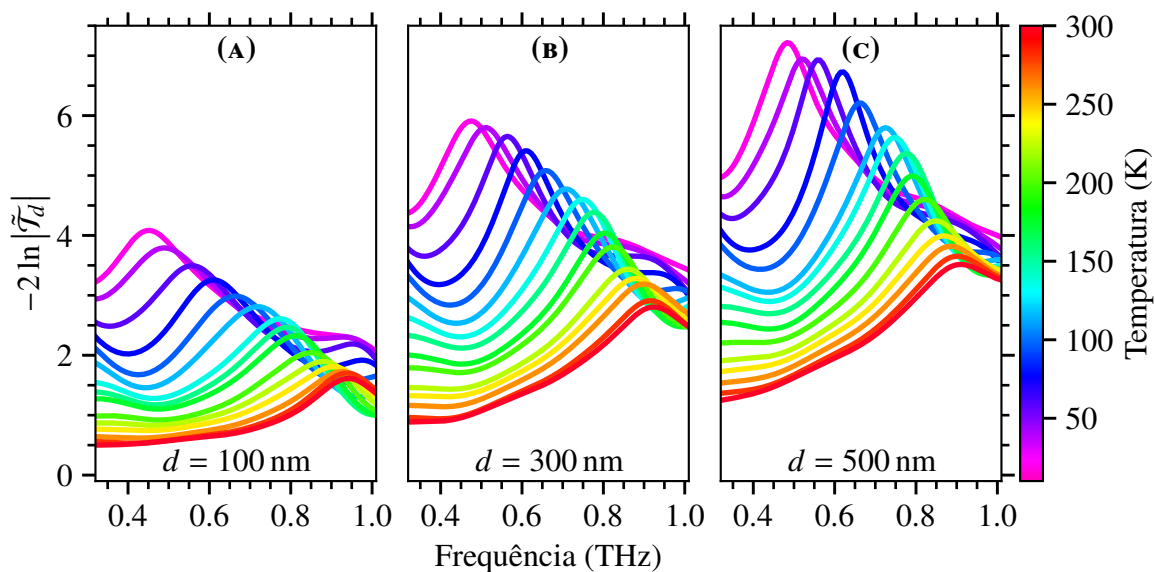
sucedido por um aquecimento natural de 10 K a 150 K deve durar em torno de 4 h, que devem ser no mínimo duplicadas para que o sistema retorne à temperatura ambiente e permita a troca da amostra, além de somado o tempo de se refazer o vácuo na câmara do criostato, entre outros detalhes técnicos. Apesar disso, se forem tomados os devidos cuidados com o alinhamento do sistema, a comparação com a referência não será prejudicada. Os resultados de cada uma das varreduras para as amostras com filmes de diferentes espessuras, comparadas com as varreduras de referência no substrato, encontram-se plotados nos gráficos da FIGURA 7.5.



**FIGURA 7.5** Varreduras de THz-TDS por transmissão em amostras com filmes finos de PbTe de diferentes espessuras  $d$  (apontadas na figura) e submetidos a variadas temperaturas entre 10 K e 300 K, comparadas com as varreduras de referência no substrato de BaF<sub>2</sub>. As curvas de linha contínua dizem respeito às amostras, enquanto que as tracejadas são referentes ao substrato. (A, C, E) Traços temporais dos pulsos de THz transmitidos. (B, D, F) Respectivas amplitudes espectrais, calculadas via FFT, das curvas à esquerda.

De imediato, podemos observar que, para os traços temporais na FIGURA 7.5A,C,E, a amplitude dos pulsos transmitidos pelas amostras é mais atenuada quanto maior a espessura do filme. Além disso, essa atenuação também tem uma resposta bastante acentuada com a temperatura, diferentemente do que ocorre para o substrato. Assim, depreendemos que a absorção pelo PbTe é maior para as temperaturas mais baixas, o que também é corroborado pelo comportamento que se repete nos gráficos das amplitudes espectrais dispostas na FIGURA 7.5B,D,F. Adicionalmente, essa perspectiva do domínio da frequência já evidencia um fenômeno esperado diante de tudo o que foi discutido nas seções §7.1 e §7.2, a saber, linhas de absorção dependentes da frequência.

Embora esses resultados das varreduras já sugiram que a absorção seja de fato muito grande para que o modelo 3.77 seja aplicável, podemos nesse primeiro momento tratar  $-2 \ln |\tilde{\tau}_d|$  como uma aproximação para a absorção de cada filme fino de espessura  $d$ , ao calcularmos os coeficientes de transmissão complexos através de 7.5. Com isso, recuperamos os comportamentos apresentados nos gráficos da FIGURA 7.6, que são compatíveis com as atenuações vistas para as curvas das amplitudes espectrais na FIGURA 7.5.



**FIGURA 7.6** Picos de absorção da radiação THz por filmes finos de PbTe de diferentes espessuras  $d$  (apontadas na figura) e submetidos a variadas temperaturas entre 10 K e 300 K. O comportamento observado sugere que essas curvas estejam retratando a suavização do modo fônon TO associado à instabilidade ferroelétrica do PbTe.

Assim, temos uma visualização de picos de absorção que se deslocam para as baixas frequências conforme a temperatura diminui, mas que partem de 300 K centrados em aproximadamente 0,9 THz, que é em torno da frequência esperada para a ressonância do fônon TO do PbTe, como discutido na seção §7.2. Portanto, ainda que qualitativamente, os gráficos da FI-

**FIGURA 7.6** sugerem que estejamos observando a suavização desse modo associado à instabilidade ferroelétrica do PbTe. Evidentemente que essa hipótese precisa de uma validação quantitativa frente a modelos físicos adequados. O que será discutido a seguir.

## 7.5 OBTENÇÃO E ANÁLISE DA PERMISSIVIDADE COMPLEXA

De acordo com o que foi discutido justamente ao final da seção §3.3.6 – quando construímos um modelo de transmissão que não dependa de que o coeficiente de extinção seja negligenciavelmente pequeno – podemos extrair a permissividade complexa do filme fino através do coeficiente de transmissão complexo com<sup>9</sup>

$$\tilde{\epsilon}_d(\nu, T) = i [n_2(T) + 1] \left[ \frac{1}{\tilde{\mathcal{T}}_d(\nu, T)} - 1 \right] \frac{c}{2\pi\nu d} - n_2(T), \quad (7.6)$$

lembrando que  $n_2$  é o índice de refração do substrato de BaF<sub>2</sub> em que os filmes de PbTe foram crescidos, e que o índice  $d$  (em  $\tilde{\epsilon}$  e  $\tilde{\mathcal{T}}$ ) está sendo usado para nos referirmos a quantidades específicas de cada filme de espessura  $d$ . Considerando as varreduras apresentadas na **FIGURA 7.5**, as partes real ( $\epsilon_1$ ) e imaginária ( $\epsilon_2$ ) da permissividade complexa, obtidas via equação 7.6, dependentes da frequência para cada temperatura, estão dispostas no gráficos da **FIGURA 7.7**. Para ambos os casos, as curvas foram encontradas com valores da ordem de  $\sim 10^4$ .

Antes de trabalharmos um modelo específico para a permissividade elétrica, podemos discutir, de modo geral, a forma dessas curvas. Consideremos as equações 3.23, que estabelecem a relação entre as partes real e imaginária tanto de  $\tilde{\epsilon}_r = \epsilon_1 + i\epsilon_2$  quanto do índice de refração complexo  $\tilde{n} = n + i\kappa$ . Para um limite em que  $\kappa$  seja muito pequeno quando comparado com  $n$ , teríamos correspondências quase diretas  $\epsilon_1 \leftrightarrow n$  e  $\epsilon_2 \leftrightarrow \kappa$  [4]. Evidentemente que esse não é o caso para essa situação, já que a absorção é bastante grande. Apesar disso, podemos observar um comportamento aproximadamente Lorentziano, em formatos que se assemelham a curvas típicas<sup>10</sup> de  $n$  e  $\kappa$ . Assim, entendemos que a resposta dielétrica obtida seja razoável.

Em particular, se o que observamos é realmente a suavização do fônon TO, existem pelo menos duas quantidades que gostaríamos de extrair, que devem caracterizar esse modo, a saber, a frequência de ressonância  $\nu_{\text{TO}}$  e a constante de amortecimento  $\gamma_{\text{TO}}$ . Um bom ponto de partida

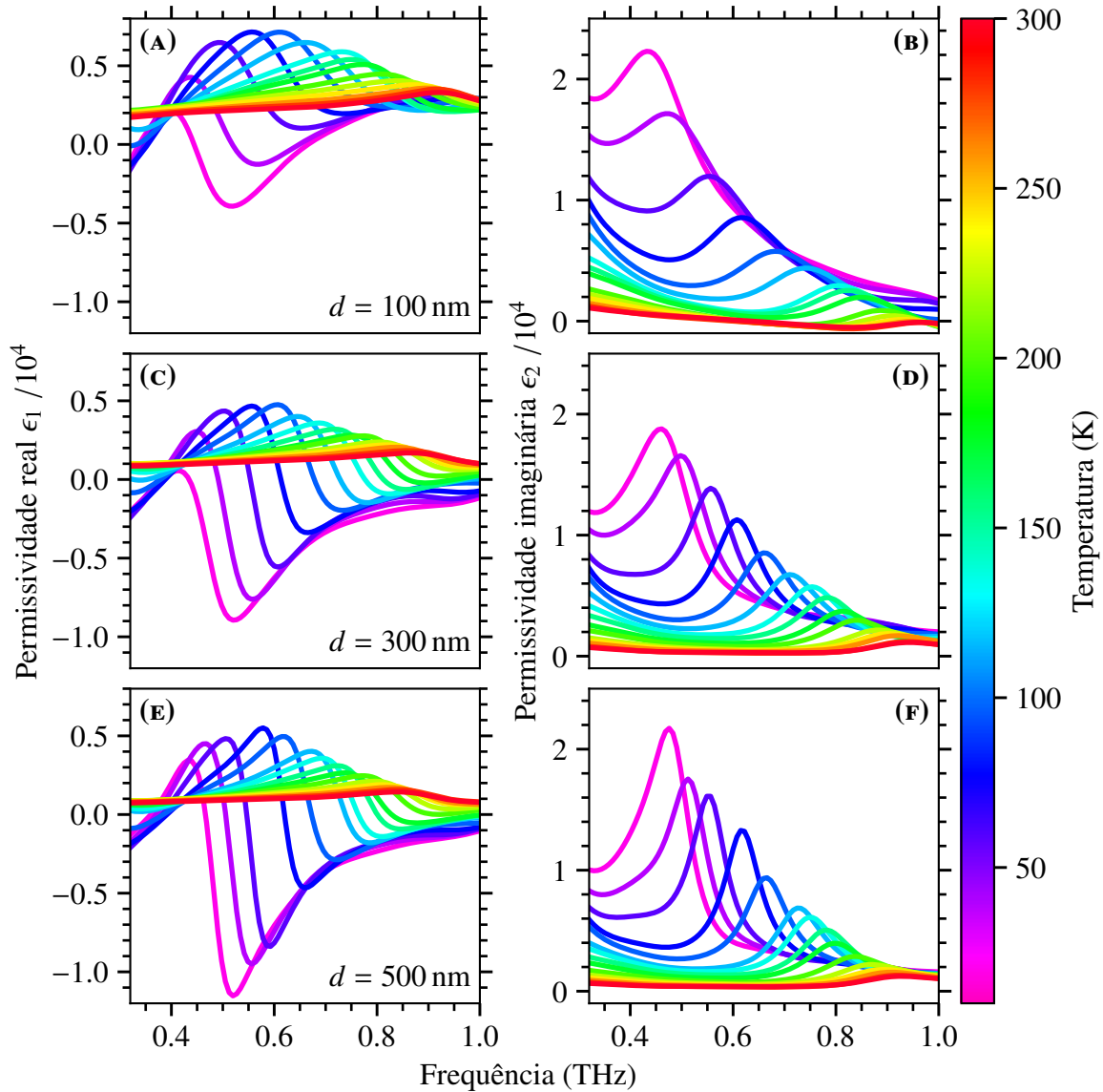
<sup>9</sup>equação 3.80

<sup>10</sup>Vide, por exemplo, o espectro de absorção pelo vapor d'água na **FIGURA 6.2**, lembrando que  $\alpha = 2\kappa\omega/c$ .

para o modelo físico será, portanto, a equação 7.1 que trata da permissividade da rede, com uma correção para incluir a contribuição de portadores livres de acordo com o modelo de Drude [165]

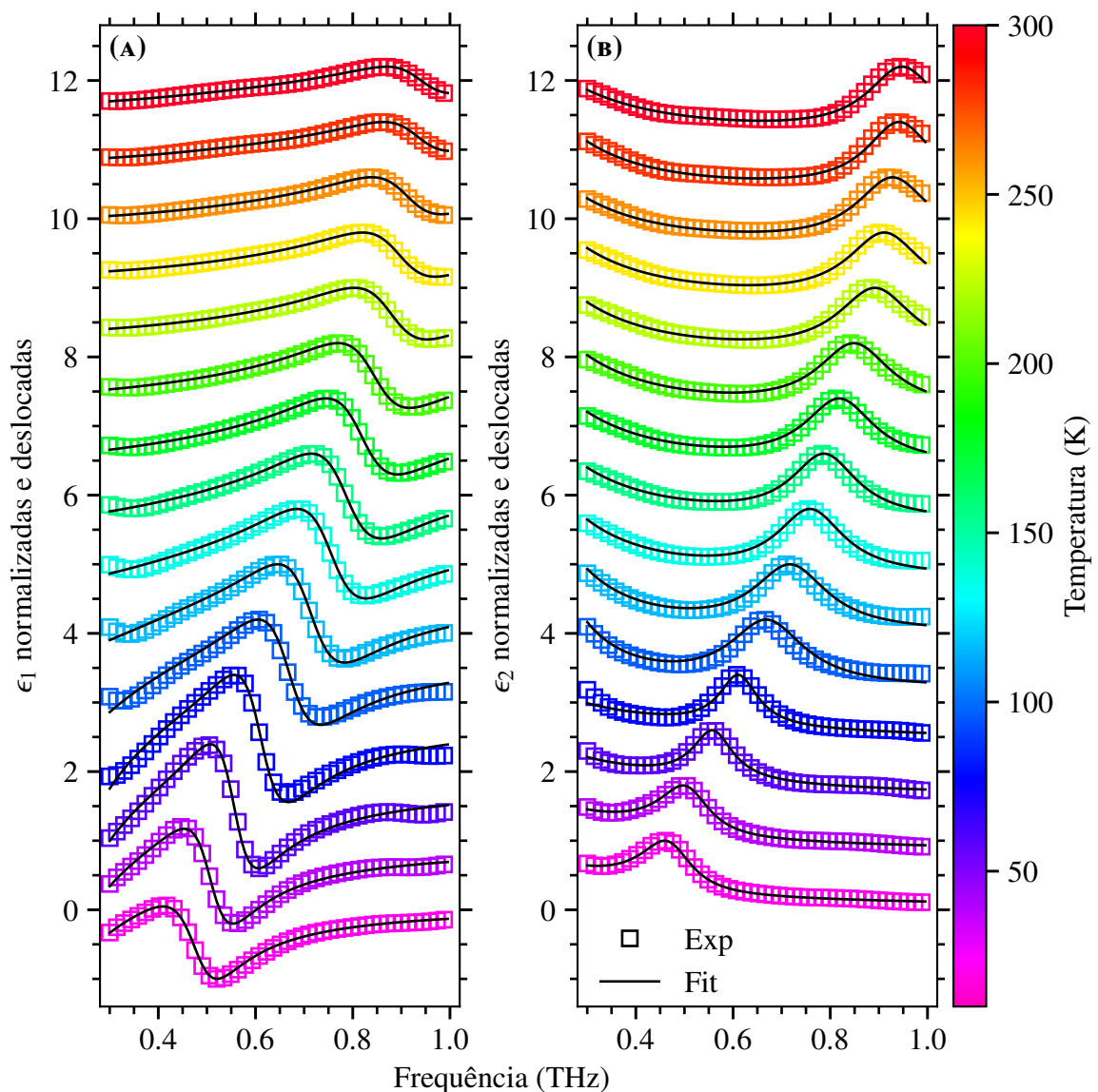
$$\tilde{\epsilon}_r(\nu) = \epsilon_\infty + (\epsilon_{st} - \epsilon_\infty) \frac{\nu_{TO}^2}{\nu_{TO}^2 - \nu^2 - i\nu\gamma_{TO}} - \frac{\nu_p^2}{\nu^2 + i\nu\gamma_\tau}, \quad (7.7)$$

onde  $\nu_p$  é a frequência de plasma e o fator de amortecimento  $\gamma_\tau$  é inversamente proporcional ao tempo médio entre colisões dos elétrons com os íons. Nesse trabalho, esse será o modelo utilizado para o ajuste das curvas apresentadas na FIGURA 7.7, cujos parâmetros otimizados devem retornar as quantidades de interesse discutidas mais acima.



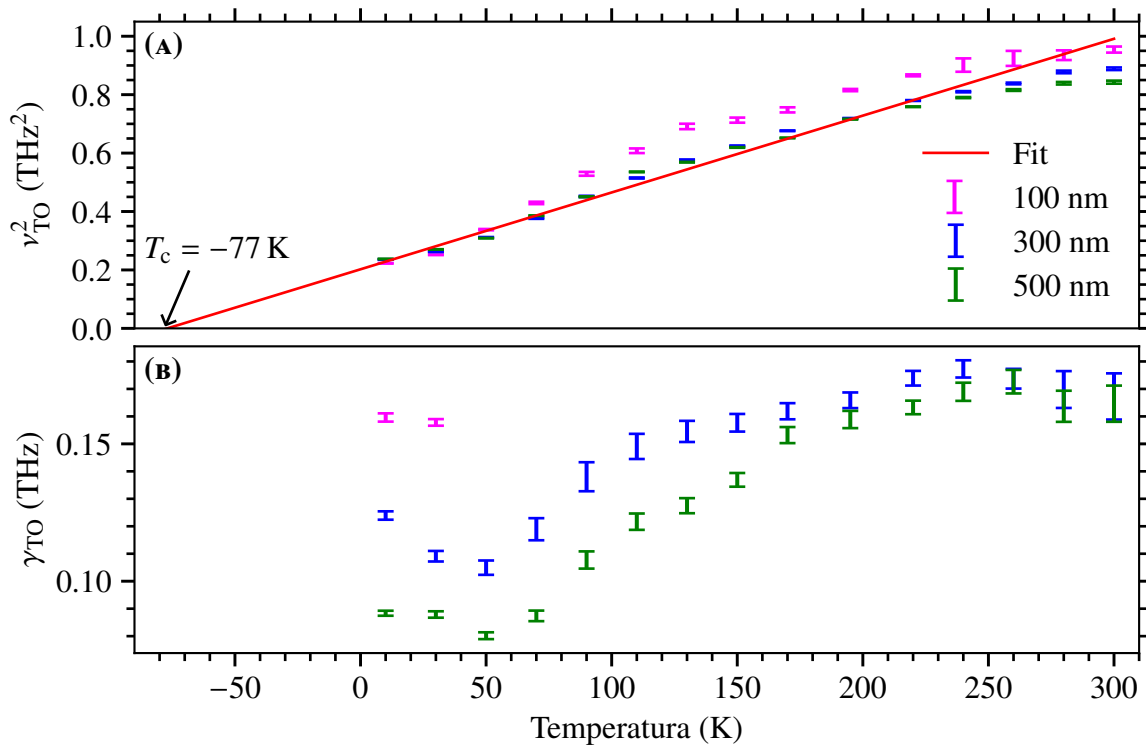
**FIGURA 7.7** Resposta dielétrica de filmes finos de PbTe, de diferentes espessuras  $d$  (apontadas na figura), submetidos a variadas temperaturas entre 10 K e 300 K, em função da frequência da radiação que os ilumina. (A, C, E) Parte real da permissividade elétrica, divididas por um fator  $10^4$ . (B, D, F) Respectivas partes imaginárias, também divididas pelo mesmo fator.

Consideremos, então, as curvas das permissividades do filme fino de espessura  $d = 300$  nm. No gráfico da FIGURA 7.8, elas foram dispostas normalizadas e deslocadas uma da outra para uma melhor visualização, onde os quadrados coloridos retratam os pontos experimentais. Por outro lado, as curvas de linha sólida em preto representam os resultados dos ajustes dos parâmetros otimizados do modelo 7.7 às partes real e imaginária das permissividades experimentais. Ajustes similares puderam ser realizados para os outros filmes. Como podemos ver, esses resultados sugerem que o modelo considerado seja, portanto, adequado para descrever o fenômeno observado nesse experimento.



**FIGURA 7.8** Resultados dos ajustes do modelo 7.7 às permissividades complexas obtidas experimentalmente para o filme fino de PbTe de espessura  $d = 300$  nm. Os quadrados coloridos retratam os pontos experimentais, enquanto que as curvas de linha sólida em preto representam os resultados dos ajustes com os parâmetros otimizados. Todas as curvas foram normalizadas e deslocadas para uma melhor visualização. (A) Parte real. (B) Parte imaginária.

Aqui vamos nos ater aos comportamentos obtidos para a frequência de ressonância  $\nu_{\text{TO}}$  do fônon e para as larguras  $\gamma_{\text{TO}}$ , como função da temperatura. Ambos podem ser visualizados nos gráficos da FIGURA 7.9, para as amostras de diferentes espessuras. Começando pelas frequências, vemos na figura FIGURA 7.9A que, ao tomarmos o quadrado de seus valores, eles de fato se aproximam do modelo de Curie-Weiss (equação 7.3), que descreve bem a suavização de um fônon associado a uma instabilidade ferroelétrica com a diminuição da temperatura. Mais especificamente, os dados para 300 nm e 500 nm concordaram melhor entre si e com o comportamento linear esperado, desviando um pouco para as temperaturas mais altas. Um ajuste linear simultâneo desses pontos (linha vermelha contínua na FIGURA 7.9A) foi utilizado para estimar uma temperatura de Curie de aproximadamente  $-77$  K, através de uma extrapolação para  $\nu_{\text{TO}}^2(T = T_c) = 0$ . É importante destacar que essa temperatura é compatível com valores que podem ser encontrados na literatura, como em [171], determinado em aproximadamente  $-79$  K através de medidas de capacitância.



**FIGURA 7.9** Parâmetros otimizados recuperados através do ajuste do modelo da equação 7.7 às permissividades complexas experimentais para filmes finos de PbTe de diferentes espessuras (apontadas na figura) submetidos a variadas temperaturas entre 10 K e 300 K. (A) Frequências de ressonância ao quadrado do fônon TO, a linha vermelha contínua corresponde ao resultado de um ajuste linear simultâneo dos pontos experimentais para 300 nm e 500 nm. (B) Larguras  $\gamma_{\text{TO}}$  (fatores de amortecimento) otimizadas, as quais são inversamente proporcionais ao tempo de vida do fônon (ver equação 7.1).



Já os valores para o filme de 100 nm divergem um pouco no gráfico de  $\nu_{\text{TO}}^2$ , mas sobretudo explodem para a maioria dos pontos das larguras otimizadas  $\gamma_{\text{TO}}$ , não aparecendo na escala do gráfico da FIGURA 7.9B. Será necessária uma análise mais cuidadosa no futuro para determinar se a baixa qualidade dos ajustes para essa amostra é proveniente de erros de fase causados por possíveis desalinhamentos da montagem no dia em que suas varreduras foram realizadas, ou se a janela de frequências limitada pela banda útil influenciou negativamente na otimização dos parâmetros. Apesar disso, com ajustes mais comportados para as duas temperaturas mais baixas, observamos o que também é visível nos gráficos das figuras 7.6 e 7.7, notadamente que as larguras  $\gamma_{\text{TO}}$  são maiores para os filmes de espessuras menores, o que corresponde a um decaimento mais rápido dos fônons.

Recentemente, foi publicado um estudo onde a primeira observação do diamagnetismo de fônons pôde ser realizada, através de uma espectroscopia de terahertz dependente da polarização, em filmes de PbTe na presença de campos magnéticos tão intensos quanto 25 T [172]. As medidas apresentadas nesse artigo foram realizadas na Universidade de Rice, no Texas, em colaboração com o grupo do Prof. Junichiro Kono, e utilizaram filmes finos também crescidos pelo INPE, mas com uma espessura  $d = 1,6 \mu\text{m}$ , portanto maior do que os estudados nessa tese. Comparativamente, um destaque importante é que as observações da suavização do modo TO obtidas aqui são compatíveis com as apresentadas em [172], na ausência de campo magnético. Esse é mais um indicativo da validação da montagem experimental implementada nessa tese, conferindo relevância aos resultados novos apresentados aqui.



# CAPÍTULO 8

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

### 8.1 CONCLUSÕES

O principal objetivo desse trabalho se concluiu com a implementação de um arranjo experimental preparado para investigar materiais com a técnica de espectroscopia de terahertz no domínio do tempo (THz-TDS), cujo desenvolvimento foi descrito ao longo dessa tese. Para isso, pulsos de terahertz com durações de picossegundos puderam ser gerados e detectados primariamente através de antenas fotocondutoras (PCAs) bombeadas por pulsos ópticos ultracurtos fornecidos por um oscilador laser infravermelho de femtossegundos. Por se tratar de uma montagem versátil – sobretudo no que se diz respeito à óptica para o THz – variadas configurações de emissão, propagação, e detecção puderam ser examinadas ao longo do projeto, ajudando a elucidar as vantagens e desvantagens da escolha dos diferentes elementos/dispositivos a serem empregados em configurações mais complexas. Naturalmente, como em toda e qualquer nova implementação, otimizações do sistema ainda podem ser trabalhadas, e serão remetidas ao fim desse capítulo. Apesar disso, resultados robustos foram obtidos comparáveis às expectativas, o que ajuda a validar a aplicabilidade da implementação como um todo, desde a construção da montagem óptica e dos métodos de aquisição de dados, aos modelos empregados para a extração de informações físicas relevantes.

Factualmente, a THz-TDS é uma técnica poderosa que tem se estabelecido como uma ferramenta importante para a caracterização de materiais no estado sólido (porém não somente),

o que pode ser verificado através do crescente volume de artigos e livros publicados a cada ano, resultado de uma rápida expansão tecnológica que a torna cada vez mais acessível. Implementar uma técnica desse tipo, em uma construção até então inédita a nível nacional, evidencia as contribuições científicas dessa tese, tendo em vista suas potenciais aplicações na análise de uma ampla gama de materiais. Com efeito, no estado atual do arranjo experimental desenvolvido, medidas de THz-TDS dependentes da temperatura já são uma realidade, enquanto que uma espectroscopia de terahertz dependente da polarização pode ser viabilizada através do uso dos polarizadores de grade (WGP) também examinados nesse trabalho. No mais, configurações de bombeio óptico e prova com terahertz (OPTH), além de uma magneto-espectroscopia com campos magnéticos intensos, também são planejadas com base na montagem atual. No momento da redação desse texto, o desenvolvimento da OPTH já se encontra iniciado em nosso laboratório.

O grande diferencial da THz-TDS, comparada a técnicas espectroscópicas convencionais, é notadamente sua capacidade de fornecer informações simultâneas de amplitude e fase. Nesse trabalho, modelos de transmissão foram discutidos e aplicados para a determinação de índices de refração e permissividades elétricas complexos. Nesse sentido, as respostas espectrais da transmissão pelo vapor d'água e através de amostras espessas de materiais como o arseneto de gálio (GaAs) e o politetrafluoretileno (PTFE), com resultados satisfatoriamente compatíveis com o que se pode encontrar na literatura, serviram como prova-de-conceito em uma primeira validação do sistema.

Uma aplicação mais contundente da técnica apresentada pôde ser explorada em medidas de transmissão através de filmes finos de telureto de chumbo (PbTe), de espessuras entre 100 nm e 500 nm, onde investigar suas propriedades fonônicas interessa aos esforços de se esclarecer a dinâmica por trás de suas propriedades termoelétricas atrativas. Especificamente, observamos uma linha de absorção dependente da temperatura que é compatível com o comportamento de suavização de um fônon óptico transversal (TO) infravermelho ativo. Efetivamente, a ampla variação da frequência de ressonância, de aproximadamente 0,9 THz a 0,4 THz, correspondente a um resfriamento do filme de 300 K a 10 K, caracteriza uma fase paraelétrica do material, com uma instabilidade ferroelétrica associada a uma transição de fase estrutural em uma temperatura de Curie extrapolada como  $-77$  K. Ademais, de acordo com modelos físicos adequados discutidos no texto, a largura da linha de absorção deve ser inversamente proporcional ao tempo de vida desse modo fônon, de forma que a observação de decaimentos mais rápidos nos filmes menos espessos merece uma análise mais aprofundada em trabalhos futuros.

## 8.2 PERSPECTIVAS FUTURAS

Usando medidas de propagação pelo espaço livre, primeiras estimativas para a banda útil do sistema construído foram logradas através de comparações com o piso de ruído, resultando em limites superiores de frequências em torno de 2 THz para as antenas TERA8-1 e de 1,5 THz para as bPCA adquiridas, enquanto que 0,1 THz pôde ser estimado como o limite inferior em ambos os casos. Por outro lado, à medida em que mais elementos ópticos são inseridos no caminho do THz, as observações feitas nesse trabalho apontam para uma limitação ainda maior dessa banda, possivelmente causada por alinhamentos não tão otimizados quanto o concebível. Nesse cenário, as baixas frequências podem acabar facilmente difratadas devido a seus comprimentos de onda longos, enquanto que possíveis atenuações de potência devem diminuir a eficiência da detecção para as frequências mais altas. De fato, no estudo dos filmes finos de PbTe, o espectro perde a coerência fora de uma faixa de praticamente 0,3 THz a 1 THz – em uma montagem com as antenas bPCA – que, embora tenha sido suficiente para a obtenção de resultados robustos, pode ser um empecilho para outras investigações.

Das otimizações mencionadas mais acima, está claro que uma manutenção do alinhamento óptico é a mais diretamente relacionável. Não obstante, algumas evidências coletadas ao longo dessa tese sugerem que o maior gargalo do sistema esteja associado aos pulsos do laser. Primeiramente, de acordo com informações da fabricante das antenas TERA8-1, elas devem ser capazes de fornecer pulsos de terahertz com componentes de frequência de até 4 THz, quando bombeadas por pulsos ópticos com larguras de banda maiores do que 10 nm. Embora essa relação não seja necessariamente direta, é significativo que estejamos obtendo a metade da banda de THz para antenas iluminadas por pulsos de laser que foram medidos com a metade da largura de banda recomendada (ver §4.1), *i.e.* 5 nm. Além disso, os testes de detecção via amostragem eletro-óptica de espaço livre (FSEOS) com cristais de telureto de zinco (ZnTe), por serem mais sensíveis ao estado do laser e terem retornado sinais com uma relação sinal-ruído menos favorável, serviram como um indicativo de que o sistema do laser também deva ser melhor otimizado.

Dentre as outras perspectivas futuras que decorrem desse trabalho, a adaptação da montagem para incluir o bombeio óptico de amostras em uma técnica de OPTP, como também mencionado mais acima, já está em curso e tem o potencial de permitir a recuperação da di-

nâmica ultrarrápida de portadores fotoexcitados. Adicionalmente, o laboratório já dispõe de um criostato equipado com bobinas supercondutoras que pode ser utilizado, em princípio, para medidas magneto-ópticas com o THz. Para isso, suas janelas ópticas de vidro precisam ser substituídas por outras que sejam próprias para a radiação terahertz. Embora essa não seja uma tarefa trivial, além de demandar cuidados específicos por se tratar de um sistema delicado, não é infactível que ela seja realizada em trabalhos futuros.

# APÊNDICE A

## PROGRAMAS PARA O CONTROLE DO EXPERIMENTO

Esse apêndice reúne alguns trechos de códigos e rotinas que foram utilizados no desenvolvimento de programas para o controle de varreduras e da aquisição de dados em experimentos com o arranjo para THz-TDS construído no [CAPÍTULO 5](#). Todos os códigos apresentados aqui foram escritos em Python 3, escolhida como linguagem principal devido à sua versatilidade, principalmente quando comparada a programas em LabVIEW tipicamente utilizados em laboratórios de pesquisa<sup>1</sup>. Os pacotes mais importantes para a comunicação com os principais instrumentos utilizados na montagem experimental foram o pyVISA [177], que é basicamente um *wrapper* para bibliotecas compartilhadas VISA<sup>2</sup>, e o pythonnet [178], o qual fornece uma integração com o .NET *common language runtime* (CLR)<sup>3</sup>.

Essencialmente, a estrutura mínima de um programa de controle do experimento necessita de se estabelecer uma comunicação com o amplificador *lock-in* (LIA) e com a linha de atraso. Os códigos [A.1](#) e [A.2](#) trazem classes que podem ser utilizadas para criar objetos (instâncias) dessas comunicações. Do LIA precisamos basicamente recuperar o sinal lido pelo seu canal 1, que está em fase com a modulação, através do método `get_X`. Enquanto que o controle do amplificador *lock-in* é bastante direto através do protocolo VISA, a comunicação com a linha

---

<sup>1</sup>Além disso, também pesa a favor do Python o fato de ele ser de código aberto, ao contrário do LabVIEW que, por ser um software proprietário, necessita de licenças novas a cada nova versão.

<sup>2</sup>Um protocolo utilizado pela maioria dos instrumentos.

<sup>3</sup>Especificamente necessário para a comunicação com o *driver* KBD101 do motor da linha de atraso *Thorlabs* ODL100/M.

de atraso foi mais trabalhosa de se desenvolver em Python, devido à necessidade da integração com uma API .Net. Dos métodos mais importantes apresentados no **CÓDIGO A.2**, `move_to` e `get_position` permitem, respectivamente, mover e requisitar a posição atual da linha de atraso.

Ao longo do texto, foi mencionado um primeiro programa em que os pontos experimentais são coletados ao se movimentar a linha de atraso continuamente. Uma estrutura mínima para um programa desse tipo pode ser vista no **CÓDIGO A.4**, através da função `medida_continua`, que recebe um objeto do tipo `LockIn` (ver **CÓDIGO A.1**), um objeto do tipo `KBD101` (ver **CÓDIGO A.2**), a posição `start` da linha de atraso ao início da varredura, e `end` ao final, além da velocidade `vel` do escaneamento, e retorna listas das posições e dos respectivos sinais medidos. A resolução temporal correspondente a essas posições pode ser determinada através da equação 3.25.

Por outro lado, um programa em que os pontos experimentais são coletados em passos pode ser interessante por já fornecer uma amostragem igualmente espaçada no tempo, além de permitir que o tempo de integração pelo LIA seja respeitado para cada ponto medido. Uma estrutura mínima para um programa desse tipo pode ser vista no **CÓDIGO A.5**, onde pode ser interessante o uso dos pacotes `NumPy` [179] e `Pandas` [180], como apontado. A função `medida_em_passos` recebe os mesmos parâmetros que `medida_continua`, além do tamanho `step` do passo da linha de atraso e do valor da constante temporal `tcons` que deve ser aguardada antes de medir cada ponto, e retorna um `Pandas DataFrame` com as posições e respectivos sinais medidos.

No mais, esses programas podem ser aprimorados com aquisições de informações da temperatura no criostato (ver seção §4.7) através da classe `Multimeter` apresentada no **CÓDIGO A.3**, por exemplo. Adicionalmente, interfaces gráficas de usuário (GUI) também podem ser construídas através do uso de pacotes como `Tkinter` [181] ou `PyQt/PySide` [182, 183]. Por fim, embora um monitoramento por gráficos em tempo real até seja possível de se configurar com o pacote `Matplotlib` [184], essa tarefa pode ser realizada mais eficientemente através do pacote `PyQtGraph` [185].

```
1 from pyvisa import ResourceManager
2
3
4 class LockIn:
5     """ Uma classe para a comunicacao com o LIA SRS SR830.
6
7     Atributos:
8         device (Resource): Uma instancia do LIA
```



```

9
10     Metodos:
11         connect(visa_address): Inicia a comunicacao com o LIA no endereco especificado
12         disconnect(): Encerra a comunicacao com o LIA conectado
13         get_X(): Requisita o valor lido pelo canal 1 do LIA
14         get_Y(): Requisita o valor lido pelo canal 2 do LIA
15     """
16
17     def __init__(self):
18         """ Inicia a instancia com um dispositivo vazio """
19         self.device = None
20
21     def connect(self, visa_address):
22         """ Inicia a comunicacao com o LIA no endereco especificado
23
24             Parametro:
25                 visa_address (str): endereco VISA do LIA
26         """
27         rm = ResourceManager()
28         self.device = rm.open_resource(visa_address)
29
30     def disconnect(self):
31         """ Encerra a comunicacao com o LIA conectado """
32         self.device.close()
33         self.device = None
34
35     def get_X(self):
36         """ Requisita o valor lido pelo canal 1 do LIA
37
38             Retorna:
39                 X (float): valor lido pelo canal 1
40         """
41         X = float(self.device.query("OUTP?1"))
42         return X
43
44     def get_Y(self):
45         """ Requisita o valor lido pelo canal 2 do LIA
46
47             Retorna:
48                 Y (float): valor lido pelo canal 2
49         """
50         Y = float(self.device.query("OUTP?2"))
51         return Y

```

**CÓDIGO A.1** Aquisição de dados com o amplificador *lock-in* SR830 (ver §4.4). Classe básica cujas instâncias podem ser utilizadas para requisitar ao LIA informações mínimas necessárias em um experimento de THz-TDS. Uma lista com outros comandos que podem ser enviados ao SR830 consta no manual do equipamento [186].

```

1 import sys
2 import clr
3 from System import String
4 from System import Decimal
5 from System.Collections import *
6
7 if not r"C:\Program Files\Thorlabs\Kinesis" in sys.path:
8     sys.path.append(r"C:\Program Files\Thorlabs\Kinesis")
9
10 clr.AddReference("Thorlabs.MotionControl.DeviceManagerCLI")
11 from Thorlabs.MotionControl.DeviceManagerCLI import DeviceManagerCLI
12
13 clr.AddReference("Thorlabs.MotionControl.KCube.BrushlessMotorCLI")
14 from Thorlabs.MotionControl.KCube.BrushlessMotorCLI import KCubeBrushlessMotor
15
16

```

```

17 class KBD101:
18     """ Uma classe para controlar a linha Thorlabs ODL100/M movida pelo driver KBD101.
19
20     Atributos:
21         device (KCubeBrushlessMotor): Uma instancia do motor de passo
22
23     Metodos:
24         connect(serial): Inicia a comunicacao com o driver KBD101 com serial especificado
25         disconnect(): Encerra a comunicacao com o driver KBD101 conectado
26         start_polling(rate=50): Inicia o loop de atualizacao de status
27         stop_polling(): Encerra o loop de atualizacao de status
28         set_velocity(velocity, acceleration=999): Define a velocidade e aceleracao
29         move_to(position, timeout=60000): Move a linha para uma posicao especifica
30         get_position(): Requisita a posicao atual
31
32     """
33
34     def __init__(self):
35         """ Inicia a instancia com um dispositivo vazio """
36         self.device = None
37
38     def connect(self, serial):
39         """ Inicia a comunicacao com o driver KBD101 com serial especificado
40
41         Parametro:
42             serial (str): Numero serial do driver que sera conectado
43         """
44         self.device = KCubeBrushlessMotor.CreateKCubeBrushlessMotor(serial)
45         self.device.Connect(serial)
46         self.device.LoadMotorConfiguration(serial)
47
48     def disconnect(self):
49         """ Encerra a comunicacao com o driver KBD101 conectado """
50         self.device.Disconnect()
51         self.device = None
52
53     def start_polling(self, rate=50):
54         """ Inicia a atualizacao de status
55
56         Parametro:
57             rate (int): taxa de atualizacao em ms
58         """
59         self.device.StartPolling(rate)
60
61     def stop_polling(self):
62         """ Encerra o loop de atualizacao de status """
63         self.device.StopPolling()
64
65     def set_velocity(self, velocity, acceleration=999):
66         """ Define a velocidade e a aceleracao da varredura
67
68         Parametros:
69             velocity (float): velocidade em mm/s
70             acceleration (float): aceleracao em mm/s/s
71         """
72         self.device.SetVelocityParams(Decimal(velocity), Decimal(acceleration))
73
74     def move_to(self, position, timeout=60000):
75         """ Move a linha para uma posicao especifica
76
77         Parametros:
78             position (float): posicao em mm
79             timeout (int): tempo maximo em ms que deve ser aguardado ate se encerrar o
80                 movimento e retornar a funcao. Se timeout == 0, retorna a
81                 funcao imediatamente, mas a linha continua seu movimento ate
82                 o fim
83         """
84         self.device.MoveTo(Decimal(float(position)), timeout)
85
86     def get_position(self):

```

```

86     """ Requisita a posicao atual
87
88     Retorna:
89         position (float): Posicao em mm
90     """
91     position = float(str(self.device.Position).replace(',','.'))
92     return position

```

**CÓDIGO A.2** Controle da linha de atraso ODL100/M (ver §4.5). Classe básica cujas instâncias podem ser utilizadas para a comunicação com o *driver* KBD101 através de métodos mínimos necessários em um experimento de THz-TDS.

```

1 from pyvisa import ResourceManager
2
3
4 class Multimeter:
5     """ Uma classe para a comunicacao com o multmetro Agilent 34410A.
6
7     Atributos:
8         device (Resource): Uma instancia do multmetro
9
10    Metodos:
11        connect(visa_address): Inicia a comunicacao com o multmetro especificado
12        disconnect(): Encerra a comunicacao com o multmetro conectado
13        get_volt(): Requisita o valor de tensao medido
14        get_curr(): Requisita o valor de corrente medido
15        get_fres(): Requisita o valor de resistencia de 4 pontos medido
16        get_res(): Requisita o valor de resistencia medido
17
18    """
19    def __init__(self):
20        """ Inicia a instancia com um dispositivo vazio """
21        self.device = None
22
23    def connect(self, visa_address):
24        """ Inicia a comunicacao com o multmetro especificado
25
26        Parametro:
27            visa_address (str): endereco VISA do multmetro
28        """
29        rm = ResourceManager()
30        self.device = rm.open_resource(visa_address)
31
32    def disconnect(self):
33        """ Encerra a comunicacao com o multmetro conectado """
34        self.device.close()
35        self.device = None
36
37    def get_volt(self):
38        """ Requisita o valor de tensao medido
39
40        Retorna:
41            volt (float): valor da tensao em V
42        """
43        volt = float(self.instr.query("MEAS?"))
44        return volt
45
46    def get_curr(self):
47        """ Requisita o valor de corrente medido
48
49        Retorna:
50            curr (float): valor da corrente em A
51        """
52        curr = float(self.instr.query("MEAS:CURRE?"))
53        return curr
54

```

```

55 def get_fres(self):
56     """ Requisita o valor de resistencia de 4 pontos medido
57
58     Retorna:
59         fres (float): valor da resistencia de 4 pontos em ohms
60     """
61     fres = float(self.instr.query("MEAS:FRES?"))
62     return fres
63
64 def get_res(self):
65     """ Requisita o valor de resistencia medido
66
67     Retorna:
68         res (float): valor da resistencia em ohms
69     """
70     res = float(self.instr.query("MEAS:RES?"))
71     return res

```

**CÓDIGO A.3** Aquisição de dados com o multímetro de bancada 34410A (ver §4.7). Classe básica cujas instâncias podem ser utilizadas para requisitar ao multímetro informações de medições básicas.

```

1 import time as tm
2
3
4 def medida_continua(lockin, delayline, start, end, vel):
5     """ Executa uma varredura continua e retorna listas com as posicoes e sinais medidos.
6
7     Parametros:
8         lockin (LockIn): Uma instancia da classe LockIn
9         delayline (KBD101): Uma instancia da classe KBD101
10        start (float): Posicao de inicio da varredura da linha de atraso, em mm
11        end (float): Posicao em que se encerra a varredura da linha de atraso, em mm
12        vel (float): Velocidade de varredura da linha de atraso, em mm/s
13
14    Retorna:
15        pos, sig (list, list): Listas das posicoes coletadas e respectivos sinais medidos
16    """
17    dt = .1 # 1 ponto medido a cada 100ms
18
19    delayline.start_polling()
20    delayline.set_velocity(100)
21    delayline.move_to(start)
22
23    pos = [delayline.get_position()]
24    sig = [lockin.get_X()]
25
26    delayline.set_velocity(vel)
27    delayline.move_to(end, timeout=0) # inicia a varredura continua
28    t0 = tm.time() # instante em que a varredura se inicia
29
30    # inicia um loop que so se encerra quando a linha de atraso atinge a posicao final:
31    while pos[-1] < end:
32        # garante que a iteracoes sejam realizadas aproximadamente a cada dt:
33        tm.sleep(dt - (tm.time() - t0) % dt)
34
35        pos += [delayline.get_position()]
36        sig += [lockin.get_X()]
37
38    delayline.stop_polling()
39
40    return pos, sig

```

**CÓDIGO A.4** Uma estrutura mínima para um programa de controle e aquisição de dados para experimentos de THz-TDS com varreduras contínuas.

```

1 import time as tm
2 import numpy as np
3 import pandas as pd
4
5
6 def medida_em_passos(lockin, delayline, start, end, vel, step, tcons):
7     """ Executa uma varredura em passos e retorna um Pandas DataFrame com as posicoes
8         e sinais medidos.
9
10        Parametros:
11            lockin (LockIn): Uma instancia da classe LockIn
12            delayline (KBD101): Uma instancia da classe KBD101
13            start (float): Posicao de inicio da varredura da linha de atraso, em mm
14            end (float): Posicao em que se encerra a varredura da linha de atraso, em mm
15            vel (float): Velocidade de varredura da linha de atraso, em mm/s
16            step (float): Tamanho do passo da linha de atraso, em mm
17            tcons (float): Constante temporal aguardada entre cada ponto medido, em ms
18
19        Retorna:
20            data (DataFrame): Pandas DataFrame com as posicoes e respectivos sinais medidos
21        """
22    delayline.set_velocity(100)
23    delayline.move_to(start)
24    delayline.set_velocity(vel)
25
26    N = int( abs(end - start) / step ) + 1 # N pontos fixos que serao medidos
27    pos = np.around( np.linspace(start, end, step), decimals=4 )
28    sig = np.full(N, np.nan)
29
30    for i in range(N):
31        delayline.move_to(pos[i])
32        tm.sleep(tcons) # aguarda uma constante temporal antes de medir
33        sig[i] = lockin.get_X()
34
35    data = pd.DataFrame({'pos': pos, 'sig': sig})
36
37    return data

```

**CÓDIGO A.5** Uma estrutura mínima para um programa de controle e aquisição de dados para experimentos de THz-TDS com varreduras em passos.



# APÊNDICE B

## PUBLICAÇÕES E APRESENTAÇÕES NO PERÍODO DO DOUTORADO

### B.1 PUBLICAÇÕES EM PERIÓDICOS

1. N. M. Kawahala, F. C. D. Moraes, G. M. Gusev, A. K. Bakarov, and F. G. G. Hernandez, **Experimental Analysis of the Spin–Orbit Coupling Dependence on the Drift Velocity of a Spin Packet**, AIP Advances 10, 065232 (2020). DOI: [10.1063/5.0016108](https://doi.org/10.1063/5.0016108).
2. F. G. G. Hernandez, G. J. Ferreira, M. Luengo-Kovac, V. Sih, N. M. Kawahala, G. M. Gusev, and A. K. Bakarov, **Electrical Control of Spin Relaxation Anisotropy during Drift Transport in a Two-Dimensional Electron Gas**, Phys. Rev. B 102, 125305 (2020). DOI: [10.1103/PhysRevB.102.125305](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.125305).

## B.2 TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS

1. N. M. Kawahala, F. C. D. Moraes, G. M. Gusev, A. K. Bakarov, and F. G. G. Hernandez, **Speeding spins: Analysis of the drift velocity on the operation of a spin transistor**, APRESENTAÇÃO ORAL, Encontro de Outono da Sociedade Brasileira de Física, evento remoto (2020).
2. N. M. Kawahala, and F. G. G. Hernandez, **Using terahertz radiation for time-domain spectroscopy measurements**, APRESENTAÇÃO ORAL, Encontro de Outono da Sociedade Brasileira de Física, São Paulo/Brasil (2022).
3. N. M. Kawahala, G. M. Gusev, E. B. Olshanetsky, F. G. G. Hernandez, O. E. Raichev, N. N. Mikhailov, and S. A. Dvoretzky, **Observation of weak antilocalization effects in HgTe double wells with massive Dirac fermions**, APRESENTAÇÃO ORAL, Encontro de Outono da Sociedade Brasileira de Física, São Paulo/Brasil (2022).
4. D. A. Matos, N. M. Kawahala, and F. G. G. Hernandez, **Using femtosecond infrared lasers to generate THz pulses**, PÔSTER, Encontro de Outono da Sociedade Brasileira da Física, São Paulo/Brasil (2022).
5. N. M. Kawahala, D. A. Matos, P. H. O. Rappl, E. Abramof, and F. G. G. Hernandez, **Using terahertz spectroscopy to investigate optical phonons in PbTe thin films**, PÔSTER & LIGHTNING TALK, 20th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics, São José dos Campos, Brasil (2022).



## BIBLIOGRAFIA

- [1] K. S. Ramos and M. d. C. d. A. Barbosa-Lima, “A multissensorialidade na canção “trem das cores”, de Caetano Veloso: Uma abordagem poética para o ensino de óptica para pessoas com deficiência visual”, in *XVIII Encontro de Pesquisa em Ensino de Física*, Florianópolis, Brasil, 2020, pp. 1522–1529. [Online]. Available: [http://www1.fisica.org.br/~epef/xviii/images/Anais\\_XVIII-EPEF.pdf](http://www1.fisica.org.br/~epef/xviii/images/Anais_XVIII-EPEF.pdf) (visited on 03/23/2023).
- [2] *Optical Techniques for Solid-State Materials Characterization*, 1st ed. CRC Press, Apr. 2016, ISBN: 978-1-4398-1437-6. DOI: [10.1201/b11040](https://doi.org/10.1201/b11040).
- [3] I. Newton, G. Hemming, and B. Library, *Opticks: or, A treatise of the reflections, refractions, inflexions and colours of light: also two treatises of the species and magnitude of curvilinear figures*. London: Printed for Sam. Smith, and Benj. Walford, 1704. DOI: [10.5479/sil.302475.39088000644674](https://doi.org/10.5479/sil.302475.39088000644674).
- [4] M. Fox, *Optical properties of solids* (Oxford master series in condensed matter physics), 2nd ed. Oxford; New York: Oxford University Press, 2010, ISBN: 978-0-19-957336-3.
- [5] N. C. Thomas, “The early history of spectroscopy”, *Journal of Chemical Education*, vol. 68, no. 8, p. 631, Aug. 1991. DOI: [10.1021/ed068p631](https://doi.org/10.1021/ed068p631).
- [6] M. C. Wanke and M. Lee, “The terahertz frontier”, *IEEE Spectrum*, vol. 48, no. 9, pp. 44–61, Sep. 2011. DOI: [10.1109/MSPEC.2011.5995900](https://doi.org/10.1109/MSPEC.2011.5995900).
- [7] A. Irizawa, S. Lupi, and A. Marcelli, “Terahertz as a frontier area for science and technology”, *Condensed Matter*, vol. 6, no. 33, p. 23, Sep. 2021. DOI: [10.3390/condmat6030023](https://doi.org/10.3390/condmat6030023).
- [8] X. Wang, “Time-domain terahertz magneto-spectroscopy of semiconductors”, Accepted: 2011-07-25T01:38:17Z, Thesis, Rice University, 2009. [Online]. Available: <https://scholarship.rice.edu/handle/1911/61813>.
- [9] J. Neu and C. A. Schmuttenmaer, “Tutorial: An introduction to terahertz time domain spectroscopy (THz-TDS)”, *Journal of Applied Physics*, vol. 124, no. 23, p. 231 101, Dec. 2018. DOI: [10.1063/1.5047659](https://doi.org/10.1063/1.5047659).
- [10] A. Bera *et al.*, “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, Dec. 2021. DOI: [10.1140/epjs/s11734-021-00216-8](https://doi.org/10.1140/epjs/s11734-021-00216-8).

- [11] T. E. Graedel, E. M. Harper, N. T. Nassar, and B. K. Reck, “On the materials basis of modern society”, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 112, no. 20, pp. 6295–6300, May 2015. DOI: [10.1073/pnas.1312752110](https://doi.org/10.1073/pnas.1312752110).
- [12] A. G. Olabi and M. A. Abdelkareem, “Renewable energy and climate change”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 158, p. 112 111, Apr. 2022. DOI: [10.1016/j.rser.2022.112111](https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112111).
- [13] E. Sesana, A. S. Gagnon, C. Ciantelli, J. Cassar, and J. J. Hughes, “Climate change impacts on cultural heritage: A literature review”, *WIREs Climate Change*, vol. 12, no. 4, e710, 2021. DOI: [10.1002/wcc.710](https://doi.org/10.1002/wcc.710).
- [14] R. E. Baker *et al.*, “Infectious disease in an era of global change”, *Nature Reviews Microbiology*, vol. 20, no. 44, pp. 193–205, Apr. 2022. DOI: [10.1038/s41579-021-00639-z](https://doi.org/10.1038/s41579-021-00639-z).
- [15] J. M. Allwood, “Sustainable materials”, *Nature Reviews Materials*, vol. 1, no. 11, pp. 1–2, Jan. 2016. DOI: [10.1038/natrevmats.2015.9](https://doi.org/10.1038/natrevmats.2015.9).
- [16] “A sustainable material world”, *Nature Materials*, vol. 16, no. 77, pp. 691–691, Jul. 2017. DOI: [10.1038/nmat4932](https://doi.org/10.1038/nmat4932).
- [17] R. Ulbricht, E. Hendry, J. Shan, T. F. Heinz, and M. Bonn, “Carrier dynamics in semiconductors studied with time-resolved terahertz spectroscopy”, *Reviews of Modern Physics*, vol. 83, no. 2, pp. 543–586, Jun. 2011. DOI: [10.1103/RevModPhys.83.543](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.83.543).
- [18] *The International System of Units (SI) Brochure*, 9th ed. BIPM, 2019, V2.01, December 2022, ISBN: 978-92-822-2272-0. [Online]. Available: <https://www.bipm.org/en/publications/si-brochure> (visited on 02/27/2023).
- [19] X.-C. Zhang and J. Xu, *Introduction to THz Wave Photonics*. Boston, MA: Springer US, 2010, ISBN: 978-1-4419-0977-0. DOI: [10.1007/978-1-4419-0978-7](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0978-7).
- [20] Y.-S. Lee, *Principles of Terahertz Science and Technology*. Springer US, 2009, ISBN: 978-0-387-09539-4. DOI: [10.1007/978-0-387-09540-0](https://doi.org/10.1007/978-0-387-09540-0).
- [21] S. S. Dhillon *et al.*, “The 2017 terahertz science and technology roadmap”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 50, no. 4, p. 043 001, Jan. 2017. DOI: [10.1088/1361-6463/50/4/043001](https://doi.org/10.1088/1361-6463/50/4/043001).
- [22] J. D. Jackson, *Classical electrodynamics*, 3rd ed. New York: Wiley, 1999, ISBN: 978-0-471-30932-1.
- [23] D. J. Griffiths, *Introduction to Electrodynamics*, 4th ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2017, ISBN: 978-1-108-42041-9. DOI: [10.1017/9781108333511](https://doi.org/10.1017/9781108333511).
- [24] R. P. Feynman, R. B. Leighton, and M. L. Sands, *The Feynman lectures on physics*, New millennium ed. New York: Basic Books, 2011, ISBN: 978-0-465-02414-8.
- [25] W. Kaplan, *Advanced calculus*, 5th ed. Boston: Addison-Wesley, 2003, ISBN: 978-0-201-79937-8.

- [26] J. C. Maxwell, “A dynamical theory of the electromagnetic field”, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 155, pp. 459–512, Jan. 1865. DOI: [10.1098/rstl.1865.0008](https://doi.org/10.1098/rstl.1865.0008).
- [27] V. Degiorgio and I. Cristiani, *Photonics: A Short Course* (Undergraduate Lecture Notes in Physics), 2nd ed. Springer International Publishing, 2016, ISBN: 978-3-319-20626-4. DOI: [10.1007/978-3-319-20627-1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-20627-1).
- [28] H. M. Nussenzveig, *Curso de física básica, 4: ótica, relatividade, física quântica*, 2nd ed. São Paulo: Blucher, 2014, ISBN: 978-85-212-0803-7.
- [29] G. A. Reider, *Photonics: An Introduction*, 1st ed. Cham: Springer International Publishing, 2016, ISBN: 978-3-319-26076-1. DOI: [10.1007/978-3-319-26076-1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-26076-1).
- [30] G. R. Fowles, *Introduction to modern optics*, 2nd ed., Dover ed. New York: Dover Publications, 1989, ISBN: 978-0-486-65957-2.
- [31] T. J. Bruno and P. D. N. Svoronos, *CRC handbook of fundamental spectroscopic correlation charts*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2006, ISBN: 978-1-4200-3768-5.
- [32] W. M. Haynes, D. R. Lide, and T. J. Bruno, *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*, 2016-2017, 97th edition. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2017, ISBN: 978-1-4987-5429-3.
- [33] *New Horizons in Millimeter-Wave, Infrared and Terahertz Technologies* (Lecture Notes in Electrical Engineering). Singapore: Springer Nature Singapore, 2022, vol. 953, ISBN: 978-981-19630-0-1. DOI: [10.1007/978-981-19-6301-8](https://doi.org/10.1007/978-981-19-6301-8).
- [34] C. Seker, M. T. Güneser, and T. Ozturk, “A review of millimeter wave communication for 5G”, in *2018 2nd International Symposium on Multidisciplinary Studies and Innovative Technologies (ISMSIT)*, Oct. 2018, pp. 1–5. DOI: [10.1109/ISMSIT.2018.8567053](https://doi.org/10.1109/ISMSIT.2018.8567053).
- [35] G. P. Williams, “Filling the THz gap—high power sources and applications”, *Reports on Progress in Physics*, vol. 69, no. 2, pp. 301–326, Feb. 2006. DOI: [10.1088/0034-4885/69/2/R01](https://doi.org/10.1088/0034-4885/69/2/R01).
- [36] M. Tacke, “Lead–salt lasers”, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 359, no. 1780, A. R. Adams, C. T. Elliott, A. Krier, and B. N. Murdin, Eds., pp. 547–566, Mar. 2001. DOI: [10.1098/rsta.2000.0742](https://doi.org/10.1098/rsta.2000.0742).
- [37] T. Crowe, W. Bishop, D. Porterfield, J. Hesler, and R. Weikle, “Opening the terahertz window with integrated diode circuits”, *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, vol. 40, no. 10, pp. 2104–2110, Oct. 2005. DOI: [10.1109/JSSC.2005.854599](https://doi.org/10.1109/JSSC.2005.854599).
- [38] E. Castro-Camus, M. Koch, and D. M. Mittleman, “Recent advances in terahertz imaging: 1999 to 2021”, *Applied Physics B*, vol. 128, no. 1, p. 12, Dec. 2021. DOI: [10.1007/s00340-021-07732-4](https://doi.org/10.1007/s00340-021-07732-4).
- [39] A. Y. Pawar, D. D. Sonawane, K. B. Erande, and D. V. Derle, “Terahertz technology and its applications”, *Drug Invention Today*, vol. 5, no. 2, pp. 157–163, Jun. 2013. DOI: [10.1016/j.dit.2013.03.009](https://doi.org/10.1016/j.dit.2013.03.009).

- [40] J.-S. Rieh, *Introduction to Terahertz Electronics*. Cham: Springer International Publishing, 2021, ISBN: 978-3-030-51841-7. DOI: [10.1007/978-3-030-51842-4](https://doi.org/10.1007/978-3-030-51842-4).
- [41] F. Ellrich, T. Weinland, D. Molter, J. Jonuscheit, and R. Beigang, “Compact fiber-coupled terahertz spectroscopy system pumped at 800 nm wavelength”, *Review of Scientific Instruments*, vol. 82, no. 5, p. 053 102, May 2011. DOI: [10.1063/1.3587070](https://doi.org/10.1063/1.3587070).
- [42] P. U. Jepsen, D. G. Cooke, and M. Koch, “Terahertz spectroscopy and imaging - modern techniques and applications”, *Laser & Photonics Reviews*, vol. 5, no. 1, pp. 124–166, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1002/lpor.201000011>.
- [43] C. A. Schmuttenmaer, “Exploring dynamics in the far-infrared with terahertz spectroscopy”, *Chemical Reviews*, vol. 104, no. 4, pp. 1759–1780, Apr. 2004. DOI: [10.1021/cr020685g](https://doi.org/10.1021/cr020685g).
- [44] E. Bründermann, H.-W. Hübers, and M. F. Kimmitt, *Terahertz Techniques* (Springer Series in Optical Sciences). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012, vol. 151, ISBN: 978-3-642-02591-4. DOI: [10.1007/978-3-642-02592-1](https://doi.org/10.1007/978-3-642-02592-1).
- [45] R. A. Lewis, “A review of terahertz sources”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 47, no. 37, p. 374 001, Aug. 2014. DOI: [10.1088/0022-3727/47/37/374001](https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/37/374001).
- [46] R. A. Lewis, “A review of terahertz detectors”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 52, no. 43, p. 433 001, Aug. 2019. DOI: [10.1088/1361-6463/ab31d5](https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab31d5).
- [47] A. G. Davies, E. H. Linfield, M. Pepper, and S. Withington, “Terahertz astronomical telescopes and instrumentation”, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 362, no. 1815, pp. 395–402, Dec. 2003. DOI: [10.1098/rsta.2003.1322](https://doi.org/10.1098/rsta.2003.1322).
- [48] D. Bingham and C. H. Burton, “The effective size of mercury discharge lamps in the far-infrared”, *Infrared Physics*, vol. 23, no. 5, pp. 293–294, Sep. 1983. DOI: [10.1016/0020-0891\(83\)90080-5](https://doi.org/10.1016/0020-0891(83)90080-5).
- [49] A. Leviaudi and K. K. Darrow, “On a scheme for mounting “globar” for researches in the infra-red”, *Review of Scientific Instruments*, vol. 11, no. 12, pp. 429–429, Dec. 1940. DOI: [10.1063/1.1751602](https://doi.org/10.1063/1.1751602).
- [50] R. Li, C. Ruan, A. K. Fahad, C. Zhang, and S. Li, “Broadband and high-power terahertz radiation source based on extended interaction klystron”, *Scientific Reports*, vol. 9, no. 1, p. 4584, Mar. 2019. DOI: [10.1038/s41598-019-41087-3](https://doi.org/10.1038/s41598-019-41087-3).
- [51] L. Zhang *et al.*, “A piecewise sine waveguide for terahertz traveling wave tube”, *Scientific Reports*, vol. 12, no. 11, p. 10 449, Jun. 2022. DOI: [10.1038/s41598-022-14587-y](https://doi.org/10.1038/s41598-022-14587-y).
- [52] L. Yang *et al.*, “An efficiency-enhanced 0.5-THz BWO using double-slot embedded electron beams to drive a grating loaded rectangular waveguide”, *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 50, no. 1, pp. 169–177, Jan. 2022. DOI: [10.1109/TPS.2021.3130787](https://doi.org/10.1109/TPS.2021.3130787).
- [53] S. Sabchevski, M. Glyavin, S. Mitsudo, Y. Tatematsu, and T. Idehara, “Novel and emerging applications of the gyrotrons worldwide: Current status and prospects”, *Journal of*

- Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, vol. 42, no. 7, pp. 715–741, Jul. 2021. DOI: [10.1007/s10762-021-00804-8](https://doi.org/10.1007/s10762-021-00804-8).
- [54] R. K. Verma, S. Maurya, and V. V. P. Singh, “A review on the advent of magnetrons at high frequency (mm and THz) gateway”, *Journal of Electromagnetic Waves and Applications*, vol. 32, no. 1, pp. 113–127, Jan. 2018. DOI: [10.1080/09205071.2017.1377641](https://doi.org/10.1080/09205071.2017.1377641).
- [55] O. A. Shevchenko *et al.*, “The Novosibirsk free electron laser facility”, in *AIP Conference Proceedings*, vol. 2299, 2020, p. 020 001. DOI: [10.1063/5.0031513](https://doi.org/10.1063/5.0031513).
- [56] C. Evain *et al.*, “Stable coherent terahertz synchrotron radiation from controlled relativistic electron bunches”, *Nature Physics*, vol. 15, no. 77, pp. 635–639, Jul. 2019. DOI: [10.1038/s41567-019-0488-6](https://doi.org/10.1038/s41567-019-0488-6).
- [57] A. S. Hajo, O. Yilmazoglu, A. Dadgar, F. Küppers, and T. Kusserow, “Reliable GaN-based THz Gunn diodes with side-contact and field-plate technologies”, *IEEE Access*, vol. 8, pp. 84 116–84 122, 2020. DOI: [10.1109/ACCESS.2020.2991309](https://doi.org/10.1109/ACCESS.2020.2991309).
- [58] X.-Y. Zhang *et al.*, “Simulation study of lateral Schottky barrier IMPATT diode based on AlGaIn/GaN 2-DEG for terahertz applications”, *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 69, no. 3, pp. 1006–1013, Mar. 2022. DOI: [10.1109/TED.2022.3147746](https://doi.org/10.1109/TED.2022.3147746).
- [59] R. Izumi, T. Sato, S. Suzuki, and M. Asada, “Resonant-tunneling-diode terahertz oscillator with a cylindrical cavity for high-frequency oscillation”, *AIP Advances*, vol. 9, no. 8, p. 085 020, Aug. 2019. DOI: [10.1063/1.5114963](https://doi.org/10.1063/1.5114963).
- [60] T. Hosotani, A. Satou, and T. Otsuji, “Terahertz emission in an InGaAs-based dual-grating-gate high-electron-mobility transistor plasmonic photomixer”, *Applied Physics Express*, vol. 14, no. 5, p. 051 001, Apr. 2021. DOI: [10.35848/1882-0786/abf02a](https://doi.org/10.35848/1882-0786/abf02a).
- [61] W. Feng, S. Wei, Y. Zheng, C. Wang, and J. Cao, “Theoretical analysis of terahertz frequency multiplier based on semiconductor superlattices”, *Nanomaterials*, vol. 12, no. 77, p. 1114, Jan. 2022. DOI: [10.3390/nano12071114](https://doi.org/10.3390/nano12071114).
- [62] R. Guo *et al.*, “Josephson plasmon resonance in Tl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> high-temperature superconductor tunable terahertz metamaterials”, *Advanced Functional Materials*, vol. 31, no. 52, p. 2106 891, 2021. DOI: [10.1002/adfm.202106891](https://doi.org/10.1002/adfm.202106891).
- [63] H.-W. Hübers, S. G. Pavlov, and V. N. Shastin, “Terahertz lasers based on germanium and silicon”, *Semiconductor Science and Technology*, vol. 20, no. 7, S211, Jun. 2005. DOI: [10.1088/0268-1242/20/7/011](https://doi.org/10.1088/0268-1242/20/7/011).
- [64] P. Chevalier *et al.*, “Widely tunable compact terahertz gas lasers”, *Science*, vol. 366, no. 6467, pp. 856–860, Nov. 2019. DOI: [10.1126/science.aay8683](https://doi.org/10.1126/science.aay8683).
- [65] B. Wen and D. Ban, “High-temperature terahertz quantum cascade lasers”, *Progress in Quantum Electronics*, vol. 80, p. 100 363, Nov. 2021. DOI: [10.1016/j.pquantelec.2021.100363](https://doi.org/10.1016/j.pquantelec.2021.100363).

- [66] E. Peytavit, G. Ducournau, and J.-F. Lampin, “THz photomixers”, in *Fundamentals of Terahertz Devices and Applications*. John Wiley & Sons, Ltd, 2021, pp. 137–186, ISBN: 978-1-119-46074-9. DOI: [10.1002/9781119460749.ch4](https://doi.org/10.1002/9781119460749.ch4).
- [67] Y. Sato *et al.*, “Terahertz wave generation via difference frequency generation using 2d In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Se crystal grown from indium flux”, *Optics Express*, vol. 28, no. 1, pp. 472–477, Jan. 2020. DOI: [10.1364/OE.28.000472](https://doi.org/10.1364/OE.28.000472).
- [68] Y. He, Y. Chen, L. Zhang, S.-W. Wong, and Z. N. Chen, “An overview of terahertz antennas”, *China Communications*, vol. 17, no. 7, pp. 124–165, Jul. 2020. DOI: [10.23919/J.CC.2020.07.011](https://doi.org/10.23919/J.CC.2020.07.011).
- [69] N. M. Burford and M. O. El-Shenawee, “Review of terahertz photoconductive antenna technology”, *Optical Engineering*, vol. 56, no. 1, p. 010901, Jan. 2017. DOI: [10.1117/1.OE.56.1.010901](https://doi.org/10.1117/1.OE.56.1.010901).
- [70] A. Rice *et al.*, “Terahertz optical rectification from (110) zinc-blende crystals”, *Applied Physics Letters*, vol. 64, no. 11, pp. 1324–1326, Mar. 1994. DOI: [10.1063/1.111922](https://doi.org/10.1063/1.111922).
- [71] M. Kress, T. Löffler, S. Eden, M. Thomson, and H. G. Roskos, “Terahertz-pulse generation by photoionization of air with laser pulses composed of both fundamental and second-harmonic waves”, *Optics Letters*, vol. 29, no. 10, pp. 1120–1122, May 2004. DOI: [10.1364/OL.29.001120](https://doi.org/10.1364/OL.29.001120).
- [72] Y. Huang *et al.*, “The impact of modulation parameters on the responsivity of Golay cell measuring terahertz radiation”, *Infrared Physics & Technology*, vol. 125, p. 104290, Sep. 2022. DOI: [10.1016/j.infrared.2022.104290](https://doi.org/10.1016/j.infrared.2022.104290).
- [73] R. Müller *et al.*, “Characterization of a large-area pyroelectric detector from 300 GHz to 30 THz”, *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, vol. 36, no. 7, pp. 654–661, Jul. 2015. DOI: [10.1007/s10762-015-0163-7](https://doi.org/10.1007/s10762-015-0163-7).
- [74] S. Ben Mbarek *et al.*, “Room temperature thermopile THz sensor”, *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 193, pp. 155–160, Apr. 2013. DOI: [10.1016/j.sna.2013.01.014](https://doi.org/10.1016/j.sna.2013.01.014).
- [75] F. Simoens, “THz bolometer detectors”, in *Physics and Applications of Terahertz Radiation* (Springer Series in Optical Sciences), M. Perenzoni and D. J. Paul, Eds., Springer Series in Optical Sciences. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014, pp. 35–75, ISBN: 978-94-007-3837-9. DOI: [10.1007/978-94-007-3837-9\\_2](https://doi.org/10.1007/978-94-007-3837-9_2).
- [76] S. Liang *et al.*, “Homoepitaxial GaN terahertz planar Schottky barrier diodes”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 55, no. 48, p. 484004, Oct. 2022. DOI: [10.1088/1361-6463/ac9787](https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac9787).
- [77] E. Javadi, D. B. But, K. Ikamas, J. Zdanevičius, W. Knap, and A. Lisauskas, “Sensitivity of field-effect transistor-based terahertz detectors”, *Sensors*, vol. 21, no. 99, p. 2909, Jan. 2021. DOI: [10.3390/s21092909](https://doi.org/10.3390/s21092909).
- [78] Q. Wu and X.-C. Zhang, “Free-space electro-optic sampling of terahertz beams”, *Applied Physics Letters*, vol. 67, no. 24, pp. 3523–3525, Dec. 1995. DOI: [10.1063/1.114909](https://doi.org/10.1063/1.114909).

- [79] D. H. Auston and K. P. Cheung, “Coherent time-domain far-infrared spectroscopy”, *JOSA B*, vol. 2, no. 4, pp. 606–612, Apr. 1985. doi: [10.1364/JOSAB.2.000606](https://doi.org/10.1364/JOSAB.2.000606).
- [80] J. Mangeney *et al.*, “Emission characteristics of ion-irradiated In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As based photoconductive antennas excited at 1.55  $\mu\text{m}$ ”, *Optics Express*, vol. 15, no. 14, pp. 8943–8950, Jul. 2007. doi: [10.1364/OE.15.008943](https://doi.org/10.1364/OE.15.008943).
- [81] K. Sakai, *Terahertz Optoelectronics* (Topics in Applied Physics). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005, vol. 97, ISBN: 978-3-540-20013-0. doi: [10.1007/b80319](https://doi.org/10.1007/b80319).
- [82] P. U. Jepsen, R. H. Jacobsen, and S. R. Keiding, “Generation and detection of terahertz pulses from biased semiconductor antennas”, *JOSA B*, vol. 13, no. 11, pp. 2424–2436, Nov. 1996. doi: [10.1364/JOSAB.13.002424](https://doi.org/10.1364/JOSAB.13.002424).
- [83] J. R. Freeman, H. E. Beere, and D. A. Ritchie, “Generation and detection of terahertz radiation”, in *Terahertz Spectroscopy and Imaging* (Springer Series in Optical Sciences), K.-E. Peiponen, A. Zeitler, and M. Kuwata-Gonokami, Eds., Springer Series in Optical Sciences. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013, pp. 1–28, ISBN: 978-3-642-29563-8. doi: [10.1007/978-3-642-29564-5\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-642-29564-5_1).
- [84] J.-L. Coutaz, F. Garet, and V. Wallace, *Principles of terahertz time-domain spectroscopy*. Singapore: Pan Stanford Publishing, 2018, ISBN: 978-0-203-70969-6.
- [85] M. C. Simon, “Wollaston prism with large split angle”, *Applied Optics*, vol. 25, no. 3, pp. 369–376, Feb. 1986. doi: [10.1364/AO.25.000369](https://doi.org/10.1364/AO.25.000369).
- [86] J. A. Murphy and C. O’Sullivan, “Terahertz optics”, in *Terahertz Spectroscopy and Imaging* (Springer Series in Optical Sciences), K.-E. Peiponen, A. Zeitler, and M. Kuwata-Gonokami, Eds., Springer Series in Optical Sciences. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2013, pp. 29–56, ISBN: 978-3-642-29563-8. doi: [10.1007/978-3-642-29564-5\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-642-29564-5_2).
- [87] K. Thyagarajan and A. Ghatak, *Lasers* (Graduate Texts in Physics). Boston, MA: Springer US, 2011, ISBN: 978-1-4419-6441-0. doi: [10.1007/978-1-4419-6442-7](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6442-7).
- [88] L. Yu *et al.*, “The medical application of terahertz technology in non-invasive detection of cells and tissues: Opportunities and challenges”, *RSC Advances*, vol. 9, no. 17, pp. 9354–9363, 2019. doi: [10.1039/C8RA10605C](https://doi.org/10.1039/C8RA10605C).
- [89] Z. Yan, L.-G. Zhu, K. Meng, W. Huang, and Q. Shi, “Thz medical imaging: From in vitro to in vivo”, *Trends in Biotechnology*, vol. 40, no. 7, pp. 816–830, Jul. 2022. doi: [10.1016/j.tibtech.2021.12.002](https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2021.12.002).
- [90] C. Yu, S. Fan, Y. Sun, and E. Pickwell-MacPherson, “The potential of terahertz imaging for cancer diagnosis: A review of investigations to date”, *Quantitative Imaging in Medicine and Surgery*, vol. 2, no. 1, pp. 335–345, Mar. 2012.
- [91] S. Fan, B. S. Y. Ung, E. P. J. Parrott, V. P. Wallace, and E. Pickwell-MacPherson, “In vivo terahertz reflection imaging of human scars during and after the healing process”, *Journal of Biophotonics*, vol. 10, no. 9, pp. 1143–1151, 2017. doi: [10.1002/jbio.201600171](https://doi.org/10.1002/jbio.201600171).

- [92] C. Corsi and F. Sizov, *THz and Security Applications: Detectors, Sources and Associated Electronics for THz Applications* (NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics). Dordrecht: Springer Netherlands, 2014, ISBN: 978-94-017-8827-4. DOI: [10.1007/978-94-017-8828-1](https://doi.org/10.1007/978-94-017-8828-1).
- [93] G. Tzydynzhapov, P. Gusikhin, V. Muravev, A. Dremin, Y. Nefyodov, and I. Kukushkin, “New real-time sub-terahertz security body scanner”, *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, vol. 41, no. 6, pp. 632–641, Jun. 2020. DOI: [10.1007/s10762-020-00683-5](https://doi.org/10.1007/s10762-020-00683-5).
- [94] J. F. Federici *et al.*, “Thz imaging and sensing for security applications—explosives, weapons and drugs”, *Semiconductor Science and Technology*, vol. 20, no. 7, S266–S280, Jun. 2005. DOI: [10.1088/0268-1242/20/7/018](https://doi.org/10.1088/0268-1242/20/7/018).
- [95] Y. H. Tao, A. J. Fitzgerald, and V. P. Wallace, “Non-contact, non-destructive testing in various industrial sectors with terahertz technology”, *Sensors*, vol. 20, no. 33, p. 712, Jan. 2020. DOI: [10.3390/s20030712](https://doi.org/10.3390/s20030712).
- [96] F. Ellrich *et al.*, “Terahertz quality inspection for automotive and aviation industries”, *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, vol. 41, no. 4, pp. 470–489, Apr. 2020. DOI: [10.1007/s10762-019-00639-4](https://doi.org/10.1007/s10762-019-00639-4).
- [97] M. Naftaly, N. Vieweg, and A. Deninger, “Industrial applications of terahertz sensing: State of play”, *Sensors*, vol. 19, no. 1919, p. 4203, Jan. 2019. DOI: [10.3390/s19194203](https://doi.org/10.3390/s19194203).
- [98] A. Ren *et al.*, “State-of-the-art in terahertz sensing for food and water security – a comprehensive review”, *Trends in Food Science & Technology*, vol. 85, pp. 241–251, Mar. 2019. DOI: [10.1016/j.tifs.2019.01.019](https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.01.019).
- [99] S. K. Mathanker, P. R. Weckler, and N. Wang, “Terahertz (THz) applications in food and agriculture: A review”, *Transactions of the ASABE*, pp. 1213–1226, Jul. 2013. DOI: [10.13031/trans.56.9390](https://doi.org/10.13031/trans.56.9390).
- [100] M. Ilchenko, T. Narytnyk, and G. Avdeyenko, “Wireless communication systems of terahertz frequency range”, in *Current Trends in Communication and Information Technologies*, P. Vorobiyenko, M. Ilchenko, and I. Strelkovska, Eds., ser. Lecture Notes in Networks and Systems, Cham: Springer International Publishing, 2021, pp. 189–222, ISBN: 978-3-030-76343-5. DOI: [10.1007/978-3-030-76343-5\\_11](https://doi.org/10.1007/978-3-030-76343-5_11).
- [101] A. Cuisset *et al.*, “Terahertz rotational spectroscopy of greenhouse gases using long interaction path-lengths”, *Applied Sciences*, vol. 11, no. 33, p. 1229, Jan. 2021. DOI: [10.3390/app11031229](https://doi.org/10.3390/app11031229).
- [102] J. B. Jackson *et al.*, “A survey of terahertz applications in cultural heritage conservation science”, *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*, vol. 1, no. 1, pp. 220–231, Sep. 2011. DOI: [10.1109/TTHZ.2011.2159538](https://doi.org/10.1109/TTHZ.2011.2159538).
- [103] B. Recur *et al.*, “Investigation on reconstruction methods applied to 3D terahertz computed tomography”, *Optics Express*, vol. 19, no. 6, pp. 5105–5117, Mar. 2011. DOI: [10.1364/OE.19.005105](https://doi.org/10.1364/OE.19.005105).



- [104] C. S. Tang *et al.*, “Terahertz conductivity of topological surface states in Bi<sub>1.5</sub>Sb<sub>0.5</sub>Te<sub>1.8</sub>Se<sub>1.2</sub>”, *Scientific Reports*, vol. 3, no. 11, p. 3513, Dec. 2013. DOI: [10.1038/srep03513](https://doi.org/10.1038/srep03513).
- [105] S. Sim, M. Brahlek, N. Koirala, S. Cha, S. Oh, and H. Choi, “Ultrafast terahertz dynamics of hot dirac-electron surface scattering in the topological insulator Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>”, *Physical Review B*, vol. 89, no. 16, p. 165 137, Apr. 2014. DOI: [10.1103/PhysRevB.89.165137](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.165137).
- [106] Y. Shen *et al.*, “Realization of photonic topological insulators at terahertz frequencies characterized by time-domain spectroscopy”, *Physical Review Applied*, vol. 18, no. 6, p. 064 025, Dec. 2022. DOI: [10.1103/PhysRevApplied.18.064025](https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.18.064025).
- [107] X. L. Cross *et al.*, “Pulsed-THz characterization of Hg-based, high-temperature superconductors”, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, vol. 19, no. 3, pp. 3614–3617, Jun. 2009. DOI: [10.1109/TASC.2009.2018122](https://doi.org/10.1109/TASC.2009.2018122).
- [108] J. Orenstein and J. S. Dodge, “Terahertz time-domain spectroscopy of transient metallic and superconducting states”, *Physical Review B*, vol. 92, no. 13, p. 134 507, Oct. 2015. DOI: [10.1103/PhysRevB.92.134507](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.134507).
- [109] A. Potts *et al.*, “On-chip time-domain terahertz spectroscopy of superconducting films below the diffraction limit”, no. arXiv:2302.05434, Feb. 2023, arXiv:2302.05434 [cond-mat]. DOI: [10.48550/arXiv.2302.05434](https://doi.org/10.48550/arXiv.2302.05434).
- [110] J. Lu and H. Liu, “A critical review on the carrier dynamics in 2d layered materials investigated using thz spectroscopy”, *Optics Communications, Optoelectronics and Photonics Based on Two-dimensional Materials*, vol. 406, pp. 24–35, Jan. 2018. DOI: [10.1016/j.optcom.2017.06.069](https://doi.org/10.1016/j.optcom.2017.06.069).
- [111] P. Han, X. Wang, and Y. Zhang, “Time-resolved terahertz spectroscopy studies on 2D Van der Waals materials”, *Advanced Optical Materials*, vol. 8, no. 3, p. 1 900 533, 2020. DOI: [10.1002/adom.201900533](https://doi.org/10.1002/adom.201900533).
- [112] J. A. Spies *et al.*, “Terahertz spectroscopy of emerging materials”, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 124, no. 41, pp. 22 335–22 346, Oct. 2020. DOI: [10.1021/acs.jpcc.0c06344](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c06344).
- [113] J. Orenstein, “Ultrafast spectroscopy of quantum materials”, *Physics Today*, vol. 65, no. 9, pp. 44–50, Sep. 2012. DOI: [10.1063/PT.3.1717](https://doi.org/10.1063/PT.3.1717).
- [114] A. Baydin, T. Makihara, N. M. Peraca, and J. Kono, “Time-domain terahertz spectroscopy in high magnetic fields”, *Frontiers of Optoelectronics*, vol. 14, no. 1, pp. 110–129, Mar. 2021. DOI: [10.1007/s12200-020-1101-4](https://doi.org/10.1007/s12200-020-1101-4).
- [115] S. Rout and S. Sonkusale, *Active Metamaterials*. Cham: Springer International Publishing, 2017, ISBN: 978-3-319-52218-0. DOI: [10.1007/978-3-319-52219-7](https://doi.org/10.1007/978-3-319-52219-7).
- [116] G. Bonacucina *et al.*, “Acoustic spectroscopy: A powerful analytical method for the pharmaceutical field?”, *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 503, no. 1, pp. 174–195, Apr. 2016. DOI: [10.1016/j.ijpharm.2016.03.009](https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2016.03.009).

- [117] E. Berti, V. Cardoso, and C. M. Will, “Gravitational-wave spectroscopy of massive black holes with the space interferometer LISA”, *Physical Review D*, vol. 73, no. 6, p. 064 030, Mar. 2006. DOI: [10.1103/PhysRevD.73.064030](https://doi.org/10.1103/PhysRevD.73.064030).
- [118] *Handbook of Spectroscopy*, Second, completely revised and enlarged edition. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014, ISBN: 978-3-527-32150-6.
- [119] K. -. Peiponen and J. Axel Zeitler, “Terahertz spectroscopy theory”, in *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition)*, J. C. Lindon, G. E. Tranter, and D. W. Koppenaal, Eds. Oxford: Academic Press, Jan. 2017, pp. 439–443, ISBN: 978-0-12-803224-4. DOI: [10.1016/B978-0-12-409547-2.12085-2](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.12085-2).
- [120] D. J. Hilton, “Ultrafast pump-probe spectroscopy”, in *Optical Techniques for Solid-State Materials Characterization*, R. P. Prasankumar and A. J. Taylor, Eds., 1st ed. CRC Press, Apr. 2016, pp. 329–369, ISBN: 978-1-4398-1437-6. DOI: [10.1201/b11040](https://doi.org/10.1201/b11040).
- [121] S. Ullah, “Optical control and detection of spin coherence in multilayer systems.”, PhD thesis, Universidade de São Paulo, Apr. 2017. DOI: [10.11606/T.43.2017.tde-10052017-163058](https://doi.org/10.11606/T.43.2017.tde-10052017-163058).
- [122] F. C. D. d. Moraes, “Indução ótica de magnetização em semicondutores magnéticos”, PhD thesis, Universidade de São Paulo, Sep. 2017. DOI: [10.11606/T.43.2018.tde-04012018-120905](https://doi.org/10.11606/T.43.2018.tde-04012018-120905).
- [123] A. S. L. Ribeiro, “Interações rashba e dresselhaus induzidas por deriva de spin”, master’s dissertation, Universidade de São Paulo, Feb. 2018. DOI: [10.11606/D.43.2018.tde-08032018-092153](https://doi.org/10.11606/D.43.2018.tde-08032018-092153).
- [124] N. M. Kawahala, “Investigação da influência das velocidades de deriva no funcionamento de um transistor de spin”, master’s dissertation, Universidade de São Paulo, Mar. 2019. DOI: [10.11606/D.43.2019.tde-23042019-122649](https://doi.org/10.11606/D.43.2019.tde-23042019-122649).
- [125] G. B. Arfken, H.-J. Weber, and F. E. Harris, *Mathematical methods for physicists: a comprehensive guide*, 7th ed. Amsterdam; Boston: Elsevier, 2013, ISBN: 978-0-12-384654-9.
- [126] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling, *Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing*, 2nd ed. Cambridge University Press, 1992.
- [127] 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, Sep. 1996. DOI: [10.1109/2944.571775](https://doi.org/10.1109/2944.571775).
- [128] W. Withayachumnankul, J. F. O’Hara, W. Cao, I. Al-Naib, and W. Zhang, “Limitation in thin-film sensing with transmission-mode terahertz time-domain spectroscopy”, *Optics Express*, vol. 22, no. 1, pp. 972–986, Jan. 2014. DOI: [10.1364/OE.22.000972](https://doi.org/10.1364/OE.22.000972).
- [129] J. Lloyd-Hughes and T.-I. Jeon, “A review of the terahertz conductivity of bulk and nano-materials”, *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, vol. 33, no. 9, pp. 871–925, Sep. 2012. DOI: [10.1007/s10762-012-9905-y](https://doi.org/10.1007/s10762-012-9905-y).

- [130] P. W. Smith, M. A. Duguay, and E. P. Ippen, “Mode-locking of lasers”, *Progress in Quantum Electronics*, vol. 3, pp. 107–229, Jan. 1974. DOI: [10.1016/0079-6727\(74\)90002-0](https://doi.org/10.1016/0079-6727(74)90002-0).
- [131] T. Brabec, C. Spielmann, P. F. Curley, and F. Krausz, “Kerr lens mode locking”, *Optics Letters*, vol. 17, no. 18, pp. 1292–1294, Sep. 1992. DOI: [10.1364/OL.17.001292](https://doi.org/10.1364/OL.17.001292).
- [132] *Coherent Mira Optima 900-F Laser Operator’s Manual*. Santa Clara, California: Coherent, Inc., Aug. 2004.
- [133] R. D. V. Ríos, S. Bikorimana, M. A. Ummy, R. Dorsinville, and S.-W. Seo, “A bow-tie photoconductive antenna using a low-temperature-grown GaAs thin-film on a silicon substrate for terahertz wave generation and detection”, *Journal of Optics*, vol. 17, no. 12, p. 125 802, Oct. 2015. DOI: [10.1088/2040-8978/17/12/125802](https://doi.org/10.1088/2040-8978/17/12/125802).
- [134] F. Formanek, M.-A. Brun, T. Umetsu, S. Omori, and A. Yasuda, “Aspheric silicon lenses for terahertz photoconductive antennas”, *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 2, p. 021 113, Jan. 2009. DOI: [10.1063/1.3072357](https://doi.org/10.1063/1.3072357).
- [135] *TERA8-1 THz-Antennas for 800nm Product Brochure*. Menlo Systems GmbH, 2017. [Online]. Available: <https://www.thorlabs.de/thorproduct.cfm?partnumber=TERA8-1> (visited on 02/26/2023).
- [136] *Data Sheet bPCA-100-05-10-800 Photoconductive THz antenna for laser excitation wavelength 800 nm*, Version 2021-03. Germany: BATOP GmbH, 2021. [Online]. Available: <https://www.batop.de/products/terahertz/photoconductive-antenna/photoconductive-antenna-800nm.html> (visited on 02/26/2023).
- [137] *Terahertz Crystals Product Brochure*, Rev. 20220510. EKSMA Optics, 2022. [Online]. Available: <https://eksmaoptics.com/nonlinear-and-laser-crystals/terahertz-crystals/semiconductor-terahertz-gase-znte-crystals/> (visited on 02/26/2023).
- [138] S. DeVore, A. Gauthier, J. Levy, and C. Singh, “Improving student understanding of lock-in amplifiers”, *American Journal of Physics*, vol. 84, no. 1, pp. 52–56, Jan. 2016. DOI: [10.1119/1.4934957](https://doi.org/10.1119/1.4934957).
- [139] J. H. Scofield, “Frequency-domain description of a lock-in amplifier”, *American Journal of Physics*, vol. 62, no. 2, pp. 129–133, Feb. 1994. DOI: [10.1119/1.17629](https://doi.org/10.1119/1.17629).
- [140] G. A. Stimpson, M. S. Skilbeck, R. L. Patel, B. L. Green, and G. W. Morley, “An open-source high-frequency lock-in amplifier”, *Review of Scientific Instruments*, vol. 90, no. 9, p. 094 701, Sep. 2019. DOI: [10.1063/1.5083797](https://doi.org/10.1063/1.5083797).
- [141] *ODL100(/M) Optical Delay Line User Guide*, Rev C. Thorlabs, Inc., Sep. 2021. [Online]. Available: <https://www.thorlabs.com/thorproduct.cfm?partnumber=ODL100/M> (visited on 02/26/2023).
- [142] M. Naftaly, R. E. Miles, and P. J. Greenslade, “Thz transmission in polymer materials — a data library”, in *2007 Joint 32nd International Conference on Infrared and Millimeter Waves and the 15th International Conference on Terahertz Electronics*, Sep. 2007, pp. 819–820. DOI: [10.1109/ICIMW.2007.4516747](https://doi.org/10.1109/ICIMW.2007.4516747).

- [143] *Data sheet TPX-D25.4-f32.5 Plano-convex TPX lens with diameter 25.4 mm and focal length 32.5 mm for THz application*. Germany: BATOP GmbH. [Online]. Available: <https://www.batop.de/products/terahertz/THz-parts/THz-parts.html> (visited on 02/27/2023).
- [144] A. A. Mamrashev, N. A. Nikolaev, S. A. Kuznetsov, and A. V. Gelfand, “Broadband metal-grid polarizers on polymeric films for terahertz applications”, *AIP Conference Proceedings*, vol. 2300, no. 1, p. 020 083, Dec. 2020. DOI: [10.1063/5.0031931](https://doi.org/10.1063/5.0031931).
- [145] *WGP-50-40 Wire Grid Polarizer Product Catalogue*. Spain: Anteral S.L. [Online]. Available: <https://anteral.com/products/antenna-passives/wire-grid-polarizers-wgp/> (visited on 02/27/2023).
- [146] W. E. Gifford, “The gifford-mcmahon cycle”, in *Advances in Cryogenic Engineering*, K. D. Timmerhaus, Ed., ser. Advances in Cryogenic Engineering, Boston, MA: Springer US, 1966, pp. 152–159, ISBN: 978-1-4757-0522-5. DOI: [10.1007/978-1-4757-0522-5\\_16](https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0522-5_16).
- [147] *ARS Expanders Models DE-202 and DE-204 Technical Manual*. Pennsylvania: Advanced Research Systems, Inc., Jul. 2002.
- [148] S. S. Courts and P. R. Swinehart, “Review of cernox™ (zirconium oxy-nitride) thin-film resistance temperature sensors”, *AIP Conference Proceedings*, vol. 684, no. 1, pp. 393–398, Sep. 2003. DOI: [10.1063/1.1627157](https://doi.org/10.1063/1.1627157).
- [149] P. Virtanen *et al.*, “SciPy 1.0: Fundamental algorithms for scientific computing in Python”, *Nature Methods*, vol. 17, no. 33, pp. 261–272, Mar. 2020. DOI: [10.1038/s41592-019-0686-2](https://doi.org/10.1038/s41592-019-0686-2).
- [150] M. van Exter, C. Fattinger, and D. Grischkowsky, “Terahertz time-domain spectroscopy of water vapor”, *Optics Letters*, vol. 14, no. 20, p. 1128, Oct. 1989. DOI: [10.1364/OL.14.001128](https://doi.org/10.1364/OL.14.001128).
- [151] K. Wódkiewicz, “Classical and quantum malus laws”, *Physical Review A*, vol. 51, no. 4, pp. 2785–2788, Apr. 1995. DOI: [10.1103/PhysRevA.51.2785](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.51.2785).
- [152] K. Shibata, M. Takai, M. Uemoto, and S. Watanabe, “Intrinsic formation of electromagnetic divergence and rotation by parabolic focusing”, *Physical Review A*, vol. 92, no. 5, p. 053 806, Nov. 2015. DOI: [10.1103/PhysRevA.92.053806](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.92.053806).
- [153] M. Takai, K. Shibata, M. Uemoto, and S. Watanabe, “Spatial polarization variation in terahertz electromagnetic wave focused by off-axis parabolic mirror”, *Applied Physics Express*, vol. 9, no. 5, p. 052 206, May 2016. DOI: [10.7567/APEX.9.052206](https://doi.org/10.7567/APEX.9.052206).
- [154] P. C. M. Planken, H.-K. Nienhuys, H. J. Bakker, and T. Wenckebach, “Measurement and calculation of the orientation dependence of terahertz pulse detection in znTe”, *JOSA B*, vol. 18, no. 3, pp. 313–317, Mar. 2001. DOI: [10.1364/JOSAB.18.000313](https://doi.org/10.1364/JOSAB.18.000313).
- [155] D. Grischkowsky, S. Keiding, M. van Exter, and C. Fattinger, “Far-infrared time-domain spectroscopy with terahertz beams of dielectrics and semiconductors”, *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 7, no. 10, p. 2006, Oct. 1990. DOI: [10.1364/JOSAB.7.002006](https://doi.org/10.1364/JOSAB.7.002006).

- [156] J. Vázquez-Cabo, P. Chamorro-Posada, F. J. Fraile-Peláez, Ó. Rubiños-López, J. M. López-Santos, and P. Martín-Ramos, “Windowing of the time-domain spectroscopy signals: A study based on lactose”, *Optics Communications*, vol. 366, pp. 386–396, May 2016. DOI: [10.1016/j.optcom.2015.12.069](https://doi.org/10.1016/j.optcom.2015.12.069).
- [157] R. H. Stolen, “Temperature dependence of far-infrared absorption in GaAs”, *Physical Review B*, vol. 11, no. 2, pp. 767–770, Jan. 1975. DOI: [10.1103/PhysRevB.11.767](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.11.767).
- [158] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid state physics*. New York: Holt, Rinehart and Winston, 1976, ISBN: 978-0-03-083993-1.
- [159] S. H. Simon, *The Oxford solid state basics*, 1st ed. Oxford: Oxford University Press, 2013, ISBN: 978-0-19-968077-1.
- [160] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, 8th ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2005, ISBN: 978-0-471-41526-8.
- [161] R. Cowley, “Structural phase transitions I. Landau theory”, *Advances in Physics*, vol. 29, no. 1, pp. 1–110, Feb. 1980. DOI: [10.1080/00018738000101346](https://doi.org/10.1080/00018738000101346).
- [162] J. F. Scott, “Applications of modern ferroelectrics”, *Science*, vol. 315, no. 5814, pp. 954–959, Feb. 2007. DOI: [10.1126/science.1129564](https://doi.org/10.1126/science.1129564).
- [163] A. Devonshire, “Theory of ferroelectrics”, *Advances in Physics*, vol. 3, no. 10, pp. 85–130, Apr. 1954. DOI: [10.1080/00018735400101173](https://doi.org/10.1080/00018735400101173).
- [164] N. Nakanishi, A. Nagasawa, and Y. Murakami, “Lattice stability and soft modes”, *Le Journal de Physique Colloques*, vol. 43, no. C4, pp. C4-35-C4-55, Dec. 1982. DOI: [10.1051/jphyscol:1982403](https://doi.org/10.1051/jphyscol:1982403).
- [165] H. Burkhard, G. Bauer, and A. Lopez-Otero, “Submillimeter spectroscopy of the phonon mode softening in PbTe”, *JOSA*, vol. 67, no. 7, pp. 943–946, Jul. 1977. DOI: [10.1364/JOSA.67.000943](https://doi.org/10.1364/JOSA.67.000943).
- [166] M. P. Jiang *et al.*, “The origin of incipient ferroelectricity in lead telluride”, *Nature Communications*, vol. 7, no. 11, p. 12 291, Jul. 2016. DOI: [10.1038/ncomms12291](https://doi.org/10.1038/ncomms12291).
- [167] J. P. Heremans *et al.*, “Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states”, *Science*, vol. 321, no. 5888, pp. 554–557, Jul. 2008. DOI: [10.1126/science.1159725](https://doi.org/10.1126/science.1159725).
- [168] S. Ju, T. Shiga, L. Feng, and J. Shiomi, “Revisiting PbTe to identify how thermal conductivity is really limited”, *Physical Review B*, vol. 97, no. 18, p. 184 305, May 2018. DOI: [10.1103/PhysRevB.97.184305](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.184305).
- [169] G. A. S. Ribeiro, L. Paulatto, R. Bianco, I. Errea, F. Mauri, and M. Calandra, “Strong anharmonicity in the phonon spectra of PbTe and SnTe from first principles”, *Physical Review B*, vol. 97, no. 1, p. 014 306, Jan. 2018. DOI: [10.1103/PhysRevB.97.014306](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.014306).
- [170] Y. Xia, “Revisiting lattice thermal transport in PbTe: The crucial role of quartic anharmonicity”, *Applied Physics Letters*, vol. 113, no. 7, p. 073 901, Aug. 2018. DOI: [10.1063/1.5040887](https://doi.org/10.1063/1.5040887).

- [171] R. T. Bate, D. L. Carter, and J. S. Wrobel, “Paraelectric behavior of pbte”, *Physical Review Letters*, vol. 25, no. 3, pp. 159–162, Jul. 1970. DOI: [10.1103/PhysRevLett.25.159](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.25.159).
- [172] A. Baydin *et al.*, “Magnetic control of soft chiral phonons in pbte”, *Physical Review Letters*, vol. 128, no. 7, p. 075 901, Feb. 2022. DOI: [10.1103/PhysRevLett.128.075901](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.128.075901).
- [173] O. Delaire *et al.*, “Giant anharmonic phonon scattering in pbte”, *Nature Materials*, vol. 10, no. 88, pp. 614–619, Aug. 2011. DOI: [10.1038/nmat3035](https://doi.org/10.1038/nmat3035).
- [174] M. Tani *et al.*, “Terahertz emission spectroscopy of coherent phonons excited in n-pbte”, in *Technical Digest. Summaries of Papers Presented at the International Quantum Electronics Conference. Conference Edition. 1998 Technical Digest Series, Vol.7 (IEEE Cat. No.98CH36236)*, May 1998, pp. 59–. DOI: [10.1109/IQEC.1998.680124](https://doi.org/10.1109/IQEC.1998.680124).
- [175] J. R. Arthur, “Molecular beam epitaxy”, *Surface Science*, vol. 500, no. 1, pp. 189–217, Mar. 2002. DOI: [10.1016/S0039-6028\(01\)01525-4](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01525-4).
- [176] A. K. Okazaki, “Investigação das propriedades de magnetotransporte no isolante topológico cristalino telureto de chumbo e estanho”, Ph.D. dissertation, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2019. [Online]. Available: <http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34R/3TH8PAL>.
- [177] *PyVISA: Python VISA bindings for GPIB, RS232, TCPIP and USB instruments*, Python Package, version 1.13.0, 2022. [Online]. Available: <https://pypi.org/project/PyVISA/> (visited on 02/27/2023).
- [178] *pythonnet: .NET and Mono integration for Python*, Python Package, version 3.0.1, 2022. [Online]. Available: <https://pypi.org/project/pythonnet/> (visited on 02/27/2023).
- [179] C. R. Harris *et al.*, “Array programming with NumPy”, *Nature*, vol. 585, no. 7825, pp. 357–362, Sep. 2020. DOI: [10.1038/s41586-020-2649-2](https://doi.org/10.1038/s41586-020-2649-2).
- [180] W. McKinney, “Data Structures for Statistical Computing in Python”, in *Proceedings of the 9th Python in Science Conference*, S. van der Walt and J. Millman, Eds., 2010, pp. 56–61. DOI: [10.25080/Majora-92bf1922-00a](https://doi.org/10.25080/Majora-92bf1922-00a).
- [181] F. Lundh, “An introduction to tkinter”, URL: [www.pythonware.com/library/tkinter/introduction/index.htm](http://www.pythonware.com/library/tkinter/introduction/index.htm), 1999.
- [182] B. M. Harwani, *Qt5 Python GUI Programming Cookbook: Building responsive and powerful cross-platform applications with PyQt*, eng. Birmingham: Packt, 2018, ISBN: 978-1-78883-100-0.
- [183] G. Jaganmohan and V. Loganathan, *PySide GUI application development: develop more dynamic and robust GUI applications using an open source cross-platform UI framework*, Second edition. Birmingham: Packt Publishing, 2016, ISBN: 978-1-78528-036-8.
- [184] J. D. Hunter, “Matplotlib: A 2d graphics environment”, *Computing in Science & Engineering*, vol. 9, no. 3, pp. 90–95, 2007. DOI: [10.1109/MCSE.2007.55](https://doi.org/10.1109/MCSE.2007.55).

- 
- [185] Campagnola, *Pyqtgraph: Scientific graphics and gui library for python*, Python. [Online]. Available: <http://www.pyqtgraph.org> (visited on 03/24/2023).
- [186] *Stanford Research Systems MODEL SR830 DSP Lock-In Amplifier User Manual*, Revision 2.5. Sunnyvale, California: SRS, Inc., Oct. 2011. [Online]. Available: <https://www.thinksrs.com/downloads/man.html> (visited on 02/27/2023).

