

Univerzita Karlova v Praze  
Matematicko-fyzikální fakulta

## **DIPLOMOVÁ PRÁCE**

Martin Kempa

**Studium dielektrických tenkých vrstev  
pomocí časově rozlišené THz spektroskopie**

Katedra chemické fyziky a optiky  
Vedoucí diplomové práce: Dr. Petr Kužel  
Studijní program: Optika a optoelektronika

## Poděkování

Děkuji Petru Kuželovi, vedoucímu práce, za podnětné a trpělivé vedení diplomové práce, za všechny připomínky, kterými moji práci doplňoval a usměrňoval. Dále děkuji RNDr. Stanislavu Kambovi CSc. za zapůjčení vzorků a cenné rady k diskusi. Také bych chtěl poděkovat všem členům Laboratoře terahertzové spektroskopie za ochotnou pomoc a přátelskou pracovní atmosféru.

Moje univerzitní studia by nebyla možná bez vytrvalé podpory a pomoci rodičů, kterým tímto za vše děkuji.

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci napsal samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce.

V Praze dne 15. dubna 2003

Martin Kempa

# Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Terahertzová spektroskopie tenkých vrstev</b>	<b>7</b>
2.1	Zdroje THz záření . . . . .	7
2.1.1	Fotovodivé spínání . . . . .	8
2.1.2	Optické usměrnění . . . . .	8
2.2	Detektory THz záření . . . . .	9
2.2.1	Fotovodivé vzorkování . . . . .	9
2.2.2	Elektrooptické vzorkování . . . . .	10
2.3	Zkoumané tenké vrstvy . . . . .	11
2.3.1	SBT . . . . .	12
2.3.2	BZN . . . . .	13
2.4	Fázové přechody . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Experimentální uspořádání a metody zpracování dat</b>	<b>18</b>
3.1	Transmisní měření . . . . .	19
3.2	Měření reflektivity . . . . .	24
<b>4</b>	<b>Výpočty a simulace</b>	<b>29</b>
4.1	Srovnání mnohonásobných odrazů THz pulsů . . . . .	29
4.2	Vliv odrazu od vzorku na optický puls . . . . .	33
<b>5</b>	<b>Výsledky a diskuse</b>	<b>37</b>
5.1	Měření při pokojové teplotě . . . . .	38
5.2	Teplotní závislosti . . . . .	40
5.2.1	SBT na safíru . . . . .	40
5.2.2	SBT na křemíku . . . . .	47
5.2.3	BZN na safíru . . . . .	48
<b>6</b>	<b>Závěr</b>	<b>51</b>
	<b>Literatura</b>	<b>52</b>

**Název práce:** Studium dielektrických tenkých vrstev pomocí časově rozlišené terahertzové spektroskopie

**Autor:** Martin Kempa

**Katedra(ústav):** Katedra chemické fyziky a optiky

**Vedoucí diplomové práce:** Dr. Petr Kužel

**e-mail vedoucího:** kuzelp@fzu.cz

**Abstrakt:** Tato práce se zabývá aplikací ultrakrátkých terahertzových (THz) pulsů na měření polárních oscilací tenkých vrstev. Jsou popsány metody generace a detekce THz pulsů, užitá experimentální uspořádání (transmisní a reflexní) a metody zpracování experimentálních dat. Provedli jsme charakterizaci ferroelektrických tenkých vrstev SBT a BZN v transmisním uspořádání a stanovili teplotní závislosti komplexní permitivity těchto vzorků. Bylo popsáno teplotní chování nízkofrekvenční relaxace v tenké vrstvě SBT a její význam. Tato práce též přispěla k optimalizaci reflexního uspořádání.

**Klíčová slova:** THz spektroskopie, ferroelektrické tenké vrstvy, SBT, BZN, měkký mod, relaxátor.

**Title:** Study of dielectric thin films using time-domain terahertz spectroscopy

**Author:** Martin Kempa

**Department:** Department of chemical physics and optics

**Supervisor:** Dr. Petr Kužel

**Supervisor's e-mail address:** kuzelp@fzu.cz

**Abstract:** This work is focused on the application of ultrashort terahertz (THz) pulses to measurements of polar oscillations of thin films. We describe methods of generation and detection of THz pulses, experimental setups (transmission and reflection) and methods of processing of the experimental data. We have characterized ferroelectric thin films SBT and BZN using the transmission setup and determined the temperature dependence of the complex permittivity of these samples. We describe the temperature behaviour of a low-frequency relaxation in SBT thin film and its importance. This work also contributes to optimization of the reflection setup.

**Keywords:** THz spectroscopy, ferroelectric thin films, SBT, BZN, soft mode, relaxator.

# Kapitola 1

## Úvod

Časově rozlišená terahertzová (THz) spektroskopie, kterou se zabývá tato diplomová práce, je relativně novou spektroskopickou metodou pro dalekou infračervenou oblast. Princip generace THz záření je znám poměrně dlouho a byl popsán již H. Hertzem: polarizace v látce funguje jako zdroj vstupující do Maxwellových rovnic a způsobuje vyzařování elektromagnetické vlny. Při vhodných vlastnostech polarizace má vyzářená vlna velmi široké spektrum: jeho šířka je nepřímo úměrná době trvání poruchy. Teprve koncem 70. let se však objevily první femtosekundové lasery, které později umožnily generovat THz záření ve formě velmi krátkých pulsů se širokým spektrem (1978: první experimenty s pulsy o frekvenci  $\sim 1$  THz). S rozvojem nových technologií a sjednocováním optiky a elektroniky našla THz spektroskopie široké uplatnění v mnoha aplikacích. To lze dokumentovat i na počtu publikací věnujících se této oblasti: v roce 1989 se objevily první články zabývající se THz spektroskopii, v roce 1994 jich bylo publikováno více než 100, a v roce 2000 již přes 350 článků.

Metoda pracuje s vysoce koherentními ultrakrátkými terahertzovými pulsy, tj. puls obsahuje přibližně 1 periodu nosné frekvence. Typická nosná frekvence je 1 THz, což odpovídá hodnotě  $33 \text{ cm}^{-1}$ , vlnové délce 0.3 mm a 1 ps v časové oblasti. Metoda je fázově citlivá, neboť je detekováno elektrické pole, ne pouze jeho intenzita. To umožňuje získat z jednoho změřeného spektra reálnou i imaginární část optických veličin bez nutnosti provést Kramersovu–Kronigovu analýzu nebo vytvořit apriorní fitovací model. Z názvu metody vyplývá, že měřením dostaneme informaci v časové oblasti, tu však lze transformovat na frekvenční závislosti.

Časově rozlišená THz spektroskopie je s úspěchem používána v mnoha provedeních: metody pump-probe (optická excitace - THz sondování), THz emisní spektroskopie (vyzáření THz pulsu zkoumaným vzorkem); další dvě techniky (transmisní a reflexní spektroskopie) jsou podrobně popsány níže.

Metoda je vhodná jak pro charakterizaci nových materiálů, tak pro zkoumání obecnějších fyzikálních jevů, např. ultrarychlé dynamiky nosičů náboje v polovodičích a supravodičích, solvační dynamiky kapalin; studiu měkkých mřížkových vibrací, aktivních v terahertzové oblasti, bude věnována samostatná kapitola.

Tato práce je členěna do několika částí. Kapitola 2 podává popis metod generování a detekce THz pulsů, a dále stručnou charakteristiku zkoumaných materiálů ve formě objemových vzorků, především z hlediska fázových přechodů. Typy experimentálního uspořádání, měřicí postupy a metody zpracování popisuje kap. 3. V kapitole 4 se zabýváme řešením dvou problémů souvisejících se šířením THz pulsů ve vzorku. Experimentální část této práce se týká především transmisní THz spektroskopie (část 3.1), přispívá však též k THz reflexní spektroskopii (části 3.2, 4.2) řešením některých otázek s ní spojených. Kap. 5 popisuje výsledky měření s tenkými vrstvami SBT a BZN, zejména teplotní závislosti jejich komplexních spekter. Tyto výsledky jsou srovnány s vlastnostmi objemových vzorků týchž materiálů, publikovanými v jiných pracech. Kapitola 6 shrnuje dosažené výsledky.

# Kapitola 2

## Terahertzová spektroskopie tenkých vrstev

V této diplomové práci se budeme zabývat aplikací ultrakrátkých THz pulsů na měření polárních oscilací tenkých vrstev. Pokud tedy budeme hovořit o THz pulsech nebo o THz záření, budeme mít vždy na mysli ultrakrátké elektromagnetické pulsy obsahující frekvenční komponenty v oblasti 100 GHz až 3 THz. Tyto pulsy jsou generovány koherentně vlivem interakce optických pulsů s vhodným materiálem, a koherentně a synchronně detekovány pomocí vzorkování dalším optickým pulsem. Vzhledem k tomu, že se jedná o velmi mladou a intenzívně se rozvíjející metodu, popíšeme v následujících odstavcích princip generování a detekce THz pulsů i princip vlastní metody.

### 2.1 Zdroje THz záření

Princip vzniku THz pulsu spočívá ve vytvoření časově proměnné nízkofrekvenční polarizace  $P(t)$ , která se mění v krátkém časovém úseku  $\Delta t$ . Vyzářené spektrum dosahuje maxima pro frekvenci

$$\nu_{max} \propto \frac{1}{\Delta t}$$

Abychom takto získali THz záření, je nutné, aby se doba  $\Delta t$  pohybovala v řádu pikosekund. Toho můžeme dosáhnout excitací emitorů pomocí sub-pikosekundových pulsů.

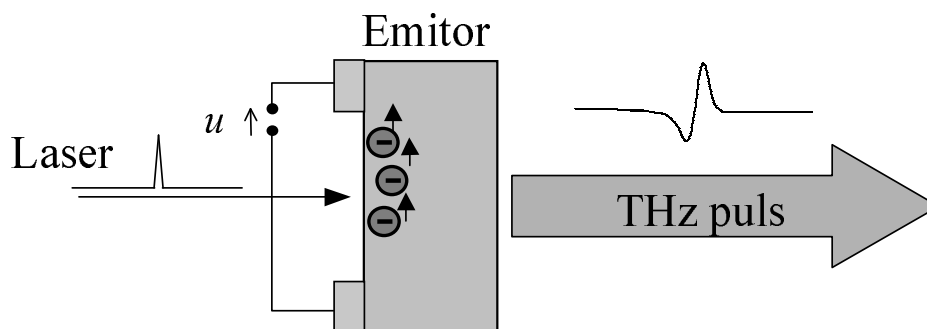
V případě *bodového zdroje* (s rozměry menšími než vlnová délka generovaného záření) dostáváme pro emitované elektrické pole daleko od zdroje

$$E(t) \propto \frac{\partial^2 P}{\partial t^2}$$

Ke generaci záření v terahertzové oblasti se nejčastěji užívá dvou základních postupů: fotovodivé spínání a optické usměrnění.

### 2.1.1 Fotovodivé spínání

Princip metody je znázorněn na obr.2.1.



Obr. 2.1: Emitor

Jako emitor slouží polovodičová destička, na kterou jsou nanесeny dvě elektrody. V naší laboratoři používáme tzv. polovodičové emitory s velkou aperturou, kde je vzdálenost mezi elektrodami rovna typicky několika mm. V takto připraveném emitoru vytvoříme elektrické pole přiložením vysokého napětí (řádově 1000 V). Na emitor necháme dále dopadat ultrakrátké optické pulsy s energií fotonu větší než šířka zakázaného pásu, které v něm vytvoří elektron-děrové páry. Volné nosiče ve vodivostním pásu jsou urychleny ve směru pole, a tím vyzařují ve směru kolmém k elektrickému poli. Poté dojde k saturaci rychlosti nosičů, k jejich rekombinaci, eventuelně k rychlému záchytu v pastech. Ultrarychlá dynamika nosičů je pak určující pro konkrétní tvar emitovaného THz pulsu, a tím i pro jeho spektrum. Nakonec přejde emitor do rovnovážného stavu a je připraven na dopad dalšího pulsu.

Jako emitory se nejčastěji používají monokrystaly intrinsických nebo slabě dopovaných InP [1] a GaAs [2] nebo speciálně upravené polovodičové struktury (RD-SOS [3], LT GaAs [4]) a další.

### 2.1.2 Optické usměrnění

Jedná se vlastně o nelineární optický jev. U materiálu bez středu symetrie lze nelineární polarizaci aproximovat vztahem

$$P^{(2)}(t) = \chi^{(2)} E(t)^2$$



Tento vztah mimo jiné popisuje i generaci rozdílové frekvence, kdy dva optické fotony o frekvencích  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  dají vznik fotonu s frekvencí  $|\nu_1 - \nu_2|$  [5, kap. 11]. Šířka spektra takto generovaného THz pulsu závisí na spektrální šířce optického excitačního pulsu, která vymezuje frekvence  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ , a na disperzi nelineárního prostředí v terahertzové oblasti. Vytvoření přechodné polarizace je téměř okamžité; to má za následek vyšší dosažitelné frekvence (až 70 THz [6]).

Jestliže je frekvence optického záření větší než šířka zakázaného pásu, dojde v materiálu k mezipásovému přechodu. Příslušný nelineární koeficient obvykle dosahuje díky rezonančnímu zesílení vysokých hodnot, je tedy zaručena vysoká účinnost konverze a není třeba požadovat synchronizaci fáze. Tato rezonanční metoda se uplatňuje např. v emitorech vyrobených z GaAs [7], InP a CdTe [8].

Pokud k rezonanci nemůže dojít, je obvykle třeba splnit podmínku sfázování (pro úplnost podotkneme, že existují materiály s vysokými nelineárními koeficienty, u nichž se omejdeme i bez sfázování [10, odst. 2.1.2]):

$$\vec{k}_{THz} = \vec{k}_1 - \vec{k}_2$$

kde  $\vec{k}_1$ ,  $\vec{k}_2$  jsou vlnové vektory optických fotonů. Nejčastěji používaným materiálem je ZnTe [9] s frekvenčním rozsahem 0.1 GHz–3 THz.

## 2.2 Detektory THz záření

Velikou výhodou popisované spektroskopické metody je možnost fázově citlivé detekce, tedy možnost změřit časový průběh elektrického pole THz pulsu. V této části popíšeme princip dvou nejčastěji používaných způsobů detekce, fotovodivé a elektrooptické vzorkování.

### 2.2.1 Fotovodivé vzorkování

Jedná se o jev inverzní k fotovodivému spínání (viz kap. 2.1.1). Funkci přiloženého napětí na polovodičovou destičku zde plní THz puls, který v detektoru vytvoří elektrické pole. Optický puls generuje v senzoru volné nositele náboje díky mezipásové excitaci. Pokud se dopad optického pulsu na detektor časově překrývá s přítomností THz pole, začne senzorem protékat proud, jehož velikost a směr se změří.

Za předpokladu, že počet nosičů je přímo úměrný velikosti pole, můžeme změnou časového zpoždění obou pulsů získat tvar celého THz pulsu. Pokud totiž šířka optického pulsu (v časové oblasti) je mnohem menší než šířka

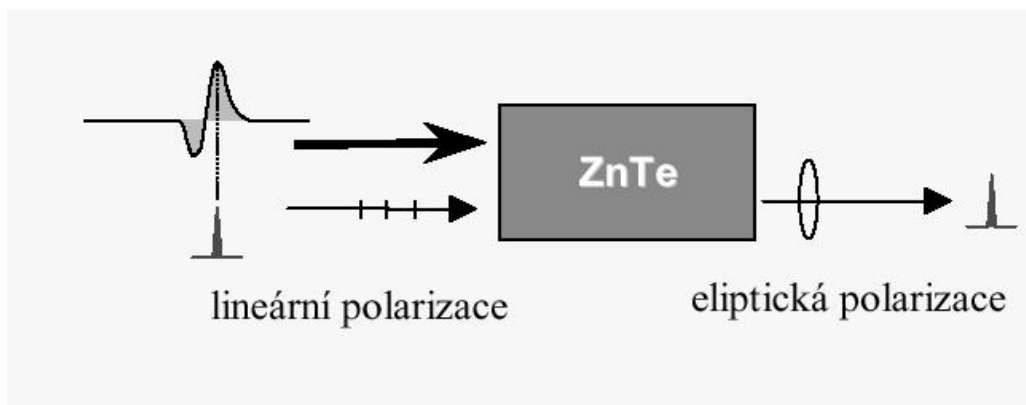
THz pulsu, dostaneme pro dané časové zpoždění jeden bod z průběhu THz elektrického pole.

## 2.2.2 Elektrooptické vzorkování

Tato metoda je založena na lineárním elektrooptickém jevu. Jako detektor slouží necentrosymetrický krystal o vhodné orientaci (nejčastěji ZnTe [11]), viz obr. 2.2. Elektrické pole THz pulsu vyvolá v krystalu dvojlom, kde rozdíl řádného a mimořádného indexu lomu

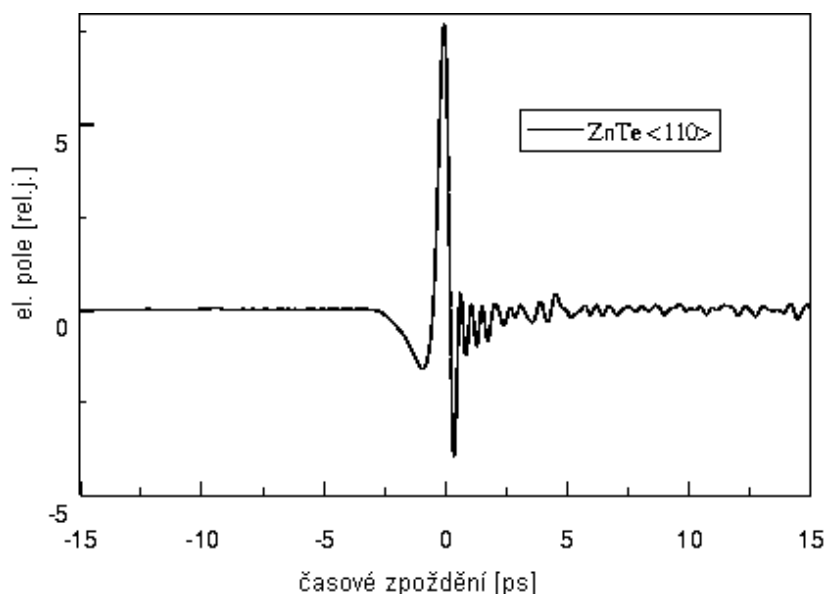
$$\Delta n = |n_e - n_o| \ll n_e$$

Polarizace vzorkovacího optického pulsu, původně lineární, se po průchodu detektorem změní na eliptickou, a to přímo úměrně přítomnému elektrickému poli. Analýzou velikosti elipticity dostaneme okamžité elektrické pole v krystalu, a změnou časového zpoždění lze podobně jako v části 2.2.1 získat celý tvar THz pulsu.



Obr. 2.2: Senzor

Z hlediska detekce je vhodné převést eliptickou, ale téměř lineární polarizaci světla po výstupu ze senzoru na polarizaci eliptickou, ale téměř kruhovou, pomocí  $\lambda/4$  destičky. Horizontální a vertikální složku polarizace optického pulsu necháme pak odděleně dopadat do fotodiód; rozdíl signálů určuje hledanou hodnotu THz elektrického pole. Na obr. 2.3 je zachycen příklad průběhu THz elektrického pole, získaného v uspořádání, kde emitorem i senzorem jsou dva stejné monokrystaly ZnTe s orientací  $\langle 110 \rangle$  a o tloušťce 1 mm.



Obr. 2.3: Typický časový průběh el. pole THz pulsu

## 2.3 Zkoumané tenké vrstvy

První feroelektrické tenké vrstvy byly vyrobeny před téměř 50 lety [12], neměly však většího využití, hlavně díky špatné reprodukovatelnosti výsledků. Velký rozmach zaznamenaly až v polovině 80. let a od té doby jsou předmětem intenzivního výzkumu. K přípravě kvalitních tenkých vrstev totiž přispěly nové metody jako MOCVD, sol-gel nebo laserová ablace [13].

Ukazuje se, že tenké vrstvy se v některých vlastnostech liší od objemových materiálů (nižší statická permitivita, větší dielektrické ztráty, nižší krystalizační teplota, a především odlišné chování v závislosti na teplotě, elektrickém a magnetickém poli [14, 15]). Tyto rozdíly mohou být způsobeny např. přítomností substrátu, jehož mřížkové parametry se ne vždy shodují s parametry materiálu tenké vrstvy. Dochází pak ke vzniku mechanických pnutí, defektů nebo přechodové vrstvy na rozhraní. Vlastnosti tenkých vrstev mohou též do značné míry záviset na metodě přípravy.

**Substráty** pro tenké vrstvy musíme naopak vybírat tak, aby ovlivňovaly charakterizaci vrstev co možná nejméně, a aby jejich vlastnosti byly známy. Z hlediska spektroskopických studií jsou pak vhodné materiály průhledné v daném spektrálním oboru (pro transmisní měření) a s povlnou frekvenční závislostí komplexní permitivity ve zkoumané oblasti.

Součástky vyrobené z tenkých vrstev mají některé výhody oproti součástkám „objemovým“: nižší pracovní napětí, rychlejší odezva, větší laditelnost

[16, 17]. Hlavní předností tenkých vrstev jsou ovšem jejich rozměry. Nacházejí uplatnění především v mikroelektronice (mobilní komunikace, ferroelektrické paměti v počítačích [18, 22], vysokofrekvenční kondenzátory, mikrovlnné rezonátory ap. [19]) a v aplikacích, kde důležitou roli hraje úspora materiálu. Výzkum tenkých vrstev v THz oblasti pak úzce souvisí s režimy činnosti součástek v THz a sub-terahertzovém oboru frekvencí.

Tato práce se zabývá studiem tenkých vrstev níže uvedených materiálů:

- SBT ( $SrBi_2Ta_2O_9$ )
- kubický BZN ( $Bi_{1.5}Zn_{0.5}Nb_{1.5}O_{6.5}$ )

Popis bude pro úplnost doplněn vybranými vlastnostmi objemových materiálů těchto sloučenin, jež byly publikovány v jiných pracech.

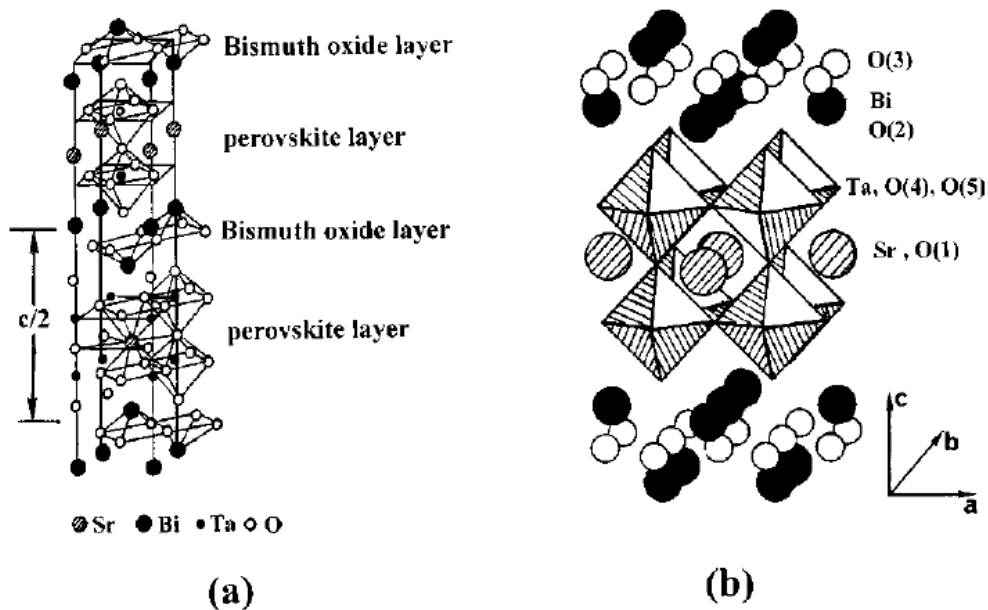
### 2.3.1 SBT

Polykrystalické tenké vrstvy SBT byly nanášeny na substráty (křemík, safír) laserovou ablací pomocí excimerového KrF laseru ( $\lambda = 248$  nm). Opakovací frekvence laseru byla 4 Hz, teplota od 600 do 900 °C a tlak kyslíkové atmosféry během růstu vrstvy 200 mtorr. Vzorky vyrobili A. Garg a Z. H. Barber [20] (Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge).

SBT patří do tzv. Aurivilliovy skupiny dvouvrstevných pseudoperovskitových oxidů. Jeho struktura se skládá z vrstev perovskitové struktury tvořené ionty  $(SrTa_2O_7)^{2-}$ , prokládaných vrstvami  $(Bi_2O_2)^{2+}$  (podrobněji viz např. [21]). SBT je ortorombický krystal (viz obr. 2.4(a)), který se však liší od tetragonálního jen málo, a sice zkroucením struktury okolo osy  $z$  (obr. 2.4(b)). Nad teplotou fázového přechodu se SBT vyskytuje v tetragonální struktuře. Posunutí atomů podél osy  $a$  způsobí spontánní polarizaci (účinek posunu podél zbylých os  $b, c$  je zrušen prvky symetrie krystalu). Toto snížení symetrie určuje jeho ferroelektrické vlastnosti (viz oddíl 2.4).

Teplota ferroelektrického fázového přechodu **objemového SBT** je 608 K [23]; ukazuje se, že nad touto teplotou (kolem 800 K) se ještě nachází ferroelastický přechod [24]. Pomocí transmisních a reflexních měření byly určeny módy aktivní v IČ spektru (při pokojové teplotě) o frekvencích 25  $\text{cm}^{-1}$  [24], a dále 141, 188, 335, 545, 614 a 787  $\text{cm}^{-1}$  [25]. Právě mod s nejnižší frekvencí se s teplotou změkčuje od 28  $\text{cm}^{-1}$  (při 30 K) do 21  $\text{cm}^{-1}$  (568 K) [24].

Na obr. 2.5 vidíme frekvenční závislost komplexní permitivity **objemového SBT** při různých teplotách [24]. Některé charakteristiky měkkého modu v objemovém SBT jsou též uvedeny v oddílu 2.4.



Obr. 2.4: (a) Krystalová struktura SBT, (b) Model nezdeformovaného krystalu. Přejato z [22]

Ačkoliv byla feroelektřina v SBT objevena už v 60. letech 20. století [26] a v současné době se tento materiál používá k výrobě stálých feroelektrických pamětí [27], jeho základní fyzikální vlastnosti nejsou ještě zcela popsány a pochopeny. Proto je studium tenkých vrstev tohoto materiálu vysoce žádoucí jak z hlediska základního výzkumu, tak z hlediska aplikačního.

### 2.3.2 BZN

Po nanesení BZN požadované tloušťky na substrát metaloorganickou depozicí byly tenké vrstvy vycištěny pyrolýzou od organických zbytků. Potom se vrstvy nechaly na vzduchu zkrystalizovat při postupném zahřívání (podrobnější popis metody viz [28]). Průměrná tloušťka námi studované tenké vrstvy BZN je 1  $\mu\text{m}$ , vzorky vyrobili Lisa Edge a Ryan Thyer (Materials Research Laboratory, The Pennsylvania State University).

Výsledná krystalografická struktura BZN podstatně závisí na krystalizační teplotě. Pro teploty nižší než 400°C dostaneme amorfní materiál, při teplotách nad 600°C již dochází k interakcím mezi jednotlivými ionty v mřížce a struktura takto vzniklá není pravidelná. Krystalická fáze vznikne při 475–575°C [19].

Existují dvě fáze materiálu  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--ZnO--Nb}_2\text{O}_5$ ; tyto fáze se liší krystalizační teplotou. V této práci studujeme vzorek  $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{6.5}$ , který má

strukturu kubického pyrochloru a permitivitu za pokojové teploty  $\varepsilon' \sim 160$  [29]. Nejměkčí polární vibrační mod se ve spektru BZN při pokojové teplotě nachází na pozici  $53,5 \text{ cm}^{-1}$ , další mody aktivní v infračervené oblasti mají frekvence 83, 146, 190, 259,5, 344,5, 490,5, 565 a  $872,5 \text{ cm}^{-1}$  [29].

Na obr. 2.6 je zachycena teplotní závislost komplexní permitivity **objemového BZN** pro vybrané frekvence (obrázek je převzat z [29]).

Infračervená spektroskopie, terahertzová spektroskopie a mikrovlnná měření v objemovém BZN ukázaly existenci frekvenčně velmi širokého relaxačního mechanismu, který má původ v neuspořádanosti systému [29]. Je tedy zajímavé prostudovat THz spektra tenkých vrstev.

## 2.4 Fázové přechody

Jedním z úkolů této práce je studovat změny vlastností dielektrických tenkých vrstev s teplotou, především pak teplotní závislosti parametrů měkkého feroelektrického modu (viz dále). Ve zvoleném teplotním oboru (30 – 300 K) se námi zkoumané látky nacházejí pod teplotou fázového přechodu  $T_c$ , tedy ve feroelektrické fázi.

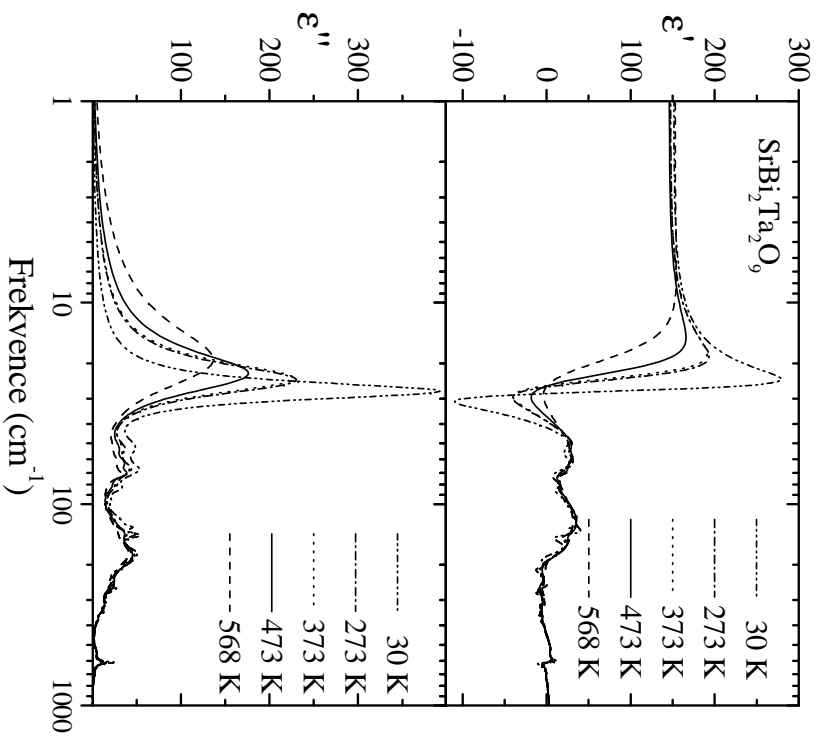
Feroelektrické krystaly mají nenulovou elektrickou polarizaci i tehdy, když na ně nepůsobí vnější elektrické pole. Patří do početně malé, avšak poměrně významné skupiny dielektrik. Fázový přechod 2. druhu se u nich vyskytuje v případě, že teplota feroelektrického fázového přechodu (Curieova teplota)  $T_c$  je menší než teplota tání. Látky perovskitového typu, které jsou v této práci studovány, patří do skupiny tzv. posuvných feroelektrik, u nichž je fázový přechod do feroelektrického stavu spojen s posunutím celé podmřížky kladných iontů vůči podmřížce záporných iontů. Tím se v látce indukuje již zmíněný dipólový moment.

Tepelný pohyb atomů v mřížce má tendenci rušit feroelektrické uspořádání, proto se zvyšující se teplotou dochází postupně k přechodu do paraelektrického stavu, který se vyznačuje poměrně rychlým poklesem permitivity s teplotou.

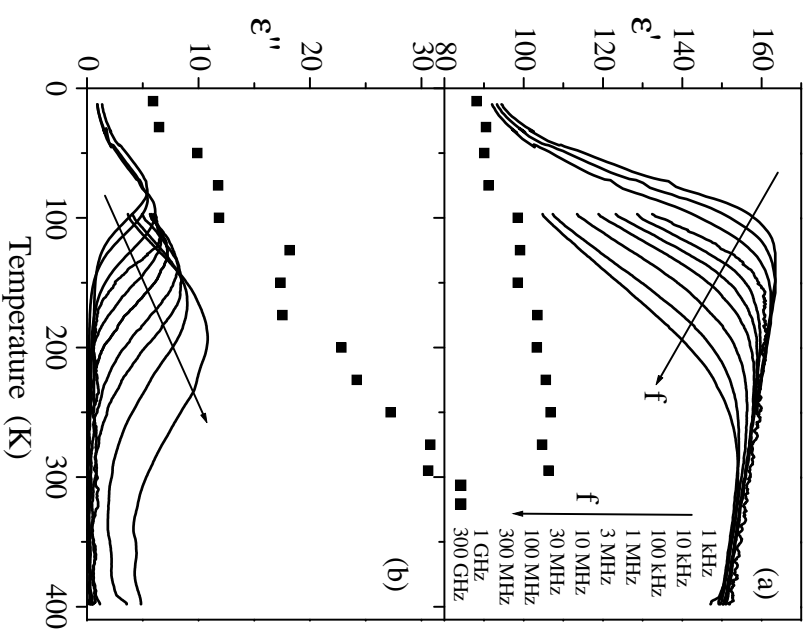
U všech materiálů zkoumaných v této práci se vyskytuje měkká mřížková vibrace, která je aktivní v infračervené oblasti a spadá frekvenčně do THz oboru. Tento polární mod mění s rostoucí teplotou své vlastnosti - změkčuje se (t.j. zmenšuje svou frekvenci (a amplitudu)), až při teplotě  $T_c$  zcela vymizí.

Nízkofrekvenční disperzi látek lze často popsat modelem tlumeného oscilátoru (měkký mod) nebo modelem tlumeného oscilátoru a Debyeova relaxátoru (měkký mod + tzv. centrální peak). Komplexní dielektrickou permitivitu

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$$



Obr. 2.5: Frekvenční závislost reálné (a) a imaginární (b) části permittivity SBT pro různé teploty



Obr. 2.6: Teplotní závislost reálné (a) a imaginární (b) části permittivity BZN pro několik frekvencí

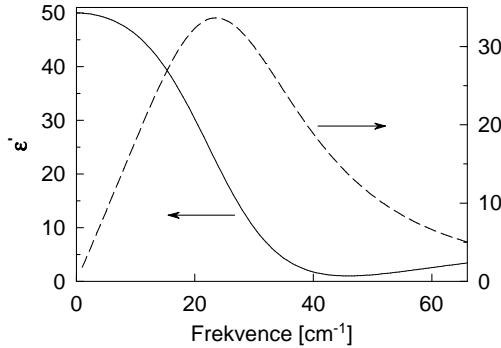
pak můžeme psát ve tvaru

$$\begin{aligned}\varepsilon(\omega) &= \varepsilon_\infty + \varepsilon_r(\omega) + \sum_{i=1}^n \varepsilon_i(\omega) \\ &= \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon_r\omega_r}{\omega_r + i\omega} + \sum_{i=1}^n \frac{\Delta\varepsilon_i\omega_i^2}{\omega_i^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_i}\end{aligned}\quad (2.1)$$

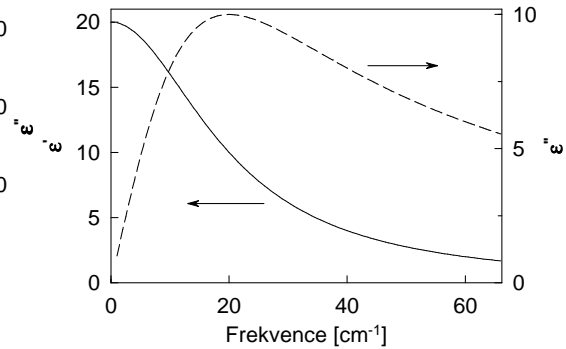
kde vysokofrekvenční permitivita  $\varepsilon_\infty$  zahrnuje příspěvek od elektronové polarizovatelnosti a příspěvek vysokofrekvenčních polárních vibrací. Předpokládáme, že v okolí měkkého modu je  $\varepsilon_\infty$  prakticky nezávislá na frekvenci.  $\varepsilon_i(\omega)$  a  $\varepsilon_r(\omega)$  vyjadřují, podle váhy jednotlivých parametrů, oscilátorovou či relaxátorovou povahu disperze.  $\Delta\varepsilon_i$  je síla oscilátoru,  $\omega_i$  jeho poloha (vlastní frekvence) a  $\gamma_i$  tlumení vyjadřující anharmonicitu modu;  $\omega_r$  má význam relaxační frekvence,  $\Delta\varepsilon_r\omega_r$  sílu relaxátoru. Všechny výše uvedené parametry mohou být obecně závislé na teplotě.

Na obr. 2.7 a 2.8 jsou znázorněny modelové průběhy přetlumeného oscilátoru a relaxátoru pro ukázkové parametry

$$\begin{aligned}\Delta\varepsilon_1 &= 40, & \omega_1 &= 30 \text{ cm}^{-1}, & \gamma_1 &= 40 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta\varepsilon_r &= 20, & \omega_r &= 20 \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$



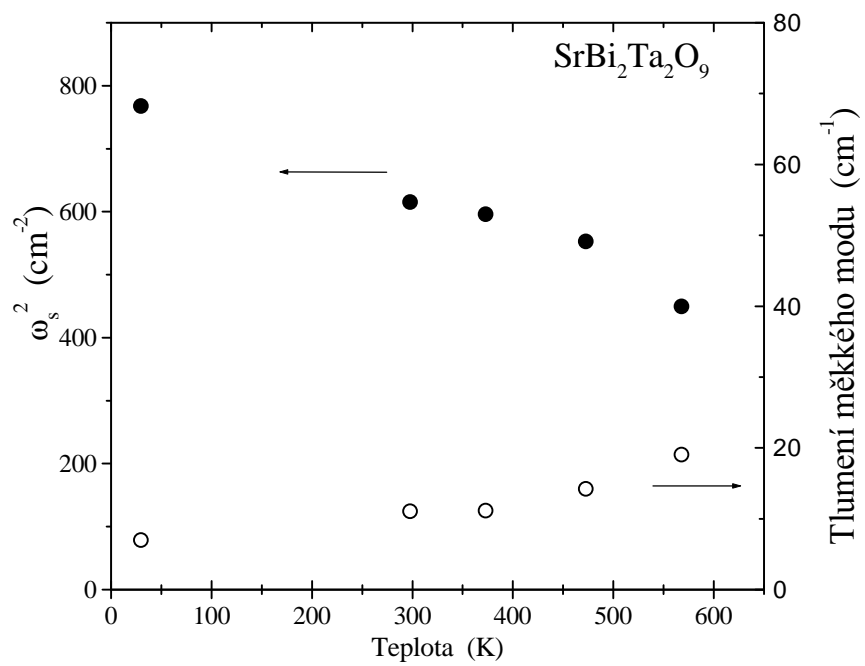
Obr. 2.7: Model přetlumeného oscilátoru



Obr. 2.8: Model relaxátoru

Např. u **objemového SBT** byl experimentálně (pomocí infračervené spektroskopie) pozorován měkký mod popsáný modelem tlumeného oscilátoru [24]. Teplotní závislost vlastní frekvence a tlumení modu v objemovém SBT zachycuje obr. 2.9.





Obr. 2.9: Teplotní závislost polohy a tlumení feroelektrického měkkého modu SBT. Převzato z [24].

## Kapitola 3

# Experimentální uspořádání a metody zpracování dat

V naší laboratoři slouží jako zdroj ultrakrátkých optických pulsů laserový oscilátor Mira (Coherent), na který může navazovat femtosekundový zesilovač Odin (Quantronix). K měření pak využíváme pulsy s charakteristikami uvedenými v tabulce 3.1.

	<b>Mira</b> (nezesílené pulsy)	<b>Odin</b> (zesílené pulsy)
střední vlnová délka	800 nm	800 nm
délka pulsu (laditelná)	50–80 fs	40–50 fs
spektrální šířka	15–40 nm	30 nm
opakovací frekvence	76 MHz	1 kHz
energie v 1 pulsu	8 nJ	1 mJ
počet fotonů v 1 pulsu	$3,5 \cdot 10^{10}$	$4 \cdot 10^{15}$
střední výkon	650 mW	1 W
špičkový výkon pulsu	140 kW	25 GW

Tabulka 3.1: Parametry zdrojů optických pulsů

Dráha optických svazků před dopadem na emitör je stabilizována automatickým mechanismem pomocí zpětné vazby: část svazku je oddělena a dopadá na detekční diodu; malá změna směru je pak korigována změnou sklonu příslušných zrcadel.

Přesnost měření obecně ovlivňují následující faktory: nastavení laserů; prostorové najustování optických a THz svazků, optických prvků a diod; in-

tenzita a spektrum opt. pulsů, použitá THz zrcadla, typ a důkladnost scanování (akumulace, kontinuální) jednotlivých bodů spektra.

Emitorem THz záření je při měření s nezesílenými pulsy polovodičový GaAs (fotovodivé spínání), při měření se zesilovačem monokrystal ZnTe s orientací  $\langle 110 \rangle$  a o tloušťce 1 mm (optické usměrnění). Jako senzor slouží v obou případech již zmíněný monokrystal ZnTe (elektrooptické vzorkování). Senzor byl ve všech našich experimentech umístěn tak, aby byl citlivý na polarizaci TM; všechny následující vztahy a odvození budou provedeny pro tuto polarizaci.

V této kapitole popíšeme dvě metody, jimiž se tato práce zabývá. První z nich, **transmisní THz spektroskopie**, se již stala prověřenou technikou a používá se k mnohým účelům ([30, 31]). Naproti tomu hlavní problém **reflexní THz spektroskopie** spočívá v dostatečně přesném určení fáze reflexního koeficientu. Tomuto problému věnujeme detailnější diskusi v kap. 3.2, kde též popíšeme přesnou metodu určení fáze, kterou se podařilo vyvinout v naší laboratoři (viz též [32]).

Obě výše uvedené metody umožňují stanovit frekvenční závislost komplexního indexu lomu

$$N(\omega) = n(\omega) - i\kappa(\omega) \quad (3.1)$$

v THz oblasti, případně komplexní permitivitu

$$\varepsilon(\omega) = N^2(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (3.2)$$

po přepočtení podle známých vztahů

$$\varepsilon'(\omega) = n^2(\omega) - \kappa^2(\omega)$$

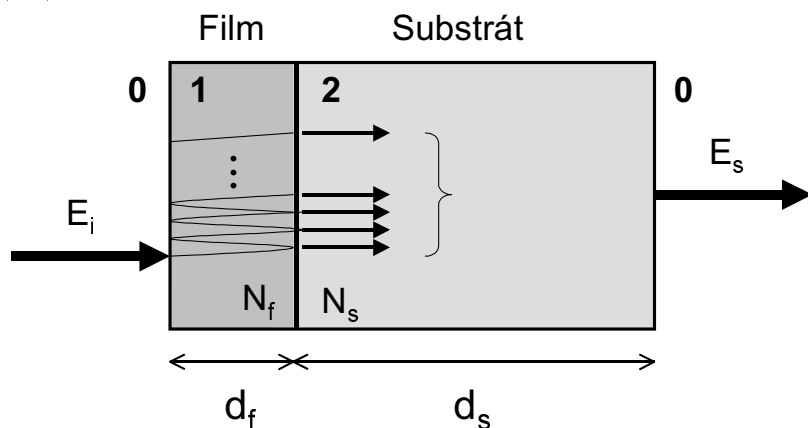
$$\varepsilon''(\omega) = 2n(\omega)\kappa(\omega)$$

### 3.1 Transmisní měření

Na obr. 3.1 je znázorněno schema experimentu pro transmisní měření [33]. Dělič svazků na výstupu z laseru propustí 96% intenzity na emitore a zbylá 4% jsou dále vedena přes zpožďovací dráhu na senzor jako vzorkovací puls. THz záření vycházející z emitore je fokusováno dvěma eliptickými zrcadly taktéž na senzor. Do společného ohniska obou zrcadel umístíme vzorek uchycený na clonku vhodné velikosti, která jednak vylučuje vliv okrajů vzorku, jednak zabraňuje průchodu okrajovým částem THz svazku, které by neprošly vzorkem, ale okolo něj.

Po průchodu senzorem a čtvrtvlnnou destičkou je téměř kruhová polarizace (viz odstavec 2.2) rozdělena na dvě navzájem kolmé lineární složky, které





Obr. 3.2: Průchod THz záření vzorkem

substrát–vzduch také dochází k vnitřním odrazům, ty však mohou být časově rozlišeny (viz obr. 4.2), pokud má substrát dostatečnou optickou tloušťku ( $N_s d_s \geq 0.7\text{mm}$ ). Na obrázku je zakreslen pouze přímý průchod vzorkem, který se zdá být pro zpracování nejvhodnější (jednotlivá echa, tzn. vnitřní odrazy v substrátu, jsou porovnána v kap. 4.1).

Analýzou vnitřních odrazů v tenké vrstvě dostaneme podle obr. 3.2 pro přímý průchod vzorkem

$$t_s = t_{01}t_{12}t_{20} \frac{\exp[i\omega N_f d_f/c] \exp[i\omega N_s d_s/c]}{1 + r_{01}r_{12} \exp[2i\omega N_f d_f/c]} \quad (3.4)$$

a pro průchod samotným (referenčním) substrátem

$$t_{ref} = t_{02}t_{20} \exp[i\omega d_f/c] \exp[i\omega N_s d'_s/c] \exp[i\omega(d_s - d'_s)/c] \quad (3.5)$$

kde  $N_f$  resp.  $N_s$  označují komplexní index lomu vrstvy resp. substrátu,  $d_f$  je tloušťka vrstvy a  $d_s$  resp.  $d'_s$  tloušťka substrátu nesoucího vrstvu resp. referenčního substrátu. Indexy 0, 1, 2 označují po řadě jednotlivá prostředí: vzduch (vakuum), tenká vrstva, substrát.  $t_{ij}$ ,  $r_{ij}$  jsou Fresnelovy koeficienty pro kolmý dopad na rozhraní i-tého a j-tého prostředí

$$t_{ij} = \frac{2N_i}{N_i + N_j}, \quad r_{ij} = \frac{N_i - N_j}{N_i + N_j}$$

Podíl veličin  $t_s$  a  $t_{ref}$  nám dává hledanou levou stranu rovnice (3.3)

$$t(\omega) = \frac{2N_f(N_s + 1) \exp[i\omega(N_f - 1)d_f/c] \exp[i\omega(N_s - 1)(d_s - d'_s)/c]}{(1 + N_f)(N_f + N_s) + (1 - N_f)(N_f - N_s) \exp[2i\omega N_f d_f/c]} \quad (3.6)$$

Řešením rovnice (3.6) získáme hledanou frekvenční závislost indexu lomu. Toto řešení lze obecně provést numericky, v jistých případech však může numerický výpočet špatně konvergovat. Ukazuje se, že rozvoj ve fázovém rozdílu

$$\exp[i\omega N_f d_f/c] = 1 + i\frac{\omega}{c}N_f d_f - \left(\frac{\omega}{c}N_f d_f\right)^2 + \dots \quad (3.7)$$

až do čtvrtého řádu vede k analytickému řešení rovnice (3.6).

Rozvoj do prvního řádu je analogický tzv. **aproximaci tenké vrstvy**, která byla poprvé použita pro případ supravodivých tenkých vrstev [34] o tloušťkách menších než 100 nm a charakterizovaných vysokou absorpcí v THz oblasti. Příslušné vzorce této aproximace byly odvozeny v prvním řádu rozvoje (3.7) a navíc za předpokladu  $N_f \gg N_s$ . Nám se podařilo tyto vzorce zobecnit. Uvažujeme členy vyšších řádů rozvoje (3.7) – ty je nutné vzít v úvahu pro vrstvy tlustší nebo vrstvy s vyšším indexem lomu; vzorce odvozujeme bez dodatečného předpokladu  $N_f \gg N_s$ , který není vhodný pro materiály s vysokou disperzí (např. v okolí měkkého modu).

Poměrně jednoduché analytické vyjádření indexu lomu dostaneme při rozvoji ve fázi (3.7) do prvního, resp. druhého řádu

$$N_f^2 = \frac{ic(1+N_s)}{\omega d_f} \left[ \frac{1}{t(\omega)} \frac{\exp[i\omega(N_s-1)(d_s-d'_s)/c]}{(1+i\omega d_f/c)} - 1 \right] - N_s \quad (3.8)$$

$$(1-i\phi) N_f^2 = \frac{ic(1+N_s)}{\omega d_f} \left[ \frac{1}{t(\omega)} \frac{\exp[i\omega(N_s-1)(d_s-d'_s)/c]}{(1+i\omega d_f/c - \omega^2 d_f^2/2c)} - 1 \right] - N_s \quad (3.9)$$

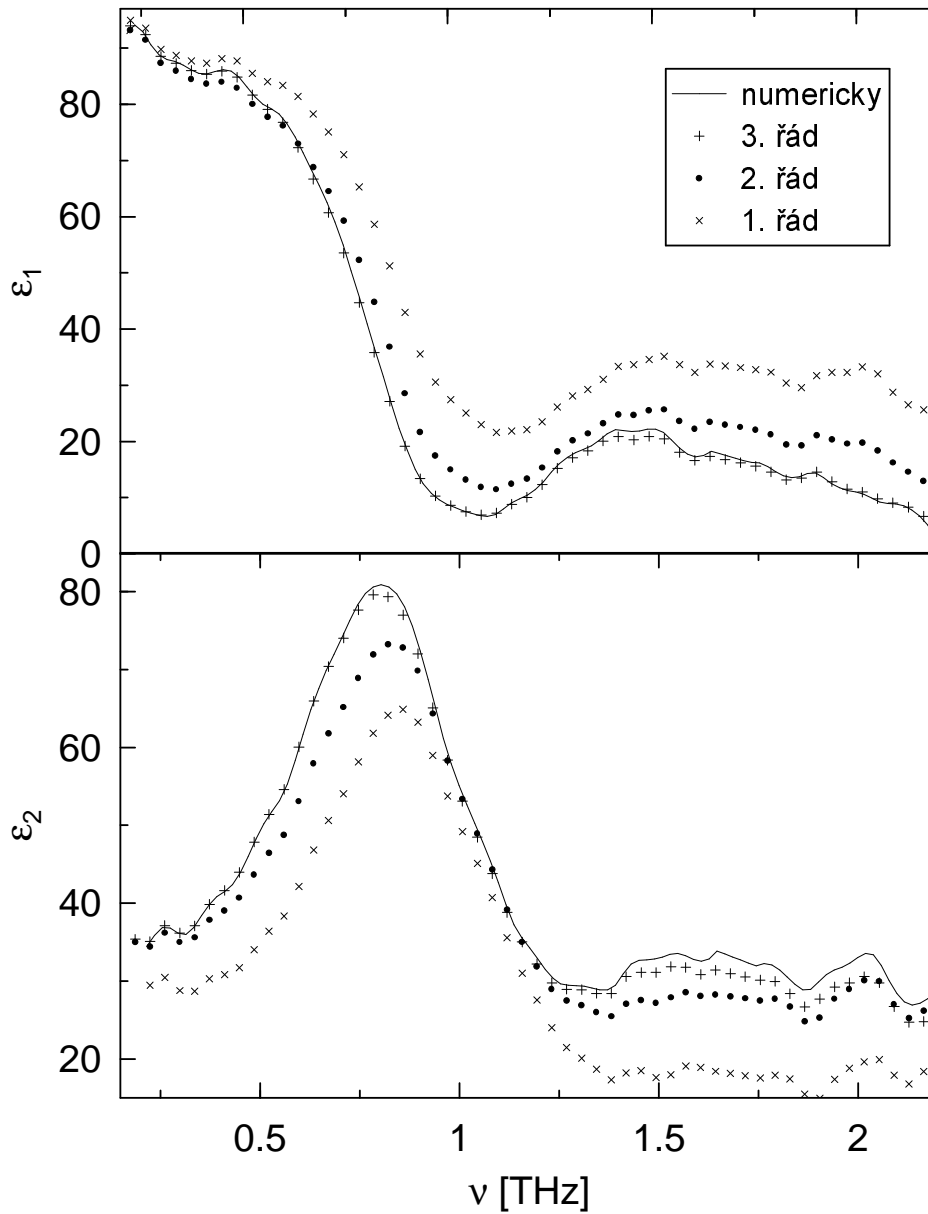
kde

$$\phi = (1+N_s) \frac{\omega d_f}{2}$$

Rovnice získané rozvojem do třetího a čtvrtého řádu jsou rovněž analyticky řešitelné a vedou na komplexní kvadratické rovnice pro  $N_f^2$  (tyto rovnice mají dvě navzájem opačná komplexní řešení, z nichž podle zvolené konvence (3.2) jedno vyhovuje). Tyto vzorce však již postrádají názornost a nebudeme je zde uvádět.

Fáze (3.7) závisí na tloušťce vrstvy  $d_f$  lineárně, dá se tedy očekávat, že pro rostoucí  $d_f$  přestane aproximace tenké vrstvy postačovat. Pro zpracování dat z měření filmů o větších tloušťkách je proto nutno započítat opravy vyšších řádů. V případě našeho vzorku SBT ( $d_f = 5,5 \mu\text{m}$ ) se ukázal jako dostačující rozvoj ve fázi do 3. řádu (viz obr. 3.3), který se s numerickým výpočtem shoduje velmi dobře, pouze v oblasti vyšších frekvencí je absorpce poněkud podhodnocena.

Tloušťka tenké vrstvy  $d_f$  se ve vzorcích (3.8), resp. (3.9) vyskytuje ve jmenovateli a v podstatě pouze škáluje výsledná spektra, nemění jejich kvalitativní průběh. Nepřesnost určení  $d_f$  by tedy neměla ovlivnit např. frekvenci a



Obr. 3.3: Komplexní permitivita tenké vrstvy SBT získaná z transmisního měření: zpracování numericky a rozvojem do 1., 2. a 3. řádu

tlumení měkkého modu, pouze jeho oscilátorovou sílu. Změna fáze THz pulsu vlivem jeho šíření substrátem je podstatně větší než změna fáze způsobená vrstvou. Nepřesost v určení tloušťky  $\Delta d_s$  a indexu lomu  $\Delta N_s$  substrátu by tedy měla být co nejmenší. Pro neurčitost fáze  $t(\omega)$  požadujeme [35]:

$$N_s \Delta d_s + d_s \Delta N_s < N_f d_f$$

Vidíme, že vlastnosti tenké vrstvy jsou určeny nejpřesněji v rezonančních oblastech, kde  $N_f$  nabývá velkých hodnot. Velikost  $\Delta d_s$  lze omezit přípravou substrátu s planparalelními stěnami a přesným stanovením jeho tloušťky. Chybu v určení  $d_s$  ovšem nejlépe minimalizujeme nanesením tenké vrstvy pouze na část substrátu, takže nepokrytá část může sloužit pro referenční měření. V tomto případě závisí chyba v určení fáze jen na kvalitě planparalelity substrátu. V ideálním případě  $d_s = d'_s$ , výraz

$$\exp [i\omega(N_s - 1)(d_s - d'_s)/c]$$

v rovnici (3.6) je roven jedné a nevnaší do výpočtu žádnou chybu.

Jestliže neurčitost fáze  $t(\omega)$  je příliš velká, tvar disperze  $N_f(\omega)$  získaný z rovnice (3.6) bude kvalitativně správný, avšak střední hodnota  $N_f$  a oscilátorová síla správně nebudou.

## 3.2 Měření reflektivity

V uspořádání na průchod někdy nedosáhneme dostatečné citlivosti k přesnému stanovení optických vlastností tenké vrstvy. Důvodem je velký rozdíl tloušťek filmu a substrátu, a tím velká chyba ve fázi  $t(\omega)$ . Uspořádání na průchod také nelze použít u vzorků, jejichž substráty mají velkou optickou tloušťku nebo vykazují vysokou absorpci, takže velikost prošlého signálu by byla srovnatelná s velikostí šumu. V těchto případech místo transmisní funkce měříme komplexní reflektivitu vzorku

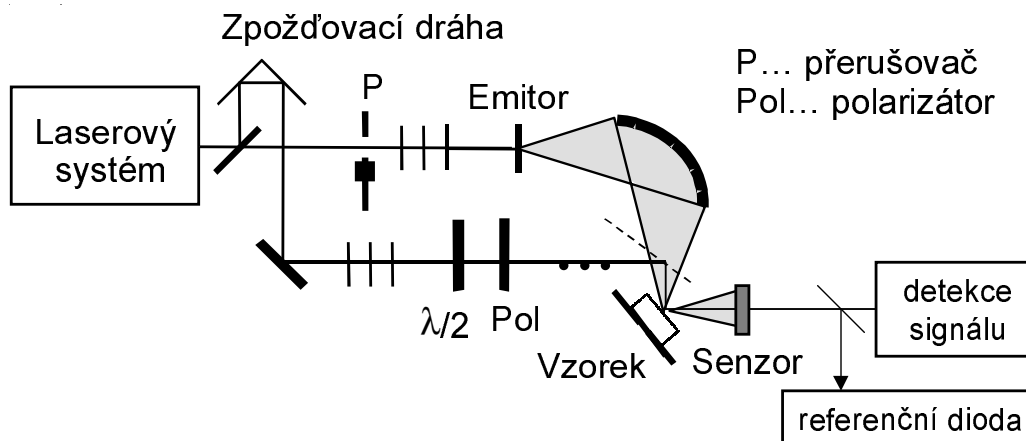
$$r(\omega) = \frac{E_s(\omega)}{E_{ref}(\omega)} \quad (3.10)$$

která nese ekvivalentní informaci o tenké vrstvě jako transmisní funkce  $t(\omega)$  v rovnici (3.3), a navíc nezávisí na tloušťce substrátu. Opět je nutné kromě vlastního měření provést **referenční měření**. Jako reference zde slouží ideální odrazná plocha (zrcadlo). Hlavní potíží při realizaci reflexního uspořádání je správné určení fáze reflektivity, která je silně ovlivněna neurčitostí relativní polohy vzorky a referenčního zrcadla. Díky silné závislosti permitivity na



fázi komplexní reflexní funkce, i tak malé posunutí jako  $1 \mu\text{m}$  může znatelně ovlivnit spočtenou permitivitu.

V naší laboratoři bylo nedávno navrženo nové experimentální uspořádání fázově citlivého měření reflektivity. Tato diplomová práce přispěla k jeho optimalizaci [32].



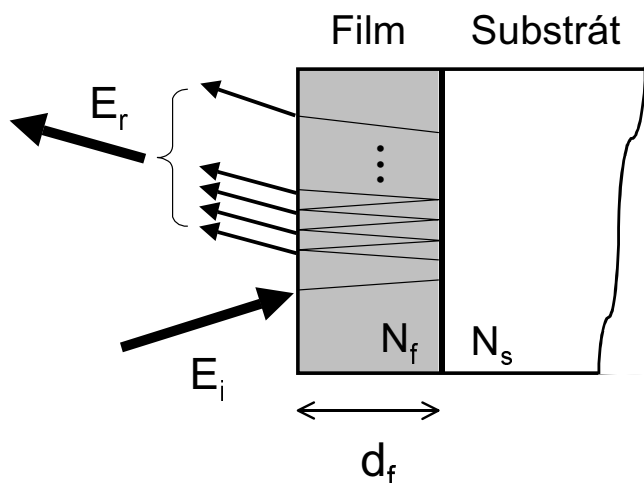
Obr. 3.4: Schema pro měření reflektivity s úhlem dopadu  $\alpha = 45^\circ$ . Část nazvaná *detekce signálu* viz obr. 3.1

Schema pro měření reflektivity (viz obr. 3.4) se od výše popsaného transmisního liší především polohou vzorku, ostatní změny upravují pozměněný chod svazků. V tomto uspořádání nemůže být použito druhé eliptické zrcadlo, které soustřeďovalo rozbíhavý svazek odražený od vzorku. Senzor proto nelze umístit do ohniska, ale naopak co nejbližší vzorku, kde je THz svazek fokusován. Způsob detekce je podobný jako v transmisním uspořádání, viz kap. 3.1; navíc je nutno normalizovat velikost signálu pomocí referenční diody, abychom zohlednili rozdílné odrazivosti vzorku a zrcadla v optické oblasti.

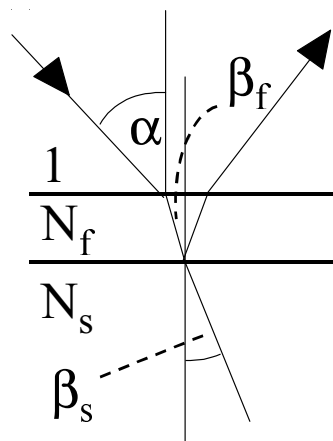
Optický i THz puls dopadají společně na zkoumaný vzorek pod úhlem  $\alpha$  a odrážejí se od něj. Při malé změně polohy vzorku, resp. referenčního zrcadla dojde ke stejné změně optické dráhy THz i vzorkovacího pulsu. Rozdíl v pozici vzorku a referenčního zrcadla se tedy **neprojeví** jako chybně určená fáze THz pulsu. Jejich fázový rozdíl se tedy nezmění, a tedy ani detekovaný signál nebude nepřesností v určení poloh vzorku a zrcadla ovlivněn.

V uspořádání na odraz se THz záření odráží na rozhraní film–substrát; vnitřní odrazy v substrátu při zpracování nebereme v úvahu, jsou odděleny v čase. Na rozdíl od uspořádání na průchod není odražený THz signál ovlivněn geometrickými vlastnostmi substrátu (neurčitost v tloušťce, nerovnosti na zadním povrchu).

Pokud vzorek umístíme do kryostatu, jehož okénka jsou na sebe kolmá, je nutno použít úhel dopadu  $\alpha = 45^\circ$ . Naproti tomu kvůli konečným rozměrům optických prvků i samotného THz svazku nelze sestavit experiment s kolmým dopadem na vzorek. V našem uspořádání bylo možno docílit úhlu dopadu  $\alpha = 12,5^\circ$  tak, aby ještě nedocházelo k ořezávání okrajových částí svazků.



Obr. 3.5: Odraz THz záření od vzorku pod obecným úhlem



Obr. 3.6: K odvození reflektivity

Podobně jako v části 3.1 můžeme po uvážení interference v tenké vrstvě vyjádřit komplexní reflektivitu vzorku (viz obr. 3.5)

$$r_s = \frac{r_{01} + r_{12} \exp [2i\omega N_f d_f \cos \beta_f / c]}{1 + r_{01} r_{12} \exp [2i\omega N_f d_f \cos \beta_f / c]} \quad (3.11)$$

Fresnelovy vzorce pro dopad pod obecným úhlem  $\alpha$  jsou nyní složitější:

$$r_{01} = \frac{\cos \beta_f - N_f \cos \alpha}{\cos \beta_f + N_f \cos \alpha}, \quad r_{12} = \frac{N_f \cos \beta_s - N_s \cos \beta_f}{N_f \cos \beta_s + N_s \cos \beta_f}$$

kde

$$\cos \beta_f = \sqrt{1 - \frac{\sin^2 \alpha}{N_f^2}}, \quad \cos \beta_s = \sqrt{1 - \frac{\sin^2 \alpha}{N_s^2}} \quad (3.12)$$

Jako reference tentokrát slouží odraz od zrcadla o známé odrazivosti. V našem uspořádání byla použita leštěná mosaz

$$r_{ref} = -0,98$$

Levá strana (3.10), tedy skutečně změřené spektrum, má potom tvar

$$r(\omega) = r_s r_{ref}$$

Jestliže podobně jako v případě transmisní funkci provedeme rozvoj fáze  $\exp [i\omega N_f d_f / c]$ , dostaneme v aproximacích 1. a 2. řádu kvadratické rovnice pro komplexní permitivitu  $\varepsilon(\omega) = N_f^2(\omega)$

$$(\cos \beta_s \cos \alpha) N_f^4 - \left[ N_s R + \frac{1}{i\varphi} X \right] N_f^2 + Y = 0 \quad (3.13)$$

$$\left( \cos \beta_s \cos \alpha + \frac{i\varphi}{2} X \right) N_f^4 - \left[ N_s R + \left( \frac{1}{i\varphi} + \frac{i\varphi}{2} \right) X \right] N_f^2 + Y = 0 \quad (3.14)$$

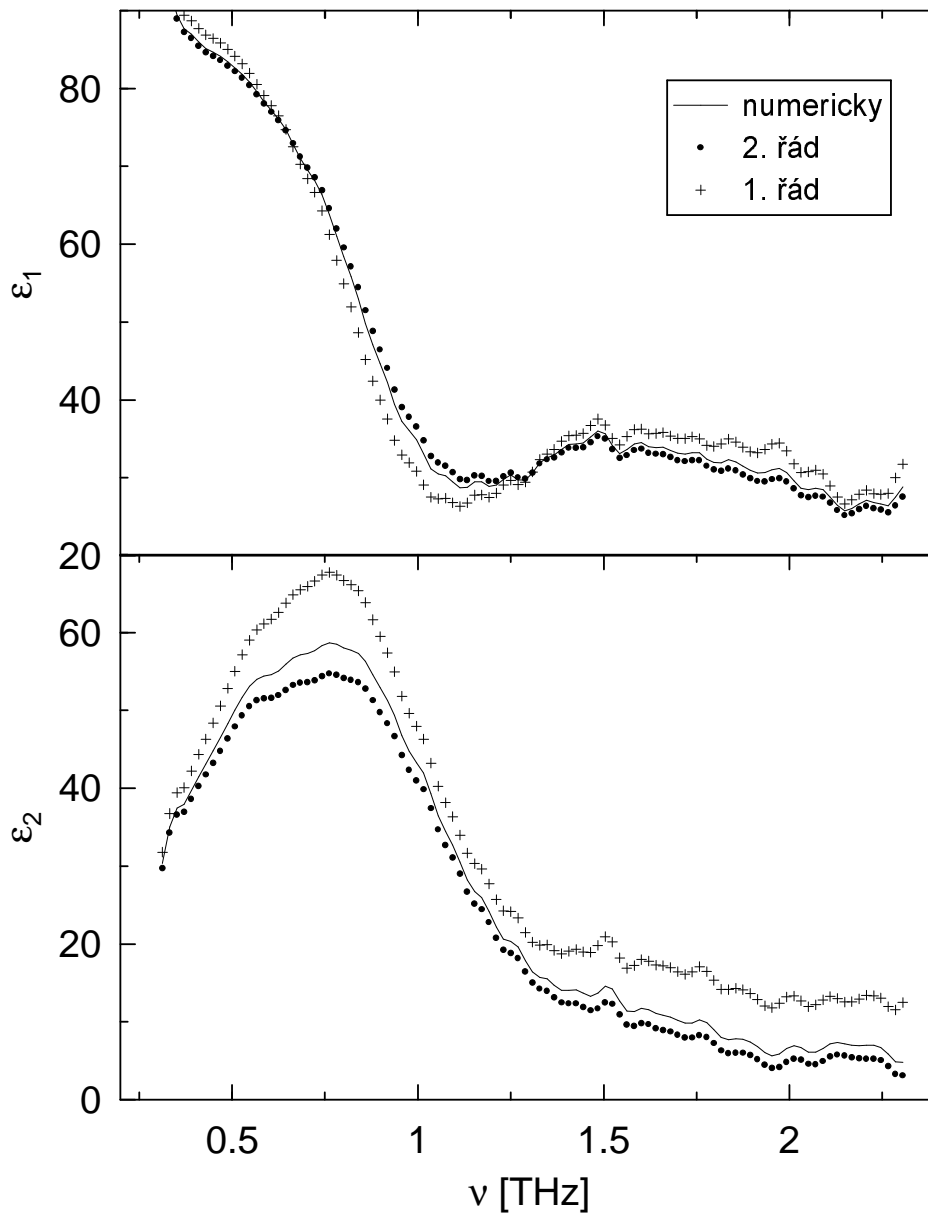
kde

$$\varphi = \frac{\omega}{c} d_f, \quad R = \frac{1 - r(\omega)}{1 + r(\omega)}$$

$$X = R \cos \beta_s - N_s \cos \alpha, \quad Y = N_s R \sin^2 \alpha$$

Rozvoj do 3. řádu již vede ke kubické rovnici a analytické řešení ztrácí smysl a přehlednost.

Srovnání přibližných metod zpracování a numerického výpočtu je demonstrováno na obr. 3.7 pro stejnou tenkou vrstvu SBT jako v případě transmise. Úhel dopadu při tomto měření byl  $\alpha = 45^\circ$ .



Obr. 3.7: Komplexní permitivita tenké vrstvy SBT získaná z reflexního měření: zpracování numericky a rozvojem do 1. a 2. řádu. Naměřená data publikována v [32].

# Kapitola 4

## Výpočty a simulace

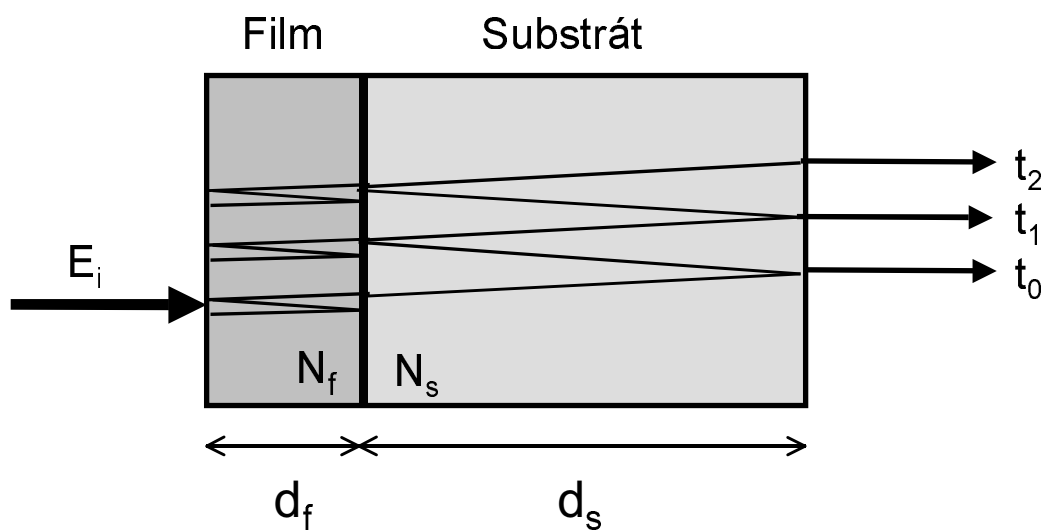
V rámci optimalizace fázově citlivých THz experimentů na tenkých vrstvách bylo třeba vyřešit dva specifické problémy, které se týkají vnitřních odrazů THz nebo optických pulsů uvnitř vzorku:

1. Z hlediska optimalizace uspořádání na průchod jsme studovali vnitřní odrazy THz pulsů v substrátu (kap. 4.1)
2. Abychom mohli aplikovat naše nové reflexní uspořádání na systémy s tenkými vrstvami, bylo nutné prostudovat mnohonásobné odrazy optických pulsů uvnitř samotné tenké vrstvy (kap. 4.2)

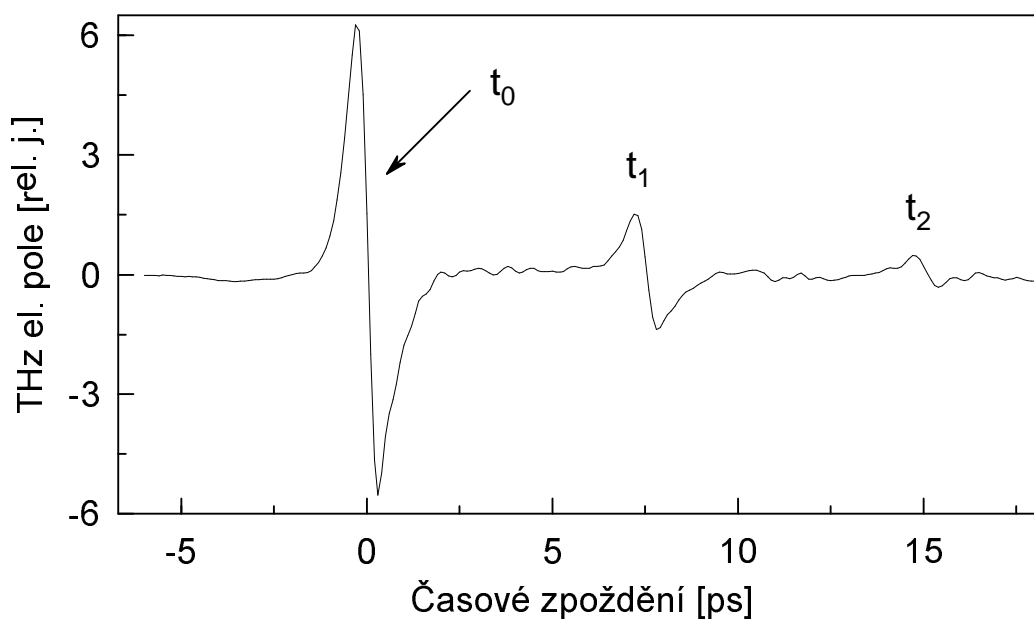
### 4.1 Srovnání mnohonásobných odrazů THz pulsů

Tato část se týká **transmisní THz spektroskopie** a zabývá se srovnáním množství informace o tenké vrstvě, kterou nesou jednotlivé THz pulsy, procházející vzorkem a lišící se počtem vnitřních odrazů v substrátu (viz obr. 4.1). Vzhledem k relativně velké optické tloušťce substrátu (řádově 1 mm) jsou jednotlivé vnitřní odrazy, tzv. echa, odděleny v čase a mohou být zpracovány zvlášť. Na obr. 4.2 vidíme signál odpovídající přímému průchodu vzorkem (oscilace okolo 0 ps), a dále dvě echa zpožděná v čase vůči tomuto hlavnímu echu; interval mezi nimi je  $2 N_s d_s / c$ .

Jestliže THz puls projde tenkou vrstvou víckrát, bude touto vrstvou více změněn, a tedy bude obsahovat zřetelnější informaci o ní; proti této „akumulaci“ množství obsažené informace stojí zeslabení svazku při každém vnitřním odrazu. Vyvstává proto otázka, které echo je pro zpracování nejvhodnější. U signálů o malé intenzitě jsme omezeni konečnou rozlišovací schopností přístrojů a především nezanedbatelnou hladinou šumu a vibracemi molekul



Obr. 4.1: Vnitřní odrazy v substrátu



Obr. 4.2: Srovnání el. pole THz pulsů, které jsou vzájemně zpožděny díky odrazům v substrátu. Měření provedeno s BZN na saříru při pokojové teplotě.

vodních par v atmosféře (podrobněji viz kap. 5.1). Dále se proto zabýváme jen prvními dvěma odrazy uvnitř substrátu (obr. 4.1), které jsou v našem uspořádání ještě měřitelné.

V části 3.1 jsme uvedli přesný analytický vzorec (3.6) pro transmisní funkci

$$t_0 = \frac{2N_f(N_s + 1) \exp[i\omega(N_f - 1)d_f/c] \exp[i\omega(N_s - 1)(d_s - d'_s)/c]}{(1 + N_f)(N_f + N_s) + (1 - N_f)(N_f - N_s) \exp[2i\omega N_f d_f/c]}$$

který odpovídá přímému průchodu vzorkem i referenčním substrátem (část svazku označená  $t_0$  na obr. 4.1). Z rovnice (3.8), odvozené v aproximaci tenké vrstvy, můžeme vyjádřit

$$t_0 = (1 - i \frac{\omega}{c} d_f) \frac{\exp\left[i \frac{\omega}{c} (N_s - 1)(d_s - d'_s)\right]}{1 - i \frac{\omega}{c} d_f (N_f^2 + N_s)/(N_s + 1)} \quad (4.1)$$

Pro další části prošlého signálu  $t_1, t_2, \dots$  lze odvodit obdobné vzorce, které se liší faktorem

$$\frac{t_1}{t_0} = \frac{t_2}{t_1} = \frac{N_s + 1}{N_s - 1} \exp\left[2i \frac{\omega}{c} N_s (d_s - d'_s)\right] \frac{r_{21} - r_{01} \exp[2i\omega N_f d_f/c]}{1 + r_{01} r_{12} \exp[2i\omega N_f d_f/c]} \quad (4.2)$$

Použijeme-li opět aproximaci tenké vrstvy  $\omega N_f d_f/c \ll 1$ , dostaneme po úpravách

$$\frac{t_1}{t_0} = \frac{1 + i \frac{\omega}{c} d_f (N_f^2 - N_s)/(N_s - 1)}{1 - i \frac{\omega}{c} d_f (N_f^2 + N_s)/(N_s + 1)} \exp\left[2i \frac{\omega}{c} N_s (d_s - d'_s)\right] \quad (4.3)$$

Tyto transmisní funkce  $t_0, t_1, t_2$ , budeme nyní zkoumat v závislosti na komplexní permitivitě  $\varepsilon_f = N_f^2$  pro modelové hodnoty parametrů:

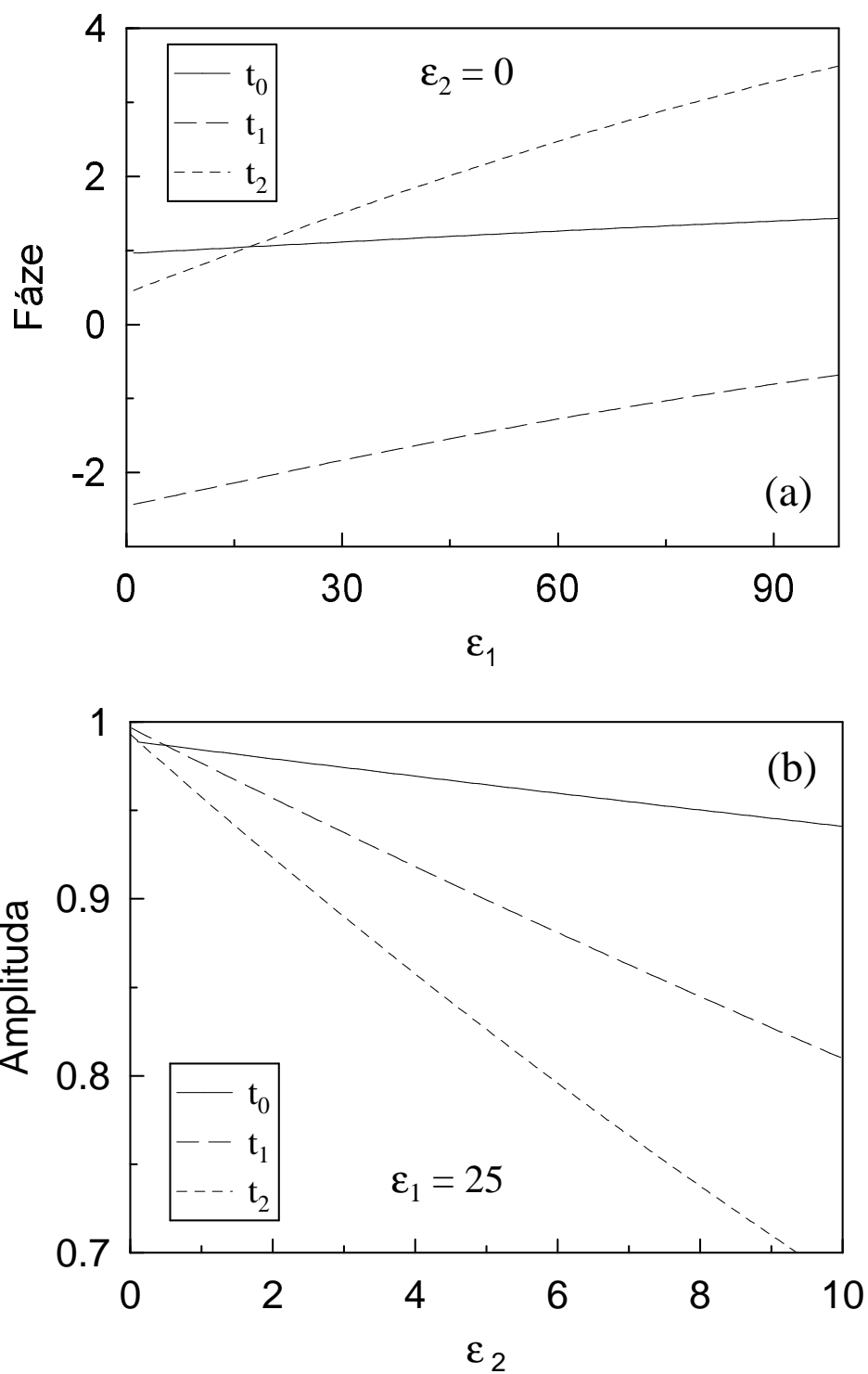
$d_f = 1 \mu\text{m}$ ,  $d_s = 330 \mu\text{m}$ ,  $d'_s = 460 \mu\text{m}$  a frekvence  $\nu = 1 \text{ THz}$ ,  $\omega = 2\pi\nu$  (typické měření probíhá v intervalu  $\nu = 0,2 - 2,5 \text{ THz}$ ).

Ve vzorcích (4.1), (4.3) se komplexní permitivita tenké vrstvy  $\varepsilon_f$  vyskytuje pouze v součinu s imaginární jednotkou

$$i\varepsilon_f = i\varepsilon_1 + \varepsilon_2$$

proto změna reálné části  $\varepsilon_1$  přispívá především ke změně fáze transmisní funkce, kdežto její amplituda je citlivá hlavně na imaginární část  $\varepsilon_2$ . Příslušné závislosti jsou zachyceny na obr. 4.3 (v případě (a) jsme pro jednoduchost položili  $\varepsilon_2 = 0$ ).

Pokud křivky na obr. 4.3 aproximujeme přímkami, vyjadřují velikosti jejich směrnic citlivost na změnu reálné resp. imaginární části permitivity. Jak



Obr. 4.3: Transmisní funkce vypočtené pro jednotlivé vnitřní odrazy: (a) fáze v závislosti na indexu lomu, (b) amplituda v závislosti na indexu absorpce.



bylo možno očekávat, citlivost se při větším počtu odrazů zvyšuje. Pro naše modelová data je poměr směrnic  $t_1$  a  $t_0$  roven přibližně 3,9, poměr směrnic  $t_2$  a  $t_1$  je asi 1,7.

Při každém dalším odrazu na rozhraní substrát–vakuum se velikost amplitudy THz pulsu zmenší  $r_{20}$ -krát,  $r_{20} = (N_s - 1)/(N_s + 1)$ , takže každé echo je při průchodu **referenčním substrátem** zeslabeno oproti přechozímu faktorem

$$r_{20}^2 = \left( \frac{N_s - 1}{N_s + 1} \right)^2$$

který je pro safír ( $N_s = 3$ ) přibližně roven 4 (součin  $r_{20}$  a interference na rozhraní 2–1 pro případ **substrátu s tenkou vrstvou** dává menší, ale řádově srovnatelnou hodnotu). Tímto faktorem se zmenší poměr signál/šum naměřených dat. Porovnáme-li jej s nárůstem výše odhadnuté citlivosti, docházíme k závěru, že druhé echo  $t_2$  je pro vyhodnocování měření méně vhodné než transmisní funkce  $t_0$  a  $t_1$ . Přednost dáváme většinou přímému průchodu  $t_0$  kvůli zpracování pomocí jednodušších vzorců.

## 4.2 Vliv odrazu od vzorku na optický puls

V transmisním uspořádání je vzorkovací optický puls veden mimo vzorek a není tím pádem vůbec ovlivněn vlastnostmi tenké vrstvy se substrátem. V uspořádání na odraz se ovšem optický svazek musí od vzorku odrazet společně s THz svazkem kvůli přesnosti určení fáze reflektivity (viz kap. 3.2). Jelikož optický puls slouží jako měřítko toho, nakolik se odrazem od vzorku změnil THz puls, je třeba zjistit vliv odrazu na parametry samotného vzorkovacího optického pulsu.

Vzorec pro reflektivitu (3.11), odvozený pro THz pulsy, zůstává v platnosti i pro pulsy optické; mění se ovšem frekvenční obor, a s ním také hodnoty indexů lomu materiálů. Pro potřeby pozdějších úprav vyjádříme (3.11) ve vhodnějším tvaru

$$r(\omega) = \frac{X_- \cos \delta + i Y_- \sin \delta}{X_+ \cos \delta + i Y_+ \sin \delta} \quad (4.4)$$

kde

$$\delta = \frac{\omega}{c} N_f d_f \cos \beta_f$$

$$X_{\pm} = N_f \cos \beta_f (\cos \beta_s \pm N_s \cos \alpha)$$

$$Y_{\pm} = N_s \cos^2 \beta_f \pm N_f^2 \cos \alpha \cos \beta_s$$

Zavedení a význam ostatních veličin viz kap. 3.2 a vztahy (3.12).

V této části se budeme zabývat **gaussovskými optickými pulsy** s centrální frekvencí  $\nu_0 = 375$  THz ( $\lambda_0 = 800$  nm) a délkou pulsů  $\tau_0 = 40-80$  fs (viz tabulka 3.1). Naším cílem je rozložit komplexní reflexní funkci  $r(\omega)$  na amplitudu a fázi

$$r(\omega) = r_A \exp [i r_\varphi] \quad (4.5)$$

abychom odhadli změnu vlastností optického pulsu (tj. zejména jeho pološířky) jako důsledek odrazu na tenké vrstvě [5, kap. 1, 2]. Fáze  $\delta$  je pro optické frekvence velká, nelze tedy použít aproximaci tenké vrstvy jako v části 3.2. Místo toho platí  $\Delta\nu \ll \nu_0$ , a proto můžeme reflektivitu (4.4) rozvinout kolem centrální frekvence do 2. řádu ( $\omega = 2\pi\nu$ )

$$r(\omega) \equiv r(\omega_0 + \Delta\omega) \approx r_0 + r_1 \Delta\omega + r_2 (\Delta\omega)^2 \quad (4.6)$$

Označíme-li

$$T = \frac{1}{c} N_f d_f \cos \beta_f$$

$$\delta_0 = \omega_0 T$$

dostáváme pro členy obsahující frekvenci v (4.4)

$$\cos(\omega_0 + \Delta\omega)T = \left[ 1 - \frac{1}{2}(\Delta\omega T)^2 \right] \cos \delta_0 - \Delta\omega T \sin \delta_0$$

$$\sin(\omega_0 + \Delta\omega)T = \Delta\omega T \cos \delta_0 + \left[ 1 - \frac{1}{2}(\Delta\omega T)^2 \right] \sin \delta_0$$

Po dosazení do (4.4) a zdlouhavých, nicméně přímočarých úpravách obdržíme komplexní koeficienty z rovnice (4.6)

$$r_0 = \frac{c_1}{c_3} \quad (4.7)$$

$$r_1 = (c_1 c_4 - c_2 c_3) \frac{1}{c_3^2} T \quad (4.8)$$

$$r_2 = (c_1 c_4 - c_2 c_3) \frac{c_4}{c_3^3} T^2 \quad (4.9)$$

$$(4.10)$$

kde

$$c_{1,3} = X_{\mp} \cos \delta_0 + i Y_{\mp} \sin \delta_0$$

$$c_{2,4} = Y_{\mp} \cos \delta_0 - i X_{\mp} \sin \delta_0$$

Posledním krokem v úpravách reflektivity bude vyjádření hledané amplitudy a fáze reflektivity (4.5) v aproximaci 2. řádu

$$r(\omega) \approx \left[ r_{0A} + r_{1A} \Delta\omega + r_{2A} (\Delta\omega)^2 \right] \exp \left[ i \left[ r_{0\varphi} + r_{1\varphi} \Delta\omega + r_{2\varphi} (\Delta\omega)^2 \right] \right] \quad (4.11)$$

Koeficienty rozvoje fáze jsou zodpovědné zejména za posuv  $\Delta t$  pulsu v čase beze změny jeho tvaru ( $r_{1\varphi}$ ) a za jeho časové rozšíření ( $r_{2\varphi}$ ) (viz [36]). Koeficienty rozvoje amplitudy pak mají za následek hlavně deformaci tvaru pulsu.

Zavedme následující značení pro koeficienty  $r_1$  a  $r_2$  z rovnice (4.6):

$$r_{1,2} = |r_{1,2}| \exp[i\varphi_{1,2}]$$

Hodnoty těchto koeficientů mohou být dopočteny z rovnic (4.8) a (4.9). Pak srovnáním (4.6) a (4.11) obdržíme:

$$r_0 = r_{0A} \exp[i r_{0\varphi}]$$

$$r_{1A} = |r_1| \cos(\varphi_1 - r_{0\varphi}), \quad r_{2A} = |r_2| \cos(\varphi_2 - r_{0\varphi}) + \frac{1}{2} r_{0A} r_{1\varphi}^2$$

$$r_{1\varphi} = \frac{1}{r_{0A}} |r_1| \sin(\varphi_1 - r_{0\varphi}), \quad r_{2\varphi} = \frac{1}{r_{0A}} [|r_2| \sin(\varphi_2 - r_{0\varphi}) - r_{1A} r_{1\varphi}]$$

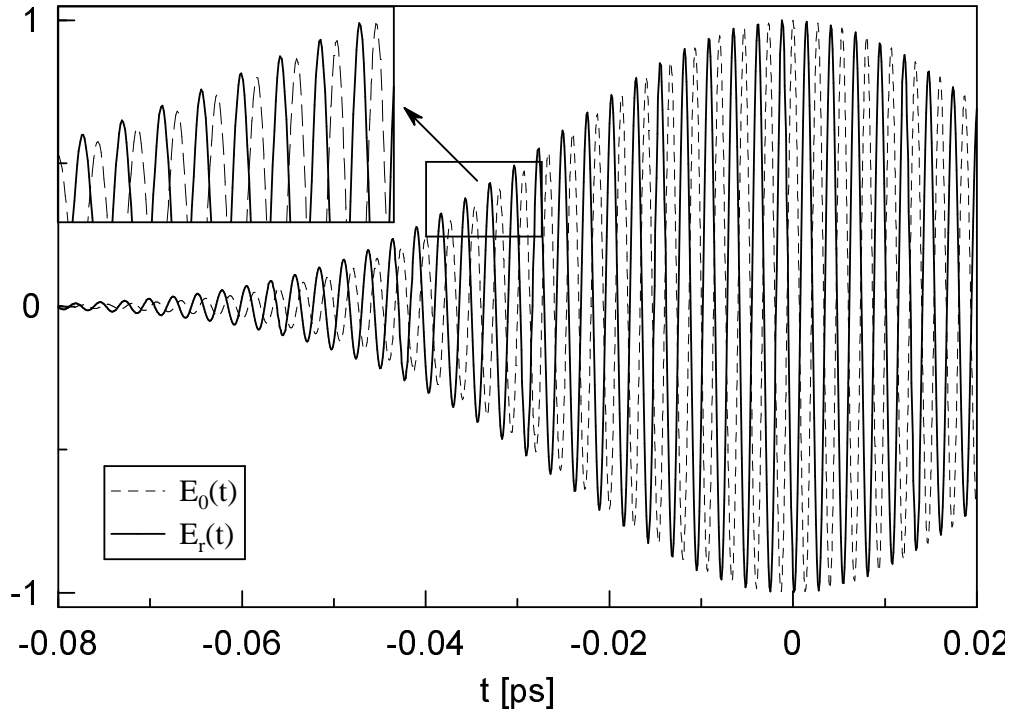
Typické hodnoty indexu lomu studovaných tenkých vrstev leží v oblasti  $n_f \approx 2-3$ ; pro numerické studium jsme zvolili příklad průhledného substrátu ( $n_s = 1,75$  odpovídá safíru) a neprůhledného substrátu ( $n_s = 3,5 - 0,2 i$  zhruba odpovídá křemíku s poněkud přeceněnou absorpcí). Číselné hodnoty koeficientů rozvoje **fáze** reflektivity jsou uvedeny v tab. 4.1 (dosazení provedeno pro úhel dopadu  $\alpha = 45^\circ$  a délku pulsu před dopadem  $\tau_0 = 40$  fs).

	$n_f = 2,2$ $n_s = 1,75$	$n_f = 2,4$ $n_s = 3,5 - 0,2 i$
$r_{0\varphi}$	3,52	3,72
$r_{1\varphi}$	$-8,81 \cdot 10^{-4}$	$-3,59 \cdot 10^{-3}$
$r_{2\varphi}$	$-3,22 \cdot 10^{-5}$	$-3,06 \cdot 10^{-5}$
$\delta_p$	-0,112	-0,106
$\tau$ [fs]	40,25	40,22
$\Delta t$ [fs]	0,9	3,6

Tabulka 4.1: Fázové koeficienty rozvoje  $r(\omega)$  pro  $\tau_0 = 40$  fs,  $\alpha = 45^\circ$ .  $\tau$  je pološířka pulsu po odrazu na vzorku,  $\Delta t$  časový posuv pulsu vůči odrazu na ideálním zrcadle;  $\delta_p$  je parametr charakterizující rozšíření pulsu, viz rovnice (4.14).

Gaussovský puls

$$E_0(t) \sim \exp[i\omega_0 t] \exp[-\alpha_p t^2] \quad (4.12)$$



Obr. 4.4: Změna tvaru optického pulsu při odrazu od vzorku;  $\tau_0 = 40$  fs,  $\alpha = 45^\circ$ ,  $n_1 = 2,2$ ,  $n_2 = 1,75$ .

o časové pološírce

$$\tau_0 = \sqrt{\frac{2 \ln 2}{\alpha_p}} \quad (4.13)$$

se odrazem transformuje na puls o pološírce [36]

$$\tau = \tau_0 \sqrt{1 + (4\alpha_p r_{2\varphi})^2} = \tau_0 \sqrt{1 + \delta_p^2} \quad (4.14)$$

Jak je vidět z tabulky 4.1, rozšíření gaussovského profilu je zanedbatelné. Na obr. 4.4 je znázorněna numerická simulace odraženého gaussovského pulsu. Z tohoto obrázku je rovněž patrné, že změny tvaru a délky pulsu jsou pro tenké vrstvy velmi malé. Můžeme tedy učinit závěr, že optický puls je po odrazu od vzorku modifikován velmi málo, a tedy se nesníží celková přesnost měření v reflexním uspořádání.

# Kapitola 5

## Výsledky a diskuse

Těžištěm experimentální části této diplomové práce jsou

1. charakterizace optických vlastností tenkých vrstev vybraných materiálů (kap. 2.3) při pokojové teplotě
2. studium teplotních závislostí komplexních spekter tenkých vrstev a stanovení vhodných parametrů, popisujících změnu těchto spekter s teplotou

Většina experimentů byla prováděna v **transmisním uspořádání** (kap. 3.1); uspořádání na odraz bylo v průběhu zde prezentovaných měření ve stadiu vývoje a optimalizace.

V tabulce 5.1 uvádíme tloušťky filmů a substrátů, které byly v rámci této práce zkoumány.

tloušťka [ $\mu\text{m}$ ]	tenké vrstvy $d_f$	substrátu pod vrstvou $d_s$	referenčního substrátu $d'_s$	$ d_s - d'_s $
$SrBi_2Ta_2O_9$ / safír	5,5	544	529	15
$SrBi_2Ta_2O_9$ / křemík	0,4	336	338	2
$Bi_{1.5}Zn_{0.5}Nb_{1.5}O_{6.5}$ na safíru	1	478	459	19

Tabulka 5.1: Tloušťky zkoumaných vzorků.

## 5.1 Měření při pokojové teplotě

Jak již bylo uvedeno, THz spektroskopie vyžaduje ke každému experimentu provést referenční měření. Nejprve je třeba stanovit index lomu  $N_s$  substrátu: podíl Fourierových transformací signálů po průchodu substrátem resp. volným prostorem představuje transmisní funkci  $t_s$ . Numerickým řešením rovnice

$$t = \frac{2}{N_s + 1} \exp \left[ i \frac{\omega}{c} (N_s - 1) d_s \right]$$

pak dostaneme frekvenční závislost indexu lomu  $N_s = N_s(\omega)$ . Námi užívané substráty (safír, křemík) mají však v THz oblasti (0,1 – 3 THz) prakticky konstantní a reálné indexy lomu. Hodnotu  $N_s$  potřebujeme dále znát při zpracování vlastního měření (viz např. rovnice (3.6)).

V případě tenké vrstvy nanesené na substrátu jsme jako referenci používali samotný substrát; postup zpracování je podrobně popsán v kap. 3.1. Na obr. 5.1 jsou zobrazeny dva typické výstupy měření THz signálů pro různé tloušťky vrstev a substrátů.<sup>1</sup>

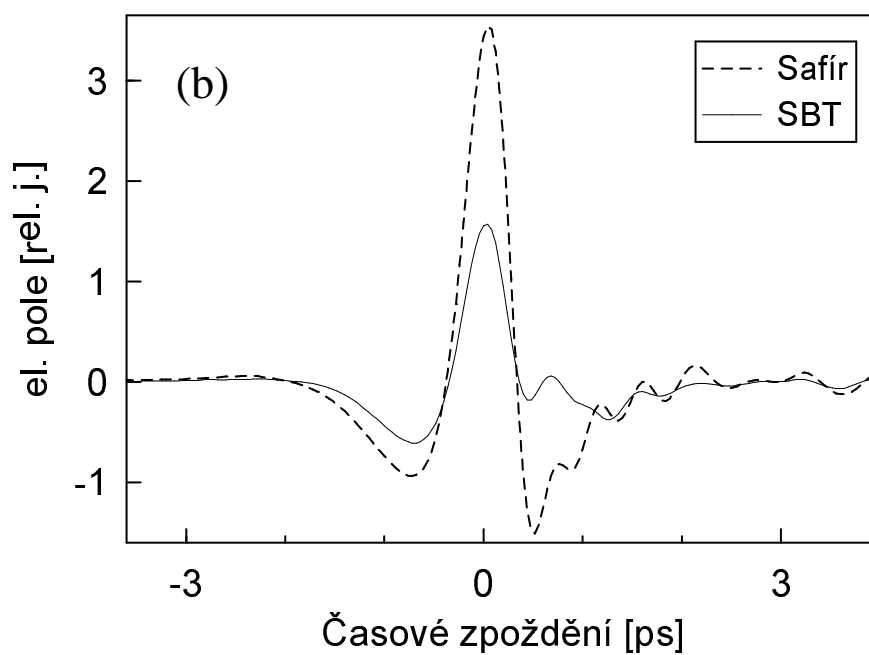
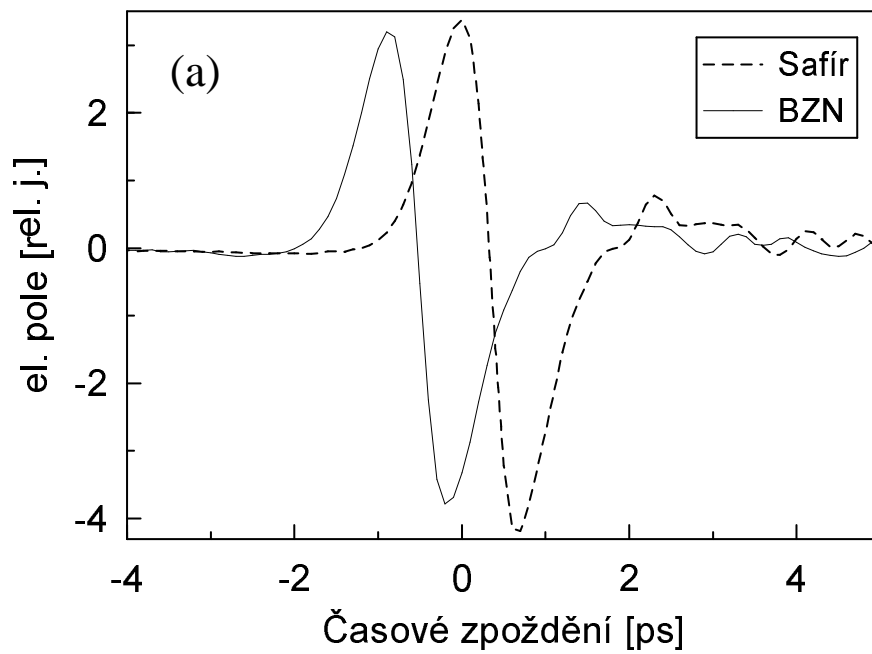
Relativní polohy THz pulsů vlastního a referenčního měření jsou na časové ose vzájemně posunuty o  $(N_s - 1)(d_s - d'_s)/c$ , pokud zanedbáme fázové zpoždění v tenké vrstvě (rozdíly  $|d_s - d'_s|$  uvádíme v tabulce 5.1). Odpovídající výraz v rovnici (3.6) se tedy zvětšuje s rostoucím rozdílem tloušťek  $d_s, d'_s$  obou substrátů, a s ním se zvyšuje i neurčitost ve fázi vypočítané permitivity (viz diskuse na konci kapitoly 3.1).

Měření s různými vzorky se dále liší poměrem velikostí signálů od filmu a substrátu. Ten je dán absorpčním koeficientem materiálu a tloušťkou vrstvy a také se podílí na celkové přesnosti měření. Čím méně je THz puls změněn po průchodu tenkou vrstvou, tím méně informace obsahuje (tím méně se liší od referenčního); přesnost měření je proto větší u tlustších vrstev (viz tab. 5.1 a obr. 5.1).

Na obrázcích dále vidíme, že THz signály obsahují většinou kromě hlavního pulsu ještě další oscilace. Ty jsou způsobeny absorpcí molekul vody, které se vyskytují ve vzduchu ve formě vodních par. Vzdušnou vlhkost, a tím i absorpci v THz oblasti je možno snížit umístěním celé optické dráhy od emitoru po senzor do evakuované krabice, případně naplněné inertním plynem. Toto opatření však nelze použít, pokud vzorek potřebujeme vložit do kryostatů (kvůli jeho rozměrům).

---

<sup>1</sup>Pozn.: Měření zachycené na obr. 5.1(a) bylo provedeno na jiném vzorku BZN, než který je předmětem dalšího zkoumání v části 5.2.3 a který uvádíme v tab. 5.1, a to z důvodu demonstrace časového zpoždění dvou pulsů – viz dále. Pro vzorek z obr. 5.1  $d_s = 370 \mu\text{m}$ ,  $d'_s = 459 \mu\text{m}$



Obr. 5.1: Příklady naměřených THz pulsů referenčního substrátu a substrátu s tenkou vrstvou. (a) BZN na safíru, (b) SBT na safíru.

## 5.2 Teplotní závislosti

Při teplotních měřeních je vzorek vsunut do vnitřní komory průtokového kryostatu. Poté je z komory vyčerpán vzduch a komora je naplněna inerčním plynem (heliem). Kapalné helium proudí ve vnější komoře. THz záření dopadá na vzorek přes mylarová okénka (o tloušťce  $25\ \mu\text{m}$ ), která jsou propustná v THz i optické oblasti. Kryostat je také vybaven topným tělesem, které je automaticky řízeno a udržuje (pro daný průtok helia) teplotu ve vzorkové komoře na nastavené hodnotě. Teplotní senzor je pak umístěn poblíž vzorku a udává po ustálení velmi přesně teplotu vzorku.

Na základě výše popsaných faktů můžeme nastavení teploty v kryostatu považovat za přesné v rámci relativní chyby max. 0,5% pro teploty nad 100 K. Při nižších teplotách (pod 50 K) musíme zajistit větší průtok helia, který způsobuje větší kolísání teploty, s chybou přibližně 2%. Tato nepřesnost je však stále zanedbatelná vůči chybám samotných parametrů při zpracování teplotních závislostí parametrů modů.

Teplotní interval mezi jednotlivými měřeními jsme volili pro každý vzorek individuálně s přihlédnutím k jeho citlivosti na změnu teploty a celkové přesnosti experimentu, typicky 30–50 K. Kryostat umožňoval měnit teplotu v rozsahu 30–320 K.

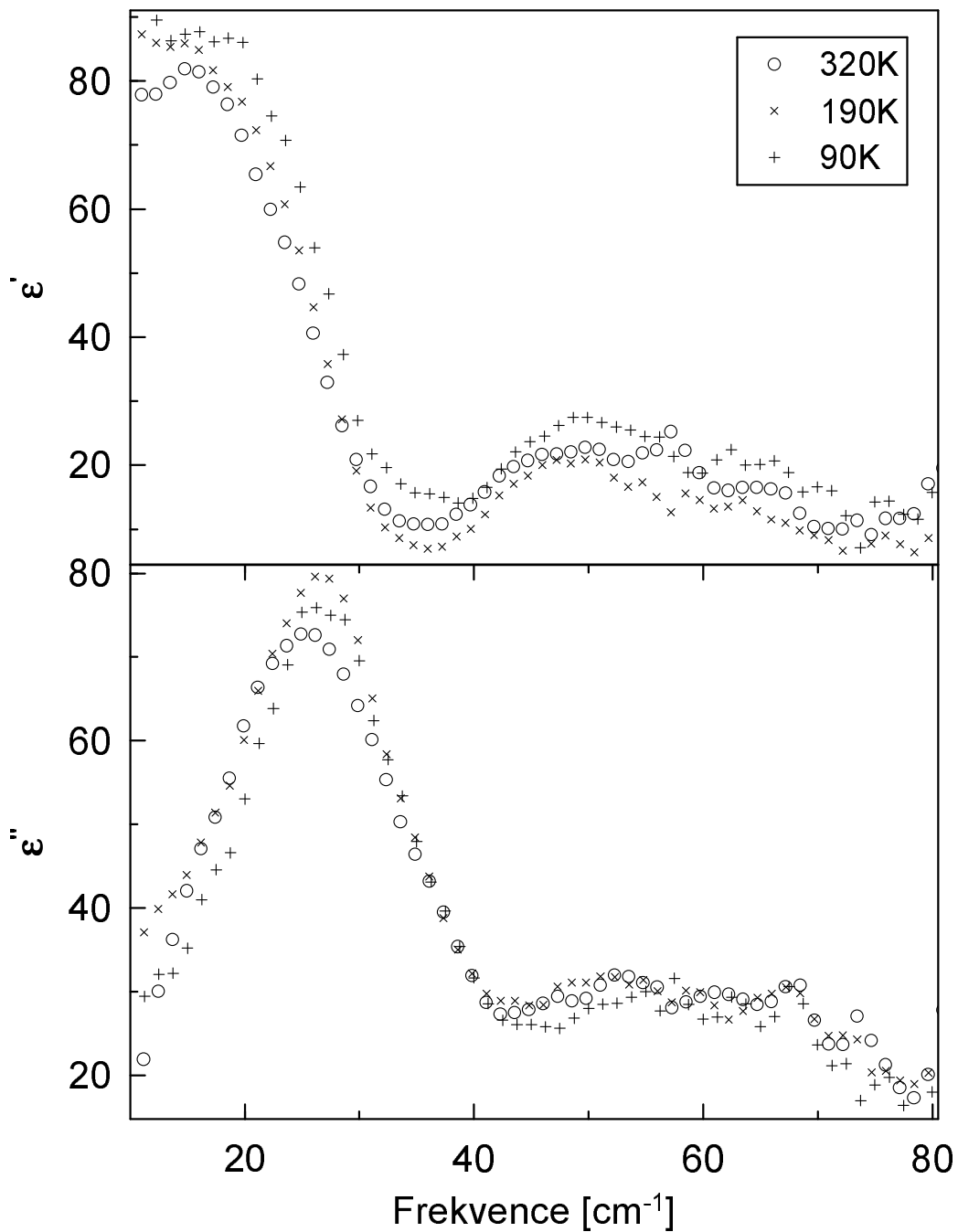
Před samotným studiem vlastností tenkých vrstev bylo třeba stanovit teplotní závislost indexu lomu  $N_s$  příslušného substrátu. Ukázalo se, že u obou použitých substrátů jejich index lomu mírně roste s rostoucí teplotou. Pro každou teplotu je ve studovaném spektrálním oboru prakticky konstantní. Pro safír  $N_s = 3,03 - 3,07$ , pro křemík  $N_s = 3,34 - 3,37$  (v THz oboru).

### 5.2.1 SBT na safíru

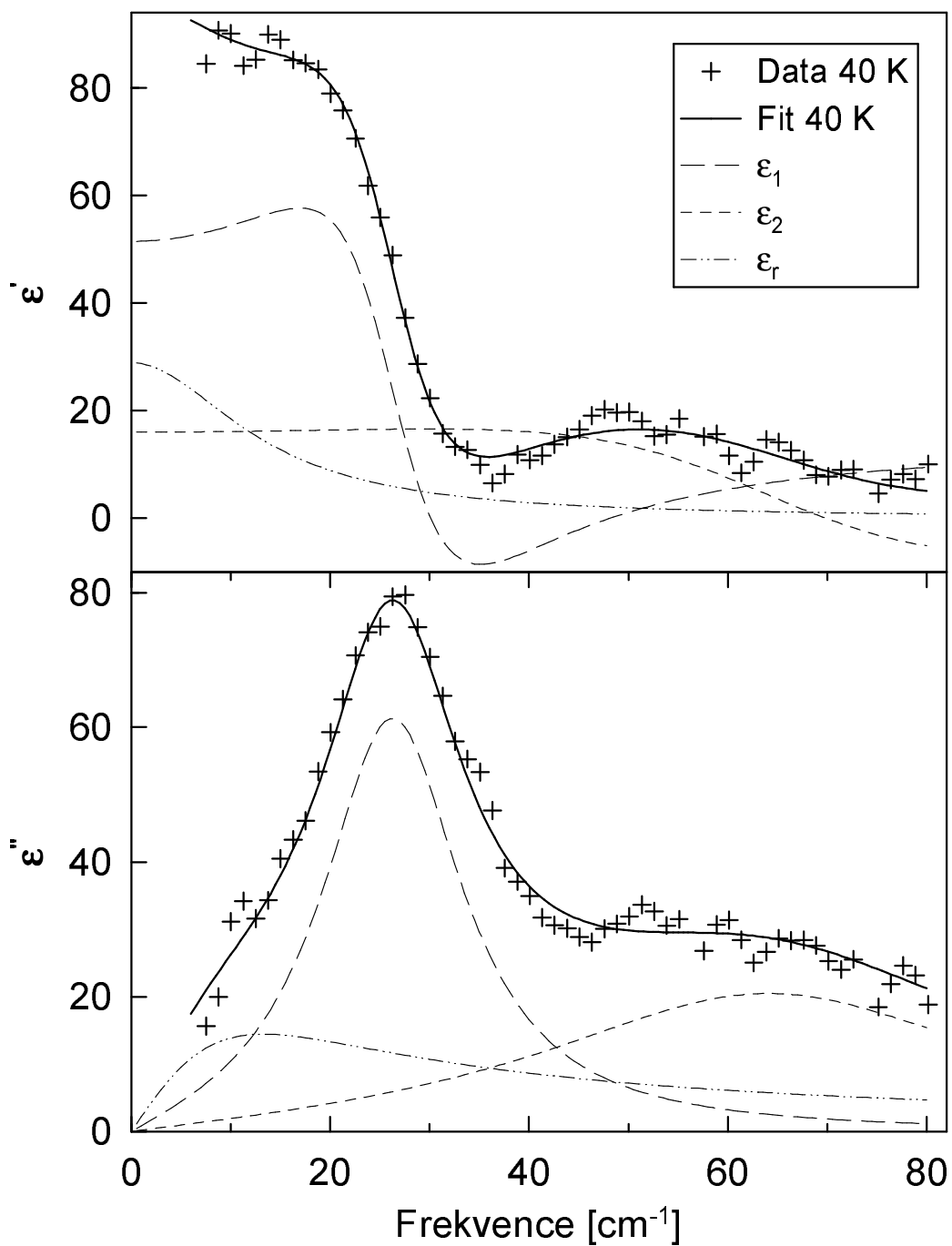
Nejlepší výsledky jsme obdrželi z experimentů s vrstvou SBT na safíru (tloušťka  $5,5\ \mu\text{m}$ , viz tab. 5.1), proto jí budeme věnovat více prostoru než měření s SBT na křemíku.

Frekvenční závislosti pro každou teplotu jsme získali postupem popsaným v kap. 3.1, konkrétně rozvojem transmisní funkce do 3. řádu a následným výpočtem permitivity  $\varepsilon_f(\omega) = N_f^2(\omega)$  (nadále bude značena pouze jako  $\varepsilon(\omega)$ ). Spektra komplexní permitivity pro některé teploty jsou vynesena na obr. 5.2; z důvodu přehlednosti obrázku uvádíme pouze tři křivky odpovídající různým teplotám. Ukázkou fitu spektra pro teplotu 40 K včetně příspěvku jednotlivých modů vidíme na obr. 5.3.





Obr. 5.2: Frekvenční závislost reálné a imaginární části permitivity SBT na safíru pro některé teploty.

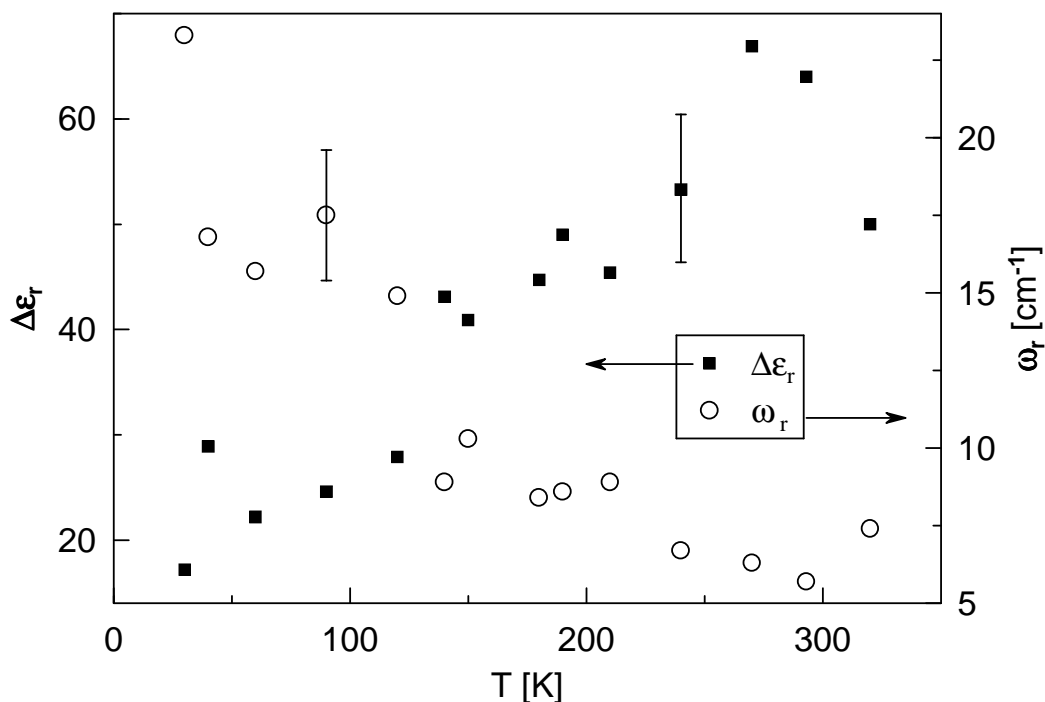


Obr. 5.3: Naměřená data a fit reálné a imaginární části permitivity SBT na safíru pro teplotu 40 K. Zobrazeny jsou též jednotlivé módy přispívající k permitivitě.

Spektrum reálné i imaginární části permitivity tenké vrstvy SBT se s teplotou pozorovatelně mění. Abychom mohli tuto teplotní závislost kvantitativně ohodnotit, zavedli jsme model sestávající ze dvou oscilátorů a relaxátoru

$$\begin{aligned}\varepsilon(\omega) &= \varepsilon_\infty + \varepsilon_r(\omega) + \varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2(\omega) \\ &= \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon_r\omega_r}{\omega_r + i\omega} + \frac{\Delta\varepsilon_1\omega_1^2}{\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_1} + \frac{\Delta\varepsilon_2\omega_2^2}{\omega_2^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_2}\end{aligned}\quad (5.1)$$

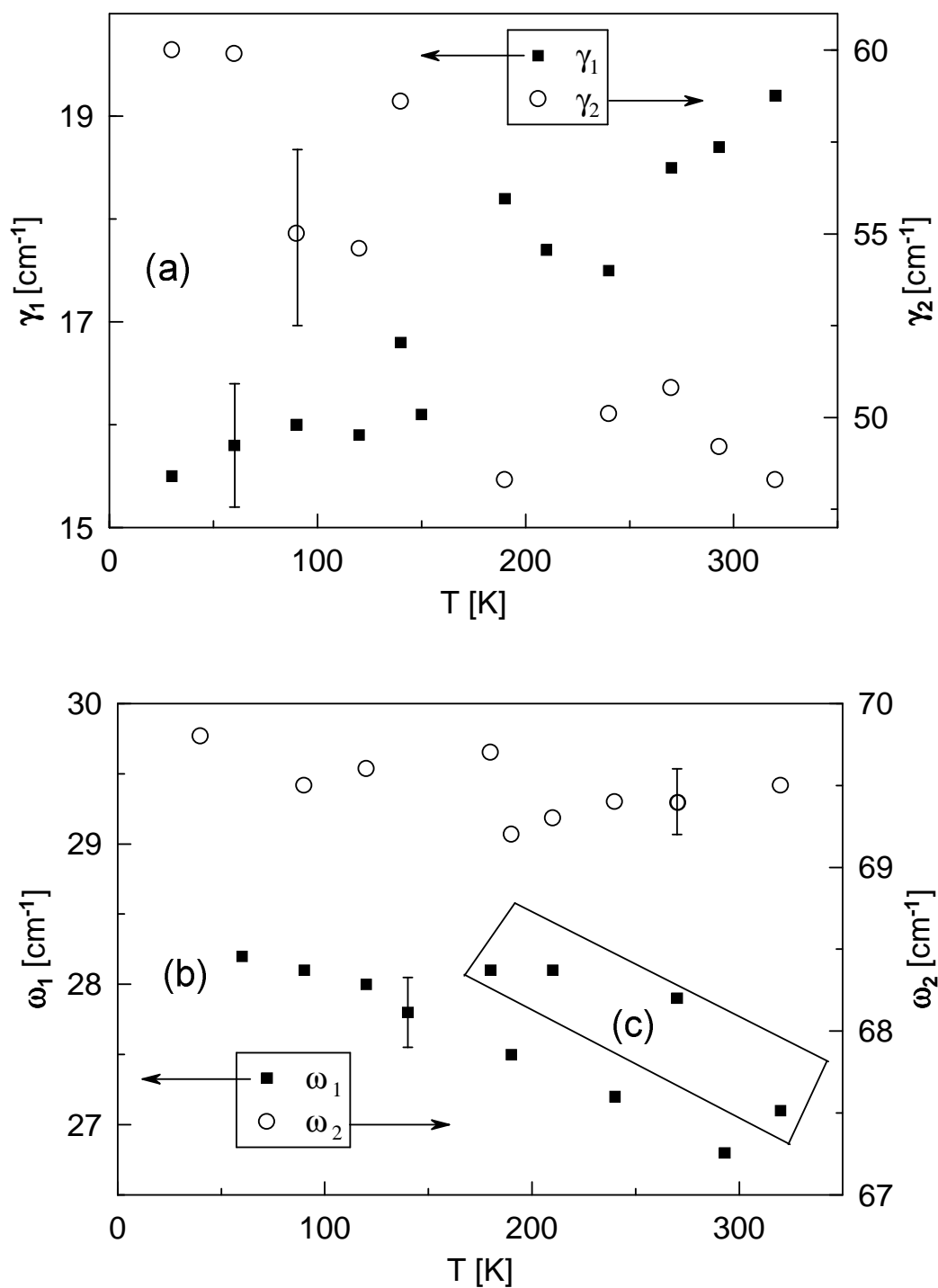
(vysvětlení a diskuse této volby viz dále). Člen  $\varepsilon_r$  vystihuje relaxátorovou povahu spektra,  $\varepsilon_1$  odpovídá měkkému ferroelektrickému modu a  $\varepsilon_2$  dalšímu optickému modu o vyšší frekvenci. Parametry tohoto modelu (pro každou teplotu zvlášť) získáme současným fitováním reálné a imaginární části permitivity. Výsledky procesu je možno vidět v grafech na obr. 5.4, 5.5 (Zobrazili jsme pouze teplotní závislosti důležitějších parametrů).



Obr. 5.4: Teplotní závislosti parametrů relaxátorového modu SBT.

Vysokofrekvenční permitivita  $\varepsilon_\infty$  je v rámci přesnosti měření teplotně nezávislá:  $\varepsilon_\infty = 21 \pm 3$ . Na  $\varepsilon_\infty$  nebyly při fitování kladeny žádné omezující požadavky, přesto se jeví být konstantní.

Teplotní závislosti ostatních veličin z rovnice 5.1 jsme proložili přímkami (kromě  $\Delta\varepsilon_1$ ,  $\Delta\varepsilon_2$  a  $\omega_2$ ); výsledky jsou obsaženy v tab. 5.2, se směrodatnými odchylkami v posledním sloupci.



Obr. 5.5: Teplotní závislosti parametrů optických módů SBT: (a) tlumení, (b) vlastní frekvence; (c) viz text.

$\mathbf{y} = \mathbf{aT} + \mathbf{b}$	a	b	$\sigma$
$\Delta\varepsilon_r$	$0,15 \pm 0,02$	$16 \pm 4$	6
$\omega_r$	$-0,051 \pm 0,007$	$20 \pm 1$	2,3
$\Delta\varepsilon_1$	–	$42 \pm 1$	4
$\omega_1$	$-0,0037 \pm 0,0006$	$28,2 \pm 0,3$	0,24
$\gamma_1$	$0,013 \pm 0,001$	$14,8 \pm 0,3$	0,4
$\Delta\varepsilon_2$	–	$13,9 \pm 0,3$	1,0
$\omega_2$	–	$69,5 \pm 0,1$	0,2
$\gamma_2$	$-0,041 \pm 0,008$	$61 \pm 2$	2,1

Tabulka 5.2: Parametry modů SBT na saffru.

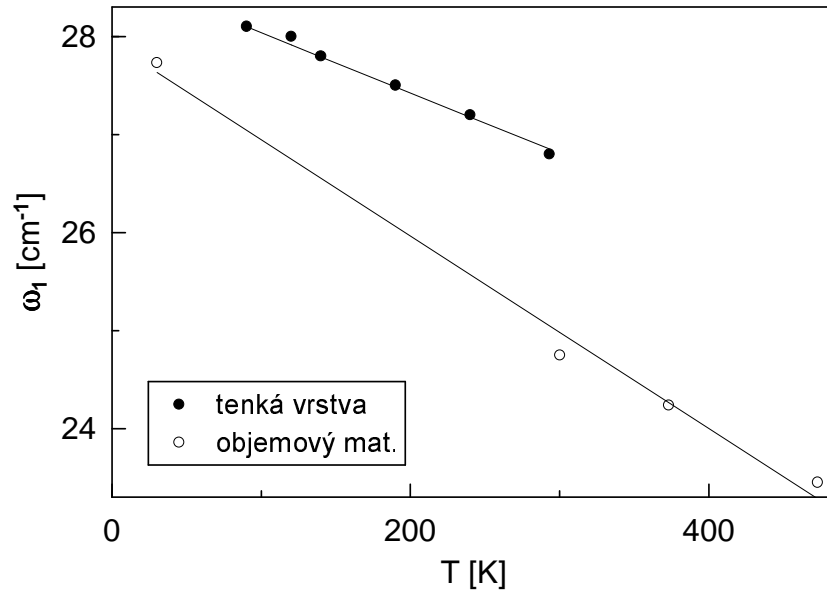
Jak je vidět z tab. 5.2 a obr. 5.4, příspěvek relaxátoru ke statické permisivitě  $\Delta\varepsilon_r$  s teplotou roste, zatímco relaxační frekvence klesá. Naproti tomu součin těchto dvou parametrů (relaxátorová síla) je prakticky konstantní:

$$\Delta\varepsilon_r\omega_r = 393 \pm 26 \text{ cm}^{-1}$$

U objemových vzorků nebyla nízkofrekvenční relaxace zaznamenána [24], neboť použitá metoda nebyla citlivá pro příslušný frekvenční obor. Srovnání relaxačních vlastností tenké vrstvy SBT s objemovým SBT proto není možné (viz diskuse na konci této části).

Parametry měkkého feroelektrického modu v tenké vrstvě SBT (viz obr. 5.5) vykazují podobné závislosti jako v objemovém materiálu (obr. 2.9). Vlastní frekvence  $\omega_1$  v souladu s teorií fázových přechodů klesá s rostoucí teplotou, i když absolutní hodnoty frekvencí jsou poněkud větší než pro objemové vzorky a pokles je mírnější (srovnání viz obr. 5.6). Velikosti frekvencí však nemají takový význam jako samotný trend teplotní závislosti. Změřená hodnota frekvence měkkého modu se zdá být poněkud závislá na konkrétním nastavení experimentu (hodnoty v části (c) na obr. 5.5, měřené za jiných podmínek než ostatní body; viz diskuse níže). Tlumení  $\gamma_1$  oscilátoru se s teplotou zvětšuje, opět v souladu s vlastnostmi objemových vzorků (obr. 2.9). Rozdíl je opět v absolutní hodnotě velikostí tlumení a velikosti směrnice teplotní závislosti. Důvody k odlišnému chování tenkých vrstev a objemových materiálů jsme nastínili v úvodu části 2.3.

Jak jsme již uvedli, všechny teplotní body nebyly měřeny v rámci jednoho dne (experimentu), ale v několika sériích za mírně odlišných podmínek. Teplota v laboratoři se pohybovala v rozmezí přibližně 19–22°C, vlhkost



Obr. 5.6: Srovnání teplotní závislosti měkkého modu tenké vrstvy SBT a objemového SBT, včetně proložených přímkových fitů.

20–40% (odpovídá za velikost oscilací od molekul vody mimo kryostat). První série byla navíc měřena bez zesilovače Odin (menší signál ve vyšších frekvencích nad 2 THz), druhá série se zesilovačem. Jak bylo uvedeno v kap. 3, používají se při těchto typech generace THz pulsů různé emitory, což může mít za následek jiné rozložení citlivosti (přesnosti, energie) v THz spektru.

Při fitování spekter pomocí modelu (5.1) se ukázalo, že některé parametry jsou vzájemně korelované. Pokud v daném okamžiku ponecháme volný pouze jeden z parametrů (např.  $\gamma_2$ ), lze jeho hodnotu určit poměrně přesně. Jiná situace nastane, snažíme-li se měnit více parametrů najednou: např. danému zvýšení  $\Delta\epsilon_2$  odpovídá příslušné zvětšení  $\gamma_2$ , aniž by se zhoršila kvalita fitu. Nicméně takovéto chování vykazují pouze parametry optického fononu o vyšší frekvenci, v našem případě ne příliš důležité. Odpovídající rezonance ve spektech je méně výrazná, tzn. má menší intenzitu (oscilátorovou sílu) a nachází se v oblasti menší citlivosti senzoru. Naopak parametry měkkého ferroelektrického modu takovou volnost nemají, jejich jemné nastavení má vliv na přesnost celého fitu.

Provázanost parametrů má zjevně původ v jejich přeurčenosti, nicméně frekvenční závislost permitivity v sobě nese **všechny** typy disperze do fitu zahrnuté (relaxační chování nejvíce se projevující při nízkých frekvencích a dva optické mody, patrné jak v reálné, tak v imaginární části spektra). Byly vyzkoušeny i fity bez relaxátoru nebo bez druhého oscilátoru, avšak

v tomto případě nebylo možné dosáhnout přijatelného souhlasu mezi fitem a naměřenými spektry. Proto jsme usoudili, že všechny tři módy jsou ve spektru přítomny i přes jistou vzájemnou korelaci jejich parametrů.

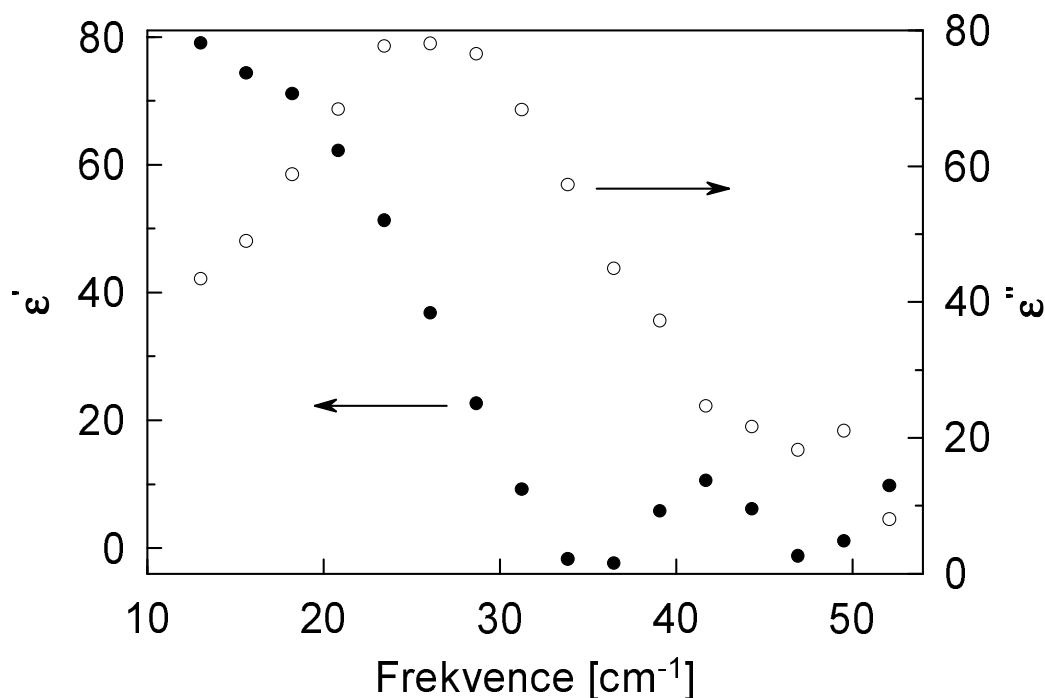
Významným příspěvkem této práce je první experimentální důkaz existence relaxačního mechanismu v oblasti  $5 - 20\text{cm}^{-1}$ . Nutnost přítomnosti tzv. centrálního modu byla naznačena už v [24], kvůli vysvětlení dielektrické anomálie poblíž ferroelektrického fázového přechodu, aniž by takový mod byl detekován v jejich měření. Relaxátor, který jsme experimentálně pozorovali, vykazuje už při nízkých teplotách (které byly dostupné pro naše experimenty) jasnou souvislost s ferroelektrickým fázovým přechodem poblíž 600 K. Jeho relaxační frekvence  $\omega_r$  měkne podstatně více než frekvence měkkého modu  $\omega_1$  a jeho příspěvek do permitivity příslušným způsobem narůstá (síla relaxátoru  $\Delta\varepsilon_r\omega_r$  přitom zůstává konstantní). Vazba měkkého modu s relaxátorem pak vysvětluje překvapivě vysokou hodnotu frekvenci měkkého modu poblíž fázového přechodu ( $\omega_1 = 21\text{ cm}^{-1}$  při 600 K [24]). Experimentálně prokázaná přítomnost relaxačního procesu prozatím kvalitativně vysvětluje statickou hodnotu dielektrické konstanty poblíž fázového přechodu [26, 37]. Pro kvantitativnější vyhodnocení anomálií u fázového přechodu bude nutné proměřit spektra tenkých vrstev SBT i při vysokých teplotách v peci (ta nebyla v průběhu zde popisovaných měření k dispozici).

Teoretické výpočty ukázaly [38], že vibrace měkkého modu jsou spojeny se vzájemným protipohybem atomů *Bi* a perovskitového komplexu *SrTaO<sub>3</sub>*. Vzhledem k velmi nízké frekvenci změřeného relaxačního modu můžeme vyslovit předběžnou hypotézu, že je spojen s uspořádáním perovskitových oktaedrů *TaO<sub>6</sub>*.

### 5.2.2 SBT na křemíku

Tloušťka tenké vrstvy SBT na křemíku (SBT/Si) v případě našeho vzorku je o řád menší než tloušťka SBT na safíru (SBT/Sa) (tab. 5.1). Na základě níže uvedených výsledků musíme bohužel také konstatovat, že přesnost měření provedených na vzorku SBT/Si je horší než v případě SBT/Sa, právě kvůli menšímu množství informace, kterou THz puls při průchodu tenčí vrstvou získá. Parametry  $\omega_2$  a  $\gamma_2$  nebylo možné kvantitativně určit, přesnost parametrů relaxátoru je velmi omezená (viz tab. 5.3).

Přesto byly studiem vzorku SBT/Si potvrzeny výsledky od SBT/Sa, viz např. obr. 5.7 zachycující reálnou a imaginární část komplexní permitivity při 250 K. Stejným postupem jako v části 5.2.1 (společné fitování komplexních spekter permitivity pro každou měřenou teplotu zvlášť) jsme proložili teplotní závislosti získaných parametrů přímkami. Výsledky včetně směrodatných odchylek shrnuje tabulka 5.3. Porovnáním tabulek 5.2 a 5.3



Obr. 5.7: Frekvenční závislost reálné a imaginární části permitivity SBT na křemíku pro teplotu 250 K.

můžeme učinit závěr, že v rámci přesnosti výše popsanych experimentů nezávisí vlastnosti tenké vrstvy na její tloušťce ani na substrátu.

### 5.2.3 BZN na safíru

Na rozdíl od SBT popisujeme komplexní dielektrickou permitivitu tenké vrstvy BZN pro každou teplotu modelem jediného tlumeného oscilátoru

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon_1\omega_1^2}{\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_1} \quad (5.2)$$

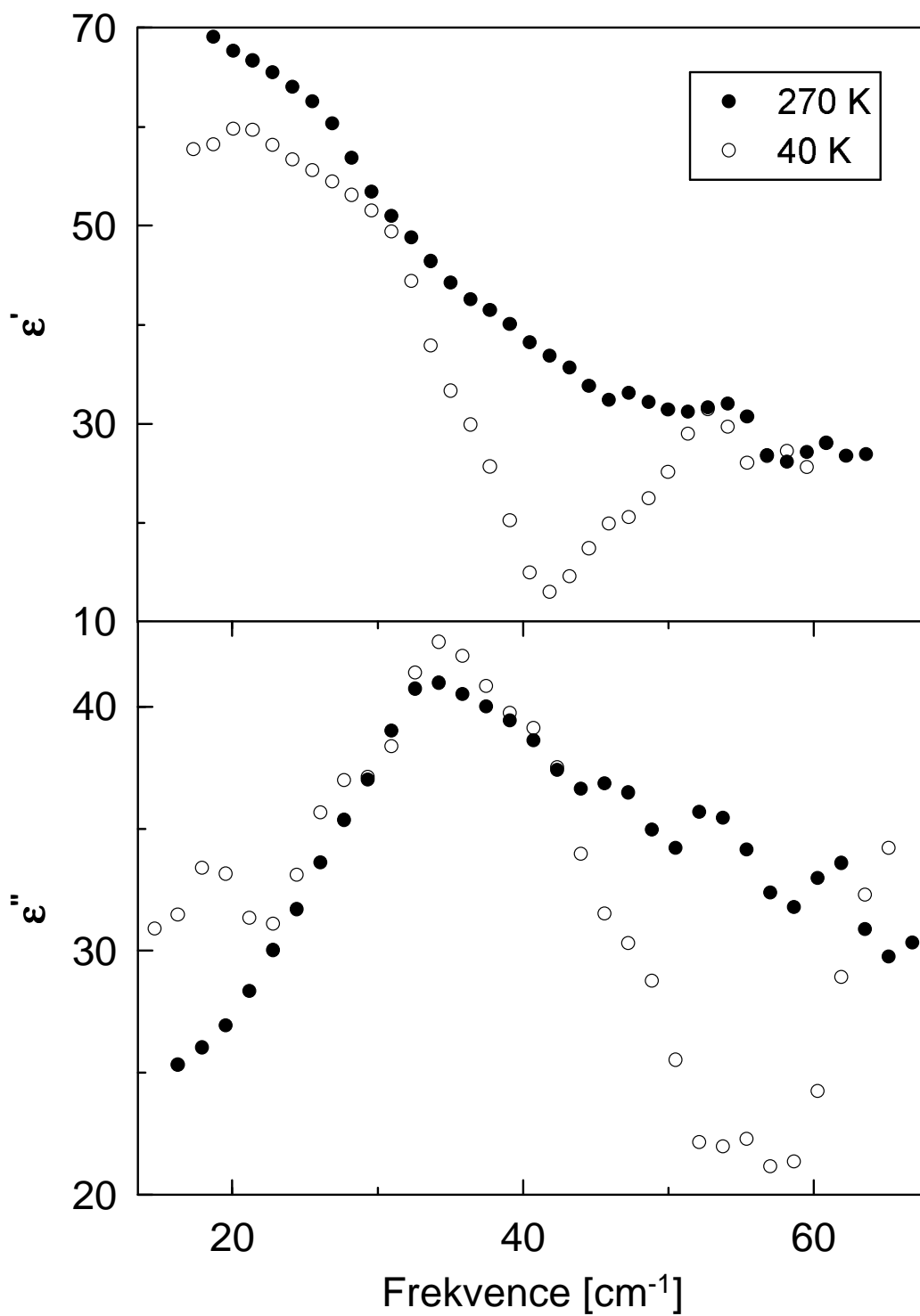
V rámci provedených experimentů jsme neprokázali jednoznačně přítomnost nízkofrekvenční relaxace ve spektru tenké vrstvy, jako tomu bylo u SBT. Tato relaxace byla pozorována v objemovém materiálu; znamená to tedy, že citlivost měření na tenké vrstvě není postačující k její detekci. Naproti tomu jsme pozorovali nízkofrekvenční polární fonon a změny jeho charakteristik s teplotou. Z obr. 5.8, kde jsou znázorněna dielektrická spektra pro dvě různé teploty, je patrné, že zejména tlumení tohoto modu doznává výrazných změn s teplotou. Tento jev je spojen s velkou neuspořádaností systému při vyšších



$\mathbf{y = aT + b}$	a	b	$\sigma$
$\Delta\varepsilon_r$	$0,14 \pm 0,07$	$22 \pm 11$	11
$\omega_r$	$-0,047 \pm 0,023$	$19 \pm 5$	5
$\Delta\varepsilon_1$	–	$34 \pm 3$	6
$\omega_1$	$-0,0045 \pm 0,0024$	$26 \pm 1$	0,7
$\gamma_1$	$0,010 \pm 0,004$	$15,0 \pm 0,8$	1,3

Tabulka 5.3: Parametry modů SBT na křemíku.

teplotách [29]. Z obr. 5.8 je také vidět, že při pokojové teplotě je pozorovaný mod přetlumený a stává se lehce podtlumeným až při nízké teplotě ( $\gamma_1 \approx 40 \text{ cm}^{-1}$  pro  $T = 40 \text{ K}$ ). Pro vysoké teploty ( $T \geq 200 \text{ K}$ ) není možné dostupný úsek spektra jednoznačně fitovat modelem přetlumeného oscilátoru právě vzhledem k velké spektrální šířce rezonance a vzhledem k absenci informace z okolních spektrálních oblastí. Z tohoto důvodu je třeba považovat tato měření za předběžná a doplnit je ještě výsledky dalších experimentálních technik.



Obr. 5.8: Frekvenční závislost reálné a imaginární části permitivity BZN na safíru pro teploty 270 K a 40 K.

# Kapitola 6

## Závěr

V této kapitole shrnujeme výsledky, kterých bylo dosaženo na základě provedených experimentů a výpočtů:

- Provedli jsme charakterizaci feroelektrických tenkých vrstev materiálů SBT a BZN v terahertzové oblasti. U materiálu SBT jsme také detailně stanovili teplotní závislost komplexní permitivity. Obdržené výsledky jsme porovnali s vlastnostmi objemových vzorků, získanými pomocí různých metod a publikovanými v jiných pracech. Rozdíly mezi tenkými vrstvami a objemovými materiály jsou způsobeny hlavně napětím, zapříčiněným poměrně malou tloušťkou vrstev.
- Těžiště experimentální části práce se nachází ve studiu tenké vrstvy SBT. V tomto materiálu jsme poprvé pozorovali nízkofrekvenční relaxaci, která vysvětluje anomální hodnotu statické permitivity poblíž fázového přechodu. Popsána byla také teplotní závislost tohoto relaxačního modu.
- Tato práce přispěla k optimalizaci experimentálního uspořádání pro fázově citlivé měření reflektivity, a to jednak odvozením analytického způsobu zpracování dat změřených THz reflexní spektroskopií, jednak studiem odrazu optických pulsů od tenké vrstvy se substrátem.
- Rovněž pro transmisní uspořádání byly odvozeny vzorce umožňující analytické zpracování. Dále byly z hlediska množství informace, které nesou o tenké vrstvě, porovnány THz pulsy vzniklé vnitřními odrazy v substrátu. Tyto odrazy je možno zpracovat samostatně díky tomu, že jsou odděleny v čase.

# Literatura

- [1] P. K. Benicewicz, and A. J. Taylor: Scaling of THz radiation from large-aperture photoconducting antennas. *Opt. Lett.* **18** (16), 1332–1334 (1993).
- [2] P. U. Jepsen, R. H. Jacobsen, and S. R. Keiding: Generation and detection of THz pulses from biased semiconductor antennas. *J. Opt. Soc. Am. B* **13** (11), 2424–2436 (1996).
- [3] D. H. Auston, K. P. Cheung, and P. R. Smith: Picosecond photoconductive Hertzian dipoles. *Appl. Phys. Lett.* **45** (3), 284–286 (1984).
- [4] H. Němec, A. Pashkin, P. Kužel, M. Khazan, S. Schnüll, and I. Wilke: Carrier dynamics in LT-GaAs studied by THz emission spectroscopy. *J. Appl. Phys.* **90** (3), 1303–1306 (2001).
- [5] J.-C. Diels and W. Rudolph: Ultrashort laser pulse phenomena (NY Academic 1995).
- [6] A. Leitenstorfer, S. Hunsche, J. Shah, M. C. Nuss, and W. H. Knox: Detectors and sources for ultrabroadband electro-optic sampling: Experiment and theory. *Appl. Phys. Lett.* **74** (11), 1516–1518 (2002).
- [7] X.-C. Zhang, Y. Jin, and X. F. Ma: Coherent measurement of THz optical rectification from electro-optic crystals. *Appl. Phys. Lett.* **61** (23), 2764–2766 (1992).
- [8] A. Rice, Y. Jin, X. F. Ma, X.-C. Zhang, D. Bliss, J. Larkin, and M. Alexander: THz optical rectification from  $\langle 110 \rangle$  zinc-blende crystals. *Appl. Phys. Lett.* **64** (11), 1324–1326 (1994).
- [9] A. Nahata, A. S. Weling, and T. F. Heinz: A wideband coherent THz spectroscopy system using optical rectification and electro-optic sampling. *Appl. Phys. Lett.* **69** (16), 2321–2323 (1996).

- [10] H. Němec: Application of methods in time-domain THz spectroscopy for investigation of ultrafast dynamics in condensed matters. Diplomová práce, KFES MFF UK, Praha (2002).
- [11] Q. Wu, M. Litz, and X.-C. Zhang: Broadband detection capability of ZnTe electro-optic field detectors. *Appl. Phys. Lett.* **68** (21), 2924–2926 (1996).
- [12] C. Feldman: Formation of Thin Films of  $BaTiO_3$  by Evaporation. *Rev. Sci. Instr.* **26** (5), 463 (1955).
- [13] I. V. Fedorov: Far-Infrared spectroscopy of thin ferroelectric films. Disertační práce, Odd. dielektrik FZÚ AVČR, Praha (1996).
- [14] K. Abe and S. Komatsu: Measurement and Thermodynamic Analyses of the Dielectric Constant of Epitaxially Grown  $SrTiO_3$  Films. *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, Part 2 (8B), L1157-L1159 (1993).
- [15] C. Zhou and D. M. Newns: Intrinsic dead layer effect and the performance of ferroelectric thin film capacitors. *J. Appl. Phys.* **82** (6), 3081–3088 (1997).
- [16] B. H. Hoerman, G. M. Ford, L. D. Kaufmann, and B. W. Wessels: Dielectric properties of epitaxial  $BaTiO_3$  thin films. *Appl. Phys. Lett.* **73** (16), 2248–2250 (1998).
- [17] H.-C. Li, W. Si, A. D. West, and X. X. Xi: Near single crystal-level dielectric loss and nonlinearity in pulsed laser deposited  $SrTiO_3$  thin films. *Appl. Phys. Lett.* **73** (2), 190–192 (1998).
- [18] X. Zhu, Y. Liu, Z. An, T. Zhu, Z. Wu, T. Yu, Z. Liu, and N. Ming: Characteristics of  $SrBi_2Ta_2O_9$  thin films prepared by pulsed laser deposition for non-volatile memory applications. *Thin Solid Films* **375**, 200–204 (2000).
- [19] H.-F. Cheng, Y.-C. Chen, and I.-N. Lin: Frequency response of microwave dielectric  $Bi_2(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_2O_7$  thin films laser deposited on indium–tin oxide coated glass. *J. Appl. Phys.* **87** (1), 479–483 (2000).
- [20] A. Garg and Z. H. Barber: Pulsed laser deposition of epitaxial  $SrBi_2Ta_2O_9$  films with controlled orientation. *Ferroelectrics* **268**, 89–94 (2002).

- [21] Y. Shimakawa, Y. Kubo, Y. Nakagawa, T. Kamiyama, and F. Izumi: Crystal structures and ferroelectric properties of  $SrBi_2Ta_2O_9$  and  $Sr_{0.8}Bi_{2.2}Ta_2O_9$ . *Appl. Phys. Lett.* **74** (13), 1904–1906 (1996).
- [22] X. H. Zhu, A. D. Li, D. Wu, T. Zhu, Z. G. Lin, and N. B. Ming: High-resolution electron microscopy investigations on stacking faults in  $SrBi_2Ta_2O_9$  ferroelectric thin films. *Appl. Phys. Lett.* **78** (7), 973–975 (1996).
- [23] S. Kojima and I. Saitoh: Soft phonon and bismuth content in ferroelectric  $SrBi_2Ta_2O_9$ . *Physica B* textbf263–264, 653–656 (1999).
- [24] S. Kamba, J. Pokorný, V. Porokhonsky, J. Petzelt, M. P. Moret, A. Garg, Z. H. Barber, and R. Zallen: Ferroelastic phase in  $SrBi_2Ta_2O_9$  and study of the ferroelectric phase-transition dynamics. *Appl. Phys. Lett.* **81** (6), 1056–1058 (2002).
- [25] M. P. Moret, R. Zallen, R. E. Newnham, P. C. Joshi, and S. B. Desu: Infrared activity in the Aurivillius layered ferroelectric  $SrBi_2Ta_2O_9$ . *Phys. Rev. B* **57** (10), 5715–5723 (2002).
- [26] G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, and A. I. Agranovskaya, *Sov. Phys. Solid State* **3**, 651 (1961).
- [27] J. F. Scott: *Ferroelectr. Dev.* **1**, 1 (1998).
- [28] W. Ren, S. T.-McKinstry, C. A. Randall, and T. R. ShROUT: Bismuth zinc niobate pyrochlore dielectric thin films for capacitive applications. *J. Appl. Phys.* **89** (1), 767–774 (2001).
- [29] S. Kamba, V. Porokhonsky, A. Pashkin, V. Bovtun, J. Petzelt, J. C. Nino, S. Trolier-McKinstry, M. T. Lanagan, and C. A. Randall: Anomalous broad dielectric relaxation in  $Bi_{1.5}Zn_{1.0}Nb_{1.5}O_7$  pyrochlore. *Phys. Rev. B* **66**, 054106 (2002).
- [30] G. Grüner (ed.): Millimeter and submillimeter wave spectroscopy of solids (Springer-Verlag Berlin 1998).
- [31] C. Rullière (ed.): Femtosecond laser pulses: Principles and experiments (Springer-Verlag Berlin 1998).
- [32] A. Pashkin, H. Němec, M. Kempa, F. Kadlec and P. Kužel: submitted to *J. Appl. Phys.*

- [33] P. Kužel and J. Petzelt: Time-Resolved THz transmission spectroscopy of dielectrics. *Ferroelectrics* **239**, 949–956 (2000).
- [34] R. Buhleier, S. D. Brorson, I. E. Trofimov, J. O. White, H.-U. Habermeyer, and J. Kuhl: Anomalous behavior of the complex conductivity of  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_7$  observed with THz spectroscopy. *Phys. Rev. B* **50**, 9672–9675 (1994).
- [35] J. Petzelt, P. Kužel, I Rychetský, A. Pashkin and T. Ostapchuk: Dielectric response of soft modes in ferroelectric thin films. *Ferroelectrics*, in press.
- [36] A. Yariv, P. Yeh: *Optical waves in crystals* (J. Wiley & Sons, New York 1984, p. 44).
- [37] E. C. Subbarao, *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 665 (1962).
- [38] C. O. Stachiotti, C. O. Rodriguez, C. Ambrosch-Draxl, and N. E. Christensen: Electronic structure and ferroelectricity in  $SrBi_2Ta_2O_9$ . *Phys. Rev. B* **61**, 14434–14439 (2000).