

氧化镁单晶在太赫兹波段的介电特性

任冠华¹, 赵红卫², 张建兵², 田震¹, 谷建强¹, 欧阳春梅¹, 韩家广¹, 张伟力¹

(1. 天津大学精密仪器与光电子工程学院光电信息技术科学教育部重点实验室太赫兹波研究中心, 天津 300072; 2. 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800)

摘要: 利用太赫兹时域光谱系统, 在 0.5~9.5 THz 范围内对氧化镁单晶基片的介电特性进行了研究, 并获得折射率、吸收系数以及复介电函数信息。实验数据表明, 在低频(< 2 THz)范围内, 氧化镁单晶透过性较好, 折射率在 3.12~3.15 之间。折射率和吸收系数均随频率增加而增大, 且在 3.16 THz 和 8.11 THz 两处存在明显的吸收峰。通过经典的赝简谐振理论很好地拟合了实验结果, 分析了晶体中的横向光学声子振动模式, 为氧化镁单晶在宽带太赫兹波段的应用提供了有益参考。

关键词: 氧化镁; 太赫兹; 复介电函数; 光学声子振动

中图分类号: O433 文献标志码: A DOI: 10.3788/IRLA201746.0825001

Terahertz dielectric properties of single-crystal MgO

Ren Guanhua¹, Zhao Hongwei², Zhang Jianbing², Tian Zhen¹, Gu Jianqiang¹, Ouyang Chunmei¹,
Han Jiaguang¹, Zhang Weili¹

(1. Center for Terahertz Waves, Key Laboratory of Optoelectronics Information and Technology (Ministry of Education), School of Precision Instrument and Optoelectronics Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract: The dielectric properties of single-crystal MgO were studied by terahertz time-domain spectroscopy in the frequency range extending from 0.5 to 9.5 THz. The refractive index, power absorption, and the complex dielectric function were extracted from experimental data. At low terahertz frequencies band (<2 THz), the absorption coefficient was extremely low and increased with increasing frequency. Meanwhile the corresponding refractive index had low dispersion, increasing from 3.12 to 3.15. Two prominent resonances were observed at 3.16 THz and 8.11 THz and were well-described by a multiple-oscillator model through theoretical fitting. The interaction of incident photons and the transverse optical (TO) phonons in the crystal were studied and it gives good evidence to further applications in developing broadband terahertz components and terahertz spectroscopy.

Key words: MgO; terahertz; complex dielectric function; optical phonon resonance

收稿日期: 2016-12-06; 修订日期: 2017-01-09

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2014CB339800); 国家自然科学基金(61427814, 61138001, 61422509)

作者简介: 任冠华(1991-), 男, 硕士生, 主要从事空气等离子体产生和探测太赫兹及其应用方面的研究。Email: rengh@tju.edu.cn

导师简介: 韩家广(1978-), 男, 教授, 博士生导师, 博士, 主要从事太赫兹科学与技术、光与物质相互作用和人工电磁微结构方面的研究。

Email: jiaghan@tju.edu.cn

0 引言

氧化镁是典型的碱性氧化物,由于其特有的性质,在催化、污染物净化、食品添加剂、涂料和医疗等方面有着广泛应用^[1-3]。氧化镁单晶具有熔点高、耐腐蚀、耐磨等特性,广泛应用在薄膜技术领域中。如用于制作磁学薄膜、半导体薄膜、光学薄膜和高温超导薄膜等^[4]。

在太赫兹波段,由于其良好的低频透过性,氧化镁单晶常常用作基底材料^[5-6],研究其在太赫兹波段的介电响应特性十分必要。其他研究人员也曾研究过氧化镁单晶的性质,但只是在低频太赫兹波段(< 3.5 THz)或者利用红外光谱等其他方法进行研究^[4,7-9]。文中利用太赫兹时域光谱系统,在几乎整个太赫兹波段(0.5~9.5 THz) 范围内研究了氧化镁单晶的光学特性,得到吸收系数、折射率和复介电函数,并利用经典的质点谐振理论很好地拟合出了以上参数,为氧化镁性质的研究及其在太赫兹波段的应用提供参考。

1 实验装置及样品

该实验所用的氧化镁单晶样品购买于上海大恒光学精密机械有限公司,样品为长 10 mm、宽 10 mm、厚 0.5 mm 的正方形单晶基片,晶体解理面 <100>。实验利用了两种太赫兹时域光谱系统,分别是爱德万测试公司(Advantest)的 TAS7400TS 太赫兹光谱分析仪和基于超快激光成丝^[10]的空气等离子体(Air plasma)太赫兹系统。TAS7400TS 系统的有效频谱范围 0.5~7 THz,动态范围大于 63 dB,频率分辨率 7.6 GHz;空气等离子体系统光源由 Spectra-Physics 公司的 Spitfire Ace 掺钛蓝宝石再生放大器产生,其输出中心波长 800 nm,重复频率 1 kHz,脉冲宽度 35 fs,实验用到的单脉冲能量约为 2 mJ。

实验用的空气等离子体系统光路如图 1 所示,激光脉冲被分束器分为两束,一束用来产生太赫兹波,另一束用来探测。产生光束经透镜聚焦并通过 BBO 倍频晶体,倍频光和剩余的基频光在空气中聚焦产生等离子体并辐射太赫兹波,太赫兹波经四个离轴抛物面镜后与探测光束同时聚焦到外加交流电极中间。作为产生太赫兹波的逆过程,太赫兹与探测光聚焦后会辐射二次谐波。二次谐波经过透镜准直和带通滤波片后被光电倍增管(PMT)探测,由于二

次谐波与太赫兹电场强度成比例关系,可以得到其时域信号。图中外加电极可以提供本地振荡,从而实现相干探测^[11],硅片用来阻挡剩余的基频光和倍频光。该系统测量带宽可覆盖 1~18 THz,若样品吸收太强则带宽会有所减小。

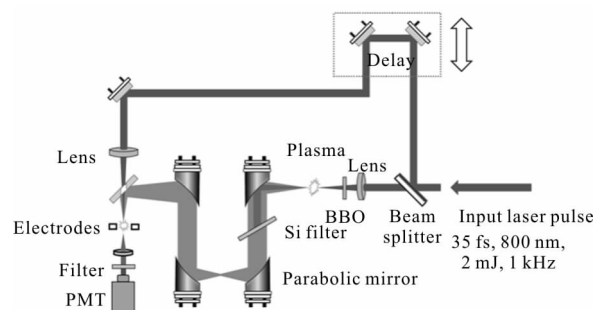


图 1 空气等离子系统示意图

Fig.1 Schematic diagram of air plasma system

2 结果与讨论

2.1 实验结果

以干燥空气作为参考,利用 TAS7400TS 系统测量氧化镁单晶样品,得到的时域信号如图 2 所示。由于样品折射率大于空气,太赫兹脉冲经过样品后会有时间上的延迟。从图 2 中可以看出,样品与参考相比延迟了 3.8 ps 左右,同时由于信号在样品间的二次反射,在约 11.3 ps 后出现反射信号。

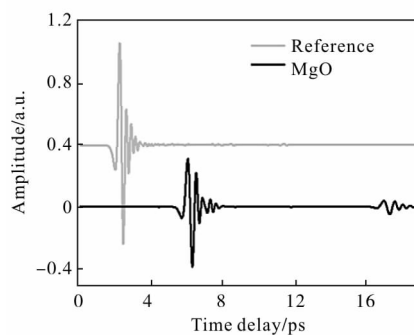


图 2 参考及样品的时域波形

Fig.2 THz waveforms of reference and sample

从实验数据中提取出的 0.5~4.5 THz 范围内吸收系数(α)和折射率(n)信息如图 3 所示,可以看出,在 2.5 THz 之前,氧化镁的吸收系数小于 10 cm^{-1} ,这种良好的透过性使得氧化镁单晶在低频太赫兹波段常常用作衬底;然而,在 2.5 THz 之后,吸收系数随频率增加而增大,在 3.16 THz 附近达到一个极大

值,之后略微下降并保持在 52 cm^{-1} 左右。吸收系数与折射率是相关联的,将样品复折射率表示为: $\tilde{n}=n(\omega)+in_i(\omega)$, 其中 $n(\omega)$ 是折射率的实部,反映样品的色散特性; $n_i(\omega)$ 是折射率的虚部,反映样品的吸收特性。吸收系数与折射率存在以下关系: $n_i=\alpha\lambda/4\pi$, 可见折射率虚部和吸收系数成正比。通常情况下,在吸收峰频率附近,折射率实部也会表现出明显的色散现象,这点可以从图 3(b)看出:在 2.5 THz 之前折射率从 3.12 缓慢增大,在 3.16 THz 附近出现震荡,之后恢复原来的变化趋势,这与其他研究人员得到的结果一致^[4,7-9]。

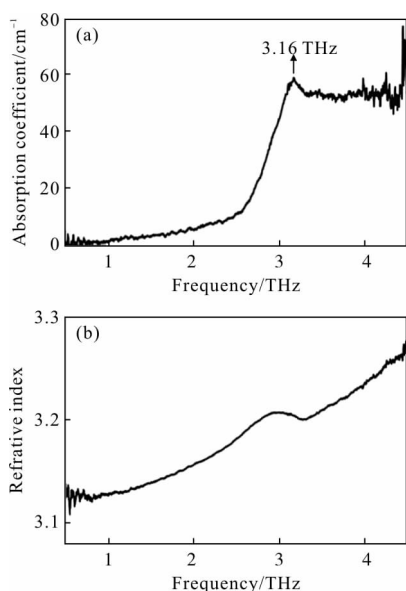


图 3 实验所得氧化镁单晶吸收系数(a)和折射率(b)
Fig.3 Measured absorption coefficient (a) and refractive index (b) of single-crystal MgO

基于折射率和吸收系数,通过公式 $\varepsilon(\omega)=(n_r+n_i)^2$ 可以获得样品的复介电函数: $\varepsilon_r=n_r^2-(\alpha\lambda_0/4\pi)^2$, $\varepsilon_i=\alpha n_r \lambda_0/2\pi$, 结果如图 4 所示。

图 4(a)表示复介电函数实部,其大小基本等于折射率的平方,而样品的吸收特性表现在虚部上,如图 4(b)所示。

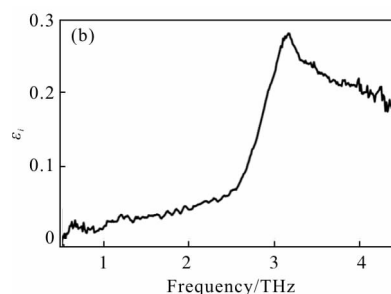
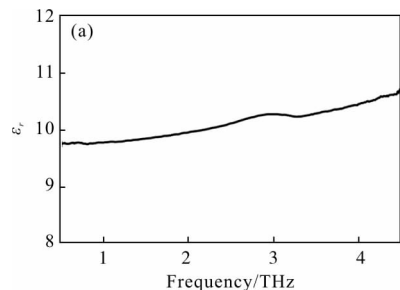


图 4 实验所得氧化镁复介电函数

Fig.4 Measured complex dielectric function of MgO

为了获取更高频率的信息,使用基于空气等离子体的太赫兹时域光谱系统测量了相同样品,系统未加样品时的空载信号如图 5 所示,从频谱可以看到系统带宽接近 20 THz,18 THz 附近的吸收是挡光硅片的本征吸收造成的^[11]。测量样品获得的光学参数如图 6 所示。由于空气等离子体系统的宽带性,其能量主要集中在高频区域(3~8 THz),而在低频时(<1.5 THz)能量较小,这导致系统测量的低频参数误差较大。从图 6 中可以看出,在 1.5 THz 前,空气等离子体系统所测数据与 TAS7400TS 系统结果相比有一定差别,在 2 THz 之后,两个系统所测结果吻合得很好。

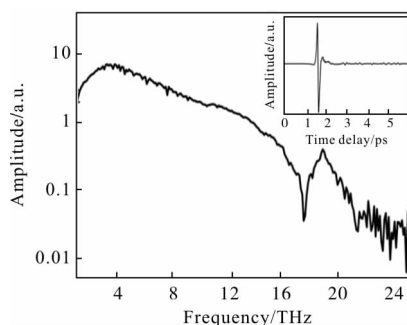


图 5 空气等离子体系统的太赫兹波形和频谱

Fig.5 THz waveform and spectrum of air plasma system

图 6(a)吸收系数曲线表明,除 3.16 THz 处的特征峰外,在 8.11 THz 也有一个高频的响应,通常情况下单晶的吸收特征与声子振动模式有关,这将在之后的理论分析中讨论。折射率在高频部分逐渐增大,在 8.5 THz 后折射率达到 4 以上,9 THz 以后由于样品吸收太大,信号被噪声淹没,计算结果产生偏差。复介电函数的变化情况与低频类似,此处不再赘述。

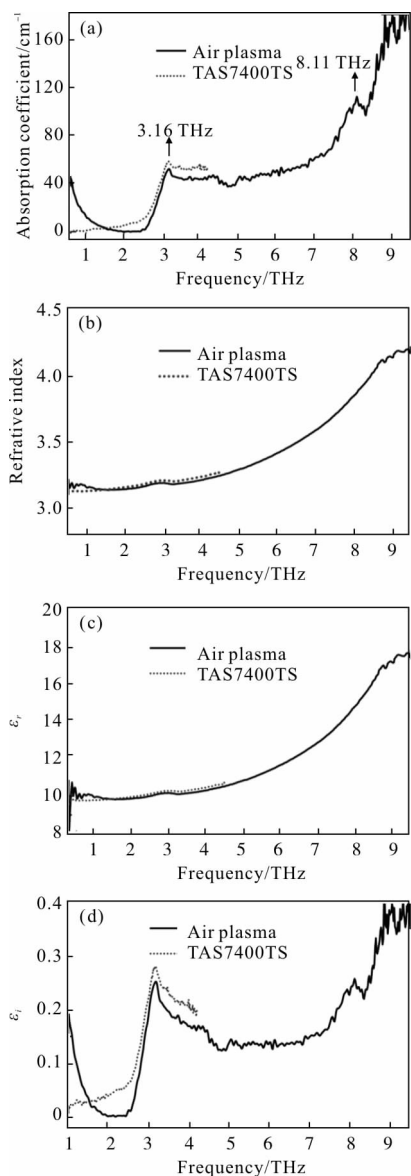


图 6 空气等离子体系统所得光学参数

Fig.6 Measured optical parameters using air plasma system

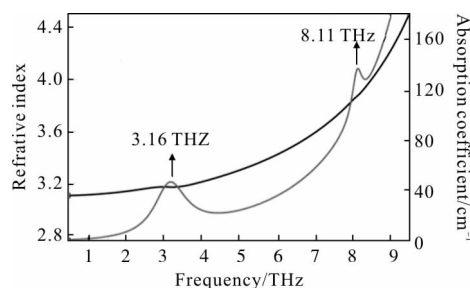
2.2 理论分析与拟合

通常情况下，离子晶体的远红外太赫兹波的吸收是由于晶格的振动引起的。入射到晶体上的电磁波和晶格相互作用，导致晶格振动的产生或湮灭。利用经典的质点谐振理论，材料的介电响应函数可以表示为^[12]：

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \sum_j \frac{S_{ij} \omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\Gamma_j \omega}$$

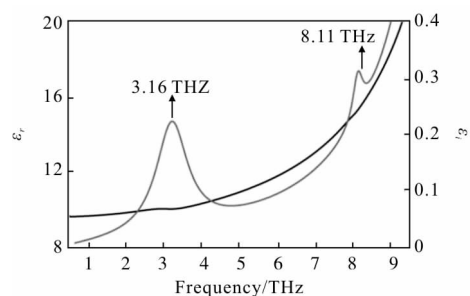
式中： ε_{∞} 为高频介电常数； S_{ij} 为振子强度； Γ_j 为阻尼系数； ω_j 为第 j 个声子振动频率。

从以上实验结果可以看出，氧化镁单晶在太赫兹波段的介电特性主要是由 3.16 THz 和 8.11 THz 两处的声子响应特性决定的，同时注意到 8.11 THz 后吸收系数短暂下降后很快又开始增大，由此可以推测在更高频率处有另一个共振模式存在，通过查阅相关文献证实，该模式在 12.03 THz 处^[8-9,13]。选取 $\varepsilon_{\infty} = 3.01$ ^[4, 9]， $\omega_1 = 3.16$ ， $\omega_2 = 8.11$ ， $\omega_3 = 12.03$ 进行理论拟合，其结果如图 7 所示。拟合参数为： $S_{i1} = 0.062$ ， $S_{i2} = 0.003$ ， $S_{i3} = 6.545$ ， $\Gamma_1 = 6.446$ ， $\Gamma_2 = 2$ ， $\Gamma_3 = 1.189$ 。从振子强度 S_{ij} 可以看出，三个频率对单晶的整体响应所贡献的比重不同，12.03 THz 处的声子振动起主要作用，其振子强度(6.545)远大于 3.16 THz(0.062)和 8.11 THz(0.003)两处对应的振动。



(a) 拟合所得折射率(黑色曲线)和吸收系数(灰色曲线)

(a) Theoretical fitting result of refractive index (black curve) and absorption coefficient (gray curve)



(b) 拟合所得复介电函数实部(黑色曲线)和虚部(灰色曲线)

(b) Theoretical fitting result of real part (black curve) and imaginary part (gray curve) of complex dielectric function

图 7 理论拟合结果

Fig.7 Theoretical fitting results

氧化镁单晶的每个原胞中有两个原子，对应三个声学支和三个光学支。12.03 THz 处对应的是横向光学声子振动模 (TO)，这是氧化镁单晶中最主要、最基础的振动模式^[4]。3.16 THz 处的模式通常认为

是多声子过程^[9,13],而 8.11 THz 处对应横向声学振动模式^[4,14]。

3 结 论

研究了氧化镁单晶在太赫兹波段的光学特性。实验发现氧化镁单晶的吸收系数随频率增加而增大,低频透过性很好,高频(9 THz)可达 180 cm^{-1} 以上,折射率从低频的 3.12~3.15 逐渐增大到 4 以上(>8.45 THz)。实验结果显示,在 3.16 THz 和 8.11 THz 时氧化镁存在两个显著的振动模式,在吸收特性上表现为两个吸收峰,通过理论模型很好地拟合了实验结果。研究表明,3.16 THz 处的模式对应多声子过程,而 8.11 THz 处对应横向声学振动模式。拟合过程中推测高频处存在另一个声子振动模式,且其在氧化镁单晶中起最主要作用,参考相关文献可知该模式是 12.03 THz 处的横向光学声子振动模式(TO)。文中的研究结果有利于进一步了解氧化镁的性质,同时为其在太赫兹波段的应用提供参考。

参考文献:

- [1] Li R, Wang J J, Zhou B, et al. Recovery of phosphate from aqueous solution by magnesium oxide decorated magnetic biochar and its potential as phosphate-based fertilizer substitute [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 215: 209-214.
- [2] Rezaei F, Moussavi G, Bakhtiari A R, et al. Toluene removal from waste air stream by the catalytic ozonation process with MgO/GAC composite as catalyst [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 306: 348-358.
- [3] Soltani R D C, Safari M. Periodate-assisted pulsed sonocatalysis of real textile wastewater in the presence of MgO nanoparticles: Response surface methodological optimization [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2016, 32: 181-190.
- [4] Gerbaux X, Hadni A, Tazawa M, et al. Far-infrared spectra of magnesium oxide [J]. *Applied Optics*, 1994, 33(1): 57-59.
- [5] Sajadi M, Wolf M, Kampfrath T. Terahertz-field-induced optical birefringence in common window and substrate materials [J]. *Optics Express*, 2015, 23(22): 28985-28992.
- [6] Irimajiri Y, Kawakami A, Morohashi I, et al. Development of a superconducting low-noise 3.1-THz hot electron bolometer receiver [J]. *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*, 2015, 5(6): 1154-1159.
- [7] Han J, Woo B K, Chen W, et al. Terahertz dielectric properties of MgO nanocrystals [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(45): 17512-17516.
- [8] Cunsolo S, Dore P, Varsamis C P. Refractive index of crystals from transmission and reflection measurements: MgO in the far-infrared region [J]. *Applied Optics*, 1992, 31(22): 4554-4558.
- [9] Yang T R, Perkowitz S, Carr G L, et al. Infrared properties of single crystal MgO, a substrate for high temperature superconducting films [J]. *Applied Optics*, 1990, 29(3): 332-333.
- [10] Yang Jing, Zhao Jiayu, Guo Lanjun, et al. Study of terahertz radiation from filamentation induced by ultrafast laser pulses [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2015, 44(3): 996-1007. (in Chinese)
- [11] Karpowicz N, Dai J, Lu X, et al. Coherent heterodyne time-domain spectrometry covering the entire "terahertz gap" [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(1): 011131.
- [12] Balkanski M. Optical Properties of Solids [M]. New York: North-Holland, 1972: 533.
- [13] Madelung O. Physics of II-VI and I-VII Compounds, Semimagnetic Semiconductors [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1982: 13.
- [14] Shpakov V, Gotte A, Baudin M, et al. MgO (001) surface phonons from ab initio calculations [J]. *Physical Review B*, 2005, 72(19): 195427.