

04,09

## Электродинамические характеристики оксида бериллия в субмиллиметровом—инфракрасном диапазоне

© Г.А. Командин, О.Е. Породинков, И.Е. Спектор, Ю.Н. Поливанов,  
С.Н. Орлов, В.А. Маслов

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,  
Москва, Россия

E-mail: oporodinkov@ran.gpi.ru

(Поступила в Редакцию 9 июня 2015 г.)

Экспериментальное исследование монокристаллического оксида бериллия методами субмиллиметровой—инфракрасной спектроскопии и нелинейной оптики выполнено в диапазоне волновых чисел  $2\text{--}5000\text{ cm}^{-1}$  в интервале температур  $80\text{--}300\text{ K}$ . С помощью расчетных моделей определены дисперсионные параметры фононов и нерезонансных полос поглощения. Выявлены механизмы, ответственные за формирование диэлектрических потерь в терагерцевом диапазоне. Показано, что решающий вклад в потери вносят низкочастотные дипольные возбуждения, в том числе включая двухфононные разностные процессы, и этот вклад на два порядка превышает фононный. Методом когерентного антистоксова комбинационного рассеяния света определены коэффициенты поглощения на поляритонах нижней дисперсионной ветви.

Работа выполнена в рамках программы фундаментальных исследований ОФН РАН „Современные проблемы радиофизики“.

### 1. Введение

Оксид бериллия ( $\text{BeO}$ ) обладает набором уникальных характеристик, предопределивших его широкое практическое применение и интерес к углубленному исследованию его физических свойств. Благодаря высокой теплопроводности ( $\zeta|_{300\text{ K}} > 3.7\text{ W/cm}\cdot\text{K}$ ) [1], тугоплавкости ( $T_m \sim 2850\text{ K}$ ) и низкой электропроводности он широко применяется в ядерной промышленности и электронике. Керамика  $\text{BeO}$  является лучшим материалом для волноводных  $\text{CO}_2$ -лазеров ввиду перекрытия полосы генерации лазера с областью между частотами поперечной (ТО) и продольной (ЛО) компонент оптических фононов при слабой анизотропии.

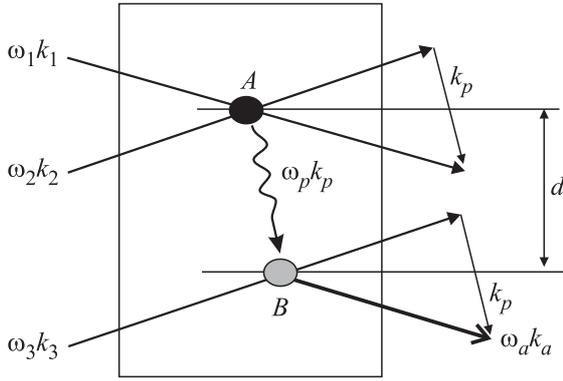
Кристаллическая решетка  $\text{BeO}$ , единственного из щелочно-земельных оксидов, обладает структурой вюрцита, тогда как у остальных ( $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$  и  $\text{BaO}$ ) она имеет кубическую структуру типа  $\text{NaCl}$ . Отсутствие у  $\text{BeO}$  центра симметрии позволяет проводить исследование поляритонов при помощи не только инфракрасной (ИК) спектроскопии, но и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), а также методами нелинейной оптики, основанными на квадратичной нелинейности [2–4]. Значительное (порядка  $400\text{ cm}^{-1}$ ) ЛО–ТО-расщепление способствует изучению поверхностных поляритонов в этом кристалле.

Число и симметрия оптических фононов в центре зоны Бриллюэна кристалла  $\text{BeO}$ , принадлежащего к точечной группе симметрии  $C_{6v}$ , определяются разложением на неприводимые составляющие:  $\Gamma = A_1(z) + E_1(x, y) + 2E_2 + 2B_1$ . Все фононы, за исключением фононов симметрии  $B_1$ , активны в комбинационном рассеянии света, а фононы симметрии  $A_1(z)$  и  $E_1(x, y)$  активны также в ИК-спектрах.

Динамика кристаллической решетки оксида бериллия изучалась методами КРС- [5–8] и ИК-спектроскопии [8], неупругого рассеяния нейтронов [9] и рентгеновского излучения [10]. По данным ИК- и КРС-спектроскопии были определены параметры оптических фононов в определенных условиях эксперимента. Тем не менее нельзя утверждать, что имеющаяся информация об электродинамических и оптических характеристиках оксида бериллия является исчерпывающей. Большинство спектроскопических работ посвящено изучению фононного спектра и ангармонического поглощения на частотах суммарных многофононных процессов, т.е. на частотах выше  $600\text{ cm}^{-1}$ . Данные по терагерцевому (THz) диапазону ограничены лишь расчетами плотности фононных состояний на основе результатов экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов и не содержат информации о диэлектрических потерях [11].

В настоящее время интенсивно проводятся исследования, направленные на разработку и изучение новых методов генерации и регистрации THz-излучения [12]. Кристалл  $\text{BeO}$  в этом аспекте представляет определенный интерес, так как частота ТО-фононов в нем выше  $600\text{ cm}^{-1}$  и является наиболее высокой среди известных нецентросимметричных кристаллов, что должно, вообще говоря, приводить к его прозрачности в широкой области THz-диапазона.

Настоящая работа направлена на исследование монокристаллического оксида бериллия методами субмиллиметровой (СБММ) и ИК-спектроскопии, а также спектроскопии КРС на оптических фононах и фононных поляритонах нижней дисперсионной ветви с целью определения оптических и диэлектрических параметров  $\text{BeO}$  в THz-диапазоне.



**Рис. 1.** Схема измерения длины свободного пробега поляритонов с использованием методики когерентного антистоксова комбинационного рассеяния света.

## 2. Экспериментальные методики

Монокристаллы оксида бериллия выращены из расплава при температуре 1075–1080°C в зоне кристаллизации и скорости вытягивания затравки  $\sim 0.1$  mm/day.

Для исследования спектров отражения и пропускания из полученных заготовок были созданы три плоскопараллельные пластины размером  $5 \times 5$  mm с толщиной 0.52, 0.67 и 1.89 mm. Оптическая ось  $\epsilon$  образца толщиной 0.52 mm лежит в плоскости среза. У остальных образцов ось  $\epsilon$  перпендикулярна плоскости среза. Для исследования спектров КРС был изготовлен образец размером  $5 \times 4 \times 4$  mm, в котором кристаллографические оси ориентированы вдоль его граней.

Спектры пропускания и отражения в диапазоне  $30\text{--}5000$   $\text{cm}^{-1}$  измерялись на ИК-Фурье-спектрометре Bruker IFS-113v. В СБММ-диапазоне  $5\text{--}40$   $\text{cm}^{-1}$ , где чувствительность ИК-спектрометра резко падает, калибровочные данные получены на ЛОВ-спектрометре (ЛОВ — лампа обратной волны) „Эпсилон“ [13].

Спектры КРС на оптических фонах при различных геометриях рассеяния, возбуждаемые излучением аргонового лазера (514.5 nm), регистрировались с помощью спектрометра LRDH-800 фирмы „Coderg“ (Франция). Комбинационное рассеяние света на поляритонах нижней дисперсионной ветви в диапазоне частот  $380\text{--}620$   $\text{cm}^{-1}$  регистрировалось под малыми углами в геометрии  $x(z, z)x + \Delta y$ , отвечающей поляритонам симметрии  $A_1(z)$ , с использованием фотографической методики, изложенной в [14].

Для определения потерь излучения на частотах, соответствующих нижней поляритонной ветви, был применен метод когерентного антистоксова комбинационного рассеяния света (КАРС) с пространственно разделенными пучками, который давал возможность определить длину свободного пробега когерентных поляритонов  $l_p = 1/\alpha_p$  и соответственно коэффициент поглощения  $\alpha_p$  [15]. Суть метода заключалась в резонансном возбуждении поляритонов с частотой  $\omega_p$  и

волновым вектором  $\mathbf{k}_p(\omega_p)$  в поле двух пространственно перекрывающихся в области возбуждения A лазерных пучков  $(\mathbf{k}_1, \omega_1)$  и  $(\mathbf{k}_2, \omega_2)$  при выполнении условий  $\omega_p = \omega_1 - \omega_2$  и  $\mathbf{k}_p(\omega_p) = \mathbf{k}_1(\omega_1) - \mathbf{k}_2(\omega_2)$  (рис. 1). Когерентно возбужденные поляритоны распространялись в направлении  $\mathbf{k}_p(\omega_p)$  и зондировались в области B пробным пучком  $(\mathbf{k}_3, \omega_3)$  на варьируемом расстоянии  $d$  от области возбуждения A. Зависимость интенсивности антистоксова рассеяния пробного пучка на когерентно возбужденных поляритонах от  $d$  давала информацию о длине свободного пробега (пространственного затухания) этих поляритонов в исследуемом кристалле.

## 3. Расчетные модели

Анализ экспериментальных спектров, полученных методами ЛОВ- и ИК-спектроскопии, выполнен по формулам Френеля для отражения и пропускания плоскопараллельного слоя [16]. Для описания полос поглощения использовались стандартные осцилляторные модели. Параметры оптических фононов рассчитывались по четырехпараметрической факторизованной модели дисперсии [17–20]

$$\epsilon^*(\nu) = \epsilon_{\text{IR}\infty} \prod_{j=1}^N \frac{\nu_{j\text{LO}}^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_{j\text{LO}}}{\nu_{j\text{TO}}^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_{j\text{TO}}}, \quad (1)$$

где  $\nu_j$  — частоты, а  $\gamma_j$  — константы затухания поперечных (ТО) и продольных (ЛО) фононов,  $N$  — число ИК-активных фононов в спектре.

Величина  $\epsilon_{\text{IR}\infty}$ , характеризующая вклад в диэлектрическую проницаемость всех электродипольных возбуждений в области частот выше фононных резонансов, определялась при моделировании спектров отражения.

Диэлектрические вклады мод  $\Delta\epsilon_j$  рассчитывались в приближении  $\gamma \rightarrow 0$  с помощью соотношения

$$\Delta\epsilon_j = \epsilon_{\text{IR}\infty} \frac{\nu_{j\text{LO}}^2 - \nu_{j\text{TO}}^2}{\nu_{j\text{TO}}^2} \prod_{k \neq j} \frac{\nu_{k\text{LO}}^2 - \nu_{j\text{TO}}^2}{\nu_{k\text{TO}}^2 - \nu_{j\text{TO}}^2}. \quad (2)$$

Анализ механизмов диэлектрических потерь в THz-диапазоне, разделение функции отклика на отдельные контуры поглощения и их графическое представление выполнены по трехпараметрической аддитивной модели гармонических осцилляторов

$$\epsilon^*(\nu) = \epsilon_{\text{IR}\infty} + \sum_{j=1}^N \frac{\Delta\epsilon_j \nu_j^2}{\nu_j^2 - \nu^2 + i\gamma_j \nu}, \quad (3)$$

где  $\nu_j$  — частоты,  $\gamma_j$  — константы затухания, а  $\Delta\epsilon_j$  — диэлектрические вклады поперечных оптических фононов.

Зависимость  $k(\nu)$  волнового вектора  $\mathbf{k}$  от волнового числа  $\nu$  устанавливалась через дисперсию диэлектрической проницаемости

$$\epsilon(\nu) = \epsilon_{\text{UV}} + \frac{(\epsilon_\infty - \epsilon_{\text{UV}})\nu_e^2}{\nu_e^2 - \nu^2} + \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)\nu_{\text{Ph}}^2}{\nu_{\text{Ph}}^2 - \nu^2}. \quad (4)$$

В данном приближении константа  $\epsilon_{UV}$  описывает вклад высокочастотных электронных процессов. Во втором слагаемом учтен вклад электронных переходов с энергиями порядка ширины запрещенной зоны. Третий член включает фундаментальное фононное поглощение. Здесь  $\epsilon_0$  — низкочастотная проницаемость, а  $\epsilon_\infty$  — высокочастотная (по отношению к частотам фононов) диэлектрическая проницаемость, определяемая электронными переходами.

С учетом того, что электронные переходы ( $e$ ) вносят малый вклад по сравнению с фононами (Ph), второй член в (4) разлагался в ряд  $\left(1 + \frac{v^2}{v_e^2} + \frac{v^4}{v_e^4} + \frac{v^6}{v_e^6}\right) \times (\epsilon_\infty - \epsilon_{UV})$ .

Дисперсия показателя преломления в диапазоне  $0.4\text{--}5000\ \mu\text{m}$  рассчитывалась по аналогии с [21] (но без учета затухания) с помощью уравнения

$$n^2(v) = \epsilon_\infty + Av^2 + Bv^4 + Cv^6 + \epsilon_\infty \frac{v_{\text{LO}}^2 - v_{\text{TO}}^2}{v_{\text{TO}}^2 - v^2} \equiv \epsilon_\infty + Av^2 + Bv^4 + Cv^6 + \frac{E}{v_{\text{TO}}^2 - v^2}, \quad (5)$$

где  $A$ ,  $B$  и  $C$  и  $\epsilon_\infty$  определялись на основании данных по показателю преломления, измеренных в [22] в диапазоне  $0.43\text{--}0.69\ \mu\text{m}$ , при использовании значений частот  $v_{\text{TO}}$  и  $v_{\text{LO}}$ , полученных нами из КРС- и ИК-измерений.

Дисперсия нижней поляритонной ветви рассчитывалась по формуле

$$k(v) = 2\pi v n(v). \quad (6)$$

#### 4. Экспериментальные результаты и обсуждение

Исходными данными для анализа и определения дисперсионных параметров монокристалла оксида бериллия служили экспериментальные спектры отражения и пропускания, представленные на рис. 2, *a* и *b* (мелкие точки). Для расчета оптических и диэлектрических параметров использовались оба спектра одновременно. Это повысило точность определения комплексного показателя преломления по сравнению с традиционным расчетом только по спектрам отражения и позволило достоверно установить характер дисперсии коэффициентов преломления  $n(v)$  и экстинкции  $\kappa(v)$  в ТГц-диапазоне.

Оптические ( $n$ ,  $\kappa$ ) и диэлектрические ( $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ) параметры монокристалла оксида бериллия в двух поляризациях ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  для образца толщиной  $0.52\ \text{mm}$  и  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$  для всех образцов) были определены по формулам Френеля из интерференции в спектрах пропускания в СБММ-диапазоне (табл. 1). Рассчитанные по ним калибровочные значения коэффициента отражения показаны на рис. 2, *a* и *b* крупными точками.

Параметры оптических фононов симметрии  $A_1(z)$  и  $E_1(x, y)$ , рассчитанные по формуле (1), приведены в табл. 2. Там же для сравнения представлены данные,

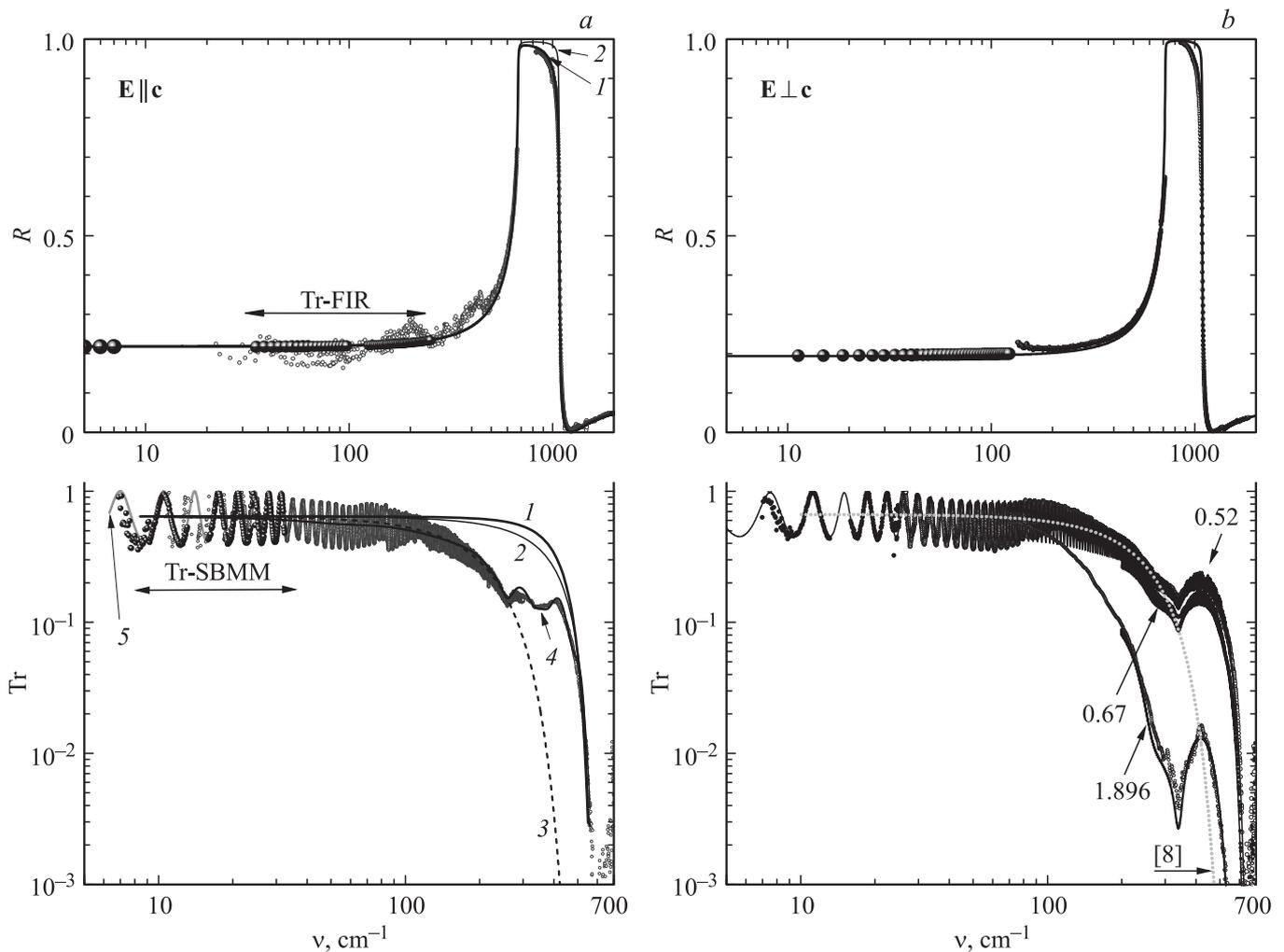
**Таблица 1.** Оптические и диэлектрические параметры монокристалла BeO в СБММ-диапазоне для поляризаций  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$  и  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$

$\nu, \text{cm}^{-1}$	$n$	$\kappa \cdot 10^{-3}$	$\epsilon'$	$\epsilon'' \cdot 10^{-3}$
$\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$				
1.97	2.607	1.26	6.796	6.55
6.11	2.605	1.37	6.786	8.65
10.13	2.603	2.00	6.775	10.40
16.19	2.600	2.40	6.760	12.50
20.33	2.598	2.61	6.749	13.56
25.41	2.596	2.78	6.736	14.45
30.49	2.593	2.87	6.724	14.88
35.64	2.590	2.87	6.710	14.86
$\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$				
10.534	2.7369	3.33	7.4904	18.22
14.053	2.7394	2.34	7.5041	12.85
17.549	2.7419	1.66	7.5178	9.12
20.977	2.7443	1.28	7.5312	7.03
24.518	2.7468	1.18	7.5451	6.51
27.969	2.7493	1.38	7.5586	7.59
31.464	2.7518	1.87	7.5723	10.30

**Таблица 2.** Частоты  $\nu_{\text{TO}}$ ,  $\nu_{\text{LO}}$  и константы затухания  $\gamma_{\text{TO}}$ ,  $\gamma_{\text{LO}}$  полярных оптических фононов монокристалла BeO

$A_1(z)$				$E_1(x, y)$				Лит.
$\nu_{\text{TO}}$	$\gamma_{\text{TO}}$	$\nu_{\text{LO}}$	$\gamma_{\text{LO}}$	$\nu_{\text{TO}}$	$\gamma_{\text{TO}}$	$\nu_{\text{LO}}$	$\gamma_{\text{LO}}$	ссылка
678	—	1081	—	722	—	1097	—	КР [6]
684	9.5	1085	14	725	7.5	1095	12	КР [5]
680	12.8	1083	12	724	11.6	1098	11.6	ИК [8]
678	3.6	1078	9.1	723	1.6	1097	12	Наст. раб.

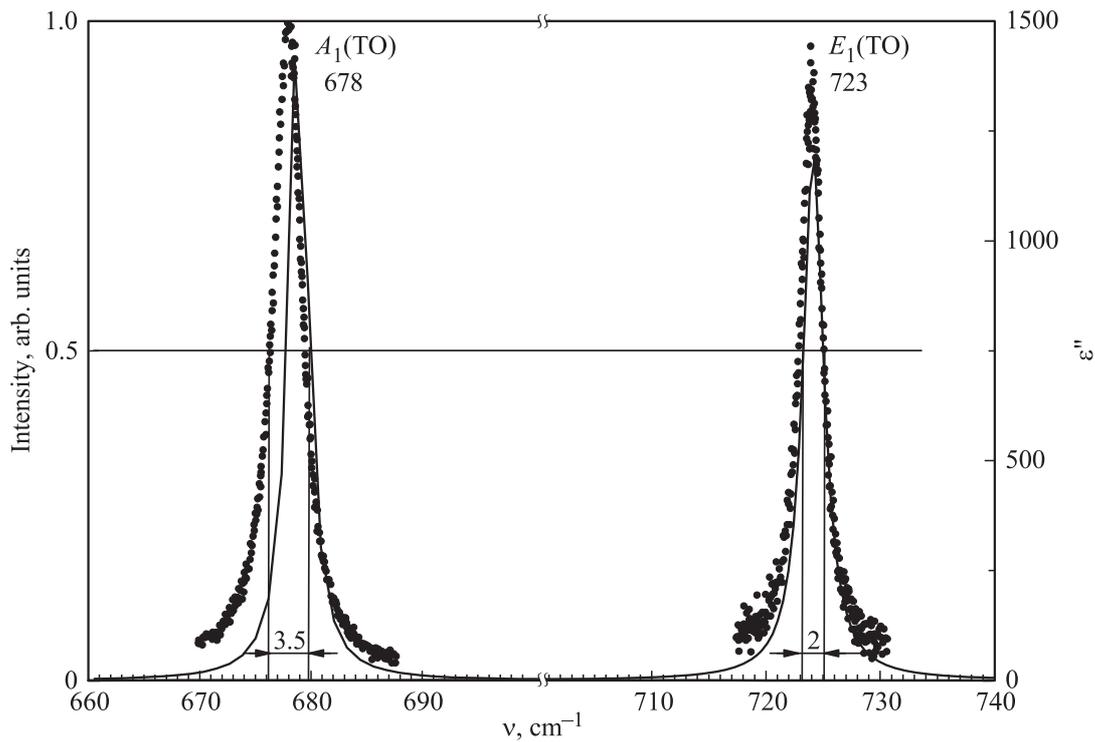
известные из литературы. Видно, что полученные нами значения частот  $\nu_{\text{TO}}$ ,  $\nu_{\text{LO}}$  и затухания  $\gamma_{\text{LO}}$  находятся в хорошем согласии с результатами [5,6,8]. Ширины линий ТО-фононов  $\gamma_{\text{TO}}$  оказались существенно меньше. В работе [8] по ИК-спектрам отражения в диапазоне частот выше  $600\ \text{cm}^{-1}$  (низкочастотная граница экспериментального диапазона) были определены параметры оптических фононов BeO. При таких условиях эксперимента точность определения константы затухания невысока, поскольку не определен вид низкочастотного крыла контура поглощения. Однако именно константа затухания является определяющим параметром в формировании формы контура ТО-фонона и, как следствие, уровня однофононных диэлектрических потерь в ТГц-диапазоне. Это проиллюстрировано на рис. 2, *a*. Наклон и положение по частоте границы прозрачности в спектрах пропускания зависят от величины затухания. Собственная частота  $\nu_j$  и диэлектрический вклад  $\Delta\epsilon_j$  фононов традиционно получены из спектров отражения.



**Рис. 2.** *a*) Экспериментальные (точки) и расчетные (линии) спектры отражения (верхняя панель) и пропускания (нижняя панель) монокристалла BeO в поляризации  $E \parallel c$ . 1 — расчет по четырехпараметрической модели дисперсии (1), 2 — расчет по трехпараметрической модели дисперсии (3), 3 — расчет по модели (1) с использованием параметров из работы [8] ( $d = 0.52$  mm), 4 — модельный спектр образца с учетом всех наблюдаемых полос поглощения, 5 — калибровочный расчетный спектр пропускания плоскопараллельного слоя. На участке спектра Tr-FIR крупные символы — величины отражения, рассчитанные из спектров пропускания в дальнем ИК-диапазоне; Tr-SBMM — рабочий частотный диапазон субмиллиметрового спектрометра. *b*) Экспериментальные (точки) и расчетные (линии) спектры отражения (верхняя панель) и пропускания (нижняя панель) монокристалла BeO в поляризации  $E \perp c$ . Толщины образцов в мм указаны для соответствующих спектров пропускания. Представлены также результаты расчета по параметрам из работы [8] ( $d = 0.52$  mm).

Линией 1 на этом рисунке показаны спектры отражения и пропускания, рассчитанные по модели (1). Спектры, рассчитанные по модели (3), показаны линией 2. При расчете этих спектров использованы параметры только однофононного вклада. Линией 3 показан спектр пропускания, определенный по параметрам из работы [8], отличающимся большей величиной  $\gamma_{TO}$ . В последнем случае наблюдается большее поглощение, чем это следует из наших экспериментальных данных. При этом граница прозрачности образца сдвинута в область низких частот на  $100\text{--}150\text{ cm}^{-1}$  и, как следствие, дополнительные слабые полосы поглощения недоступны для анализа.

Типичный подход при анализе спектров высших порядков по данным ИК-спектроскопии заключается в определении температурной зависимости коэффициента поглощения  $\alpha(T)$  [23,24]. При температурах выше  $\sim 200$  К становится заметным вклад в поглощение в THz-диапазоне от поперечных оптических фононов в силу значительного уширения их контуров. Удобнее анализировать спектры диэлектрических потерь  $\epsilon''(\nu)$ , поскольку их можно разложить на контуры и выделить вклад однофононных процессов. Разделение вкладов однофононного поглощения и дополнительных полос выполнено по аддитивной трехпараметрической модели дисперсии. Параметры TO-фононов в (3) подобраны так,



**Рис. 3.** Экспериментальные спектры КРС (точки) и спектры  $\epsilon''(\nu)$  (линии), рассчитанные на основе ИК-спектров отражения для фононов симметрии  $A_1(\text{TO})$  и  $E_1(\text{TO})$ .

что величины констант затухания  $\gamma_j$  и диэлектрических вкладов  $\Delta\epsilon_j$  соответствуют рассчитанным по соотношениям (1) и (2).

Аддитивность диэлектрических вкладов различных дипольных возбуждений, заложенная в трехпараметрической модели, дает возможность выделять в СБММ–THz-диапазоне малые потери, дополнительные к фоновым, ответственные за формирование низкочастотной диэлектрической проницаемости [25,26].

**Таблица 3.** Параметры дисперсионного моделирования СБММ–ИК-спектров отражения и пропускания монокристалла BeO для поляризации  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$  ( $\epsilon_{\text{IR}\infty} = 2.94$ , LFB — low frequency bands,  $\sum$  — суммарные многофононные процессы)

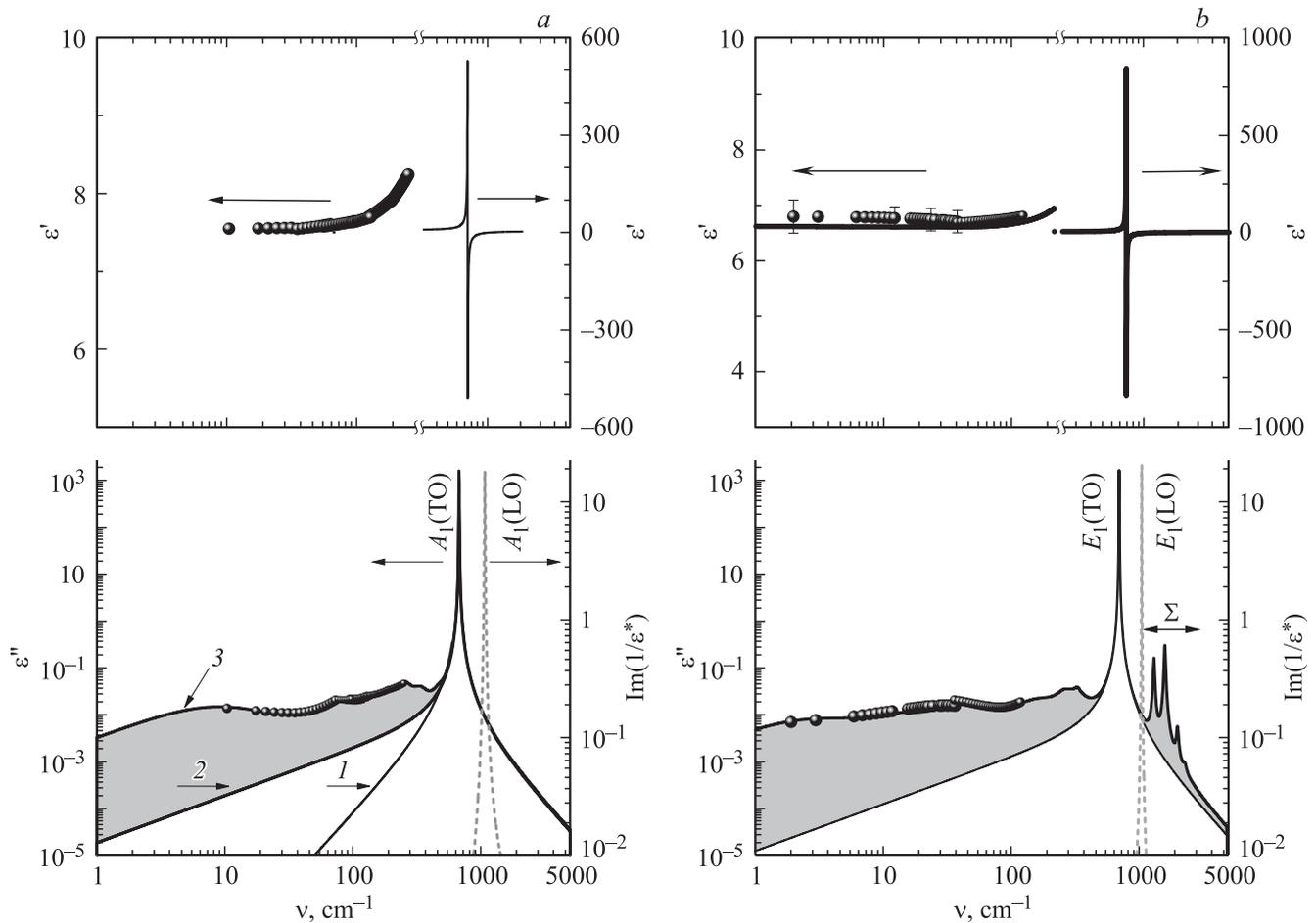
Полоса	$\nu, \text{cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon$	$\gamma, \text{cm}^{-1}$	$f, \text{cm}^{-2}$
$E_1(\text{TO})$	723	3.7	1.6	$1.9 \cdot 10^6$
$E_1(\text{LO})$	1097		12	
LFB	342	$8 \cdot 10^{-4}$	34	
LFB	9	0.01	30	
LFB	45	0.017	65	
LFB	174	0.01	155	
LFB	268	0.017	67	
LFB	326	0.01	200	
$\sum$	1350	$4 \cdot 10^{-3}$	35	
$\sum$	1645	$7 \cdot 10^{-3}$	40	
$\sum$	2060	$2 \cdot 10^{-4}$	85	
$\sum$	2360	$2 \cdot 10^{-5}$	145	

**Таблица 4.** Параметры дисперсионного моделирования СБММ–ИК-спектров отражения и пропускания монокристалла BeO для поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  ( $\epsilon_{\text{IR}\infty} = 2.99$ )

Полоса	$\nu, \text{cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon$	$\gamma, \text{cm}^{-1}$	$f, \text{cm}^{-2}$
$A_1(\text{TO})$	678	4.57	3.6	$2.1 \cdot 10^6$
$A_1(\text{LO})$	1078		9.1	
LFB	342	0.005	99	
LFB	18	0.02	45	
LFB	80	0.008	65	
LFB	166	0.005	94	
LFB	250	0.018	140	
LFB	260	0.001	36	
LFB	470	0.0016	100	

Учет дополнительного поглощения позволил адекватно смоделировать экспериментальные спектры отражения и пропускания исследованных образцов монокристалла BeO в СБММ–ИК-диапазоне (линия 4 на рис. 2, a). Линия 5 — калибровочный расчетный спектр пропускания, учитывающий интерференцию в плоскопараллельном образце. Совпадение расчетного и экспериментального спектров является критерием точности определения суммарного диэлектрического вклада  $\sum \Delta\epsilon_j$  всех электродипольных механизмов поглощения.

На рис. 2, b точками показаны экспериментальные спектры пропускания в поляризации  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$  образцов раз-



**Рис. 4.** *a*) Спектры диэлектрического отклика  $\epsilon'(v)$ ,  $\epsilon''(v)$  и  $\text{Im}(1/\epsilon^*(v))$  монокристалла BeO в СБММ- и ИК-диапазонах,  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ . *b*) Спектры диэлектрического отклика  $\epsilon'(v)$ ,  $\epsilon''(v)$  и  $\text{Im}(1/\epsilon^*(v))$  монокристалла BeO в СБММ- и ИК-диапазонах,  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ .

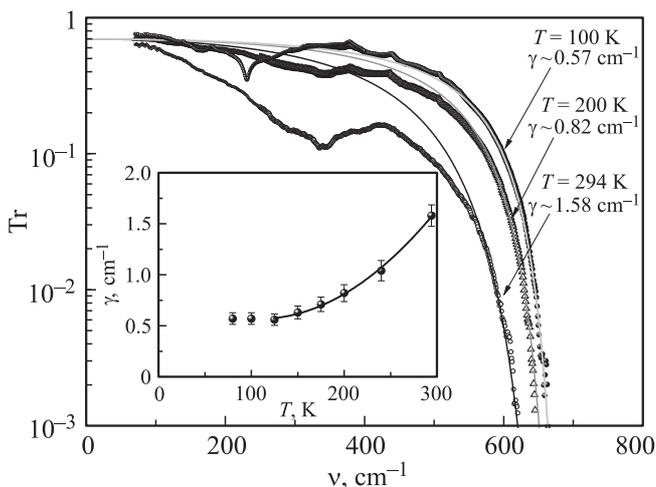
ной толщины. Все спектры хорошо моделируются одним и тем же набором дисперсионных параметров. Это также указывает на малую погрешность в определении параметров полос поглощения. Параметры дисперсионного моделирования, описывающие все зарегистрированные полосы в спектрах оксида бериллия в обеих поляризациях, приведены в табл. 3 и 4.

Сопоставление расчетных данных ИК-моделирования контуров ТО-мод с экспериментальными данными КРС-спектроскопии показано на рис. 3, где представлены спектры КРС на поперечных оптических фононах симметрии  $A_1(\text{TO})$  и  $E_1(\text{TO})$  (точки) и расчетные спектры мнимой части диэлектрической проницаемости  $\epsilon''(v)$  (линии), полученные из ИК-спектров отражения. Модельные контуры фоновых резонансов совпадают с определенными в КРС-экспериментах. Это дает основание утверждать, что резонансы ТО-фононов (табл. 2) существенно уже и соответственно вносят меньший вклад в ТГц-поглощение, чем предполагалось ранее.

Спектры диэлектрического отклика  $\epsilon'(v)$  и  $\epsilon''(v)$  монокристалла BeO в поляризациях  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  и  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ , рассчитанные по параметрам, приведенным в табл. 3

и 4, представлены на рис. 4, *a* и *b*. Собственные частоты оптических ТО-фононов соответствуют максимумам на зависимостях  $\epsilon''(v)$  и помечены как  $A_1(\text{TO})$  и  $E_1(\text{TO})$  для соответствующих поляризаций. Частоты продольных оптических  $A_1(\text{LO})$  и  $E_1(\text{LO})$  фононов близки к максимумам функции  $\text{Im}(1/\epsilon^*)$ , изображенной штриховой линией, значения которой отложены на правой оси.

В расчетных спектрах  $\epsilon''(v)$  контуры дополнительного поглощения в ТГц-диапазоне выделены закрашенной областью. Модельный фоновый вклад в диэлектрические потери показан здесь, как и на рис. 2, линией 1 (четырёхпараметрическая модель) и линией 2 (трехпараметрическая модель). Расхождения низкочастотных экстраполяций контура ТО-фонона определены характером модели (1), в которой его вид зависит от соотношения частот  $\nu_j$  и констант затухания  $\gamma_j$  как поперечной, так и продольной мод. Трехпараметрическая модель, учитывающая параметры только ТО-фононов, по своей сути позволяет проводить такую экстраполяцию. Разница в величинах потерь, определенных по формулам (1) и (3), имеет принципиальный характер, поскольку расчетные однофононные потери рассматриваются как минимально



**Рис. 5.** Температурная эволюция экспериментальных спектров пропускания монокристалла BeO в THz-диапазоне (точки) и модельных спектров оптического фонона  $E_1(\text{TO})$  (линии). На вставке приведена температурная зависимость константы затухания фонона  $E_1(\text{TO})$ .

достижимый уровень [27,28]. Линия 3 для  $\epsilon''(\nu)$  на рис. 4, *a* показывает полные диэлектрические потери, учитывающие и фоновый вклад, и дополнительное поглощение в СБММ-области. Крупными точками, так же как на рис. 2, обозначены калибровочные значения  $\epsilon'(\nu)$  и  $\epsilon''(\nu)$ , полученные по формулам Френеля непосредственно из экспериментальных спектров пропускания.

Из рисунков видно, что в высокочастотной области спектра (выше частоты LO-фонона) наблюдаются полосы суммарного многофононного поглощения, обозначенные на рис. 4, *b* знаком  $\Sigma$ , а в области ниже частоты TO-фонона доминирует диффузная полоса дополнительных потерь с размытой структурой. В табл. 3 и 4 модельные составляющие контуры этой полосы обозначены как LFB (low frequency band). Диэлектрические вклады  $\Delta\epsilon_j$  ее модельных контуров существенно меньше вкладов  $A_1(\text{TO})$ - и  $E_1(\text{TO})$ -фононов. Поэтому можно предположить, что поглощение в этом частотном диапазоне обусловлено разностными многофононными процессами [23,24,29].

Для подтверждения этого необходимо проследить зависимость от температуры параметров модельных контуров диффузной полосы. Поскольку заселенность акустической ветви на границе зоны Бриллюэна и, следовательно, интенсивность разностных переходов между ветвями зависят от температуры, осцилляторы с уменьшающимися при охлаждении диэлектрическими вкладами  $\Delta\epsilon_j$  укажут на полосы, отвечающие этим переходам [29,30].

На рис. 5 точками показана температурная эволюция экспериментальных спектров пропускания BeO. Модельные спектры пропускания, показанные сплошными линиями, рассчитаны для однофононного вклада в приближении неизменности  $\Delta\epsilon_j$  и  $\nu_j$  поперечной оптиче-

ской моды. Строго говоря, от температуры зависят и действительная, и мнимая части собственной энергии фононов [31–34]. Однако определяющее влияние на форму контура TO-резонанса и уровень однофононных диэлектрических потерь в THz-области оказывает температурная зависимость мнимой части, по сути константы затухания  $\gamma_j$ . В результате по сдвигу границы прозрачности BeO в область высоких частот при его охлаждении получена температурная зависимость константы затухания  $\gamma_j(T)$  (вставка на рис. 5). Характер этой зависимости коррелирует с результатами [7], полученными по данным КРС-спектроскопии.

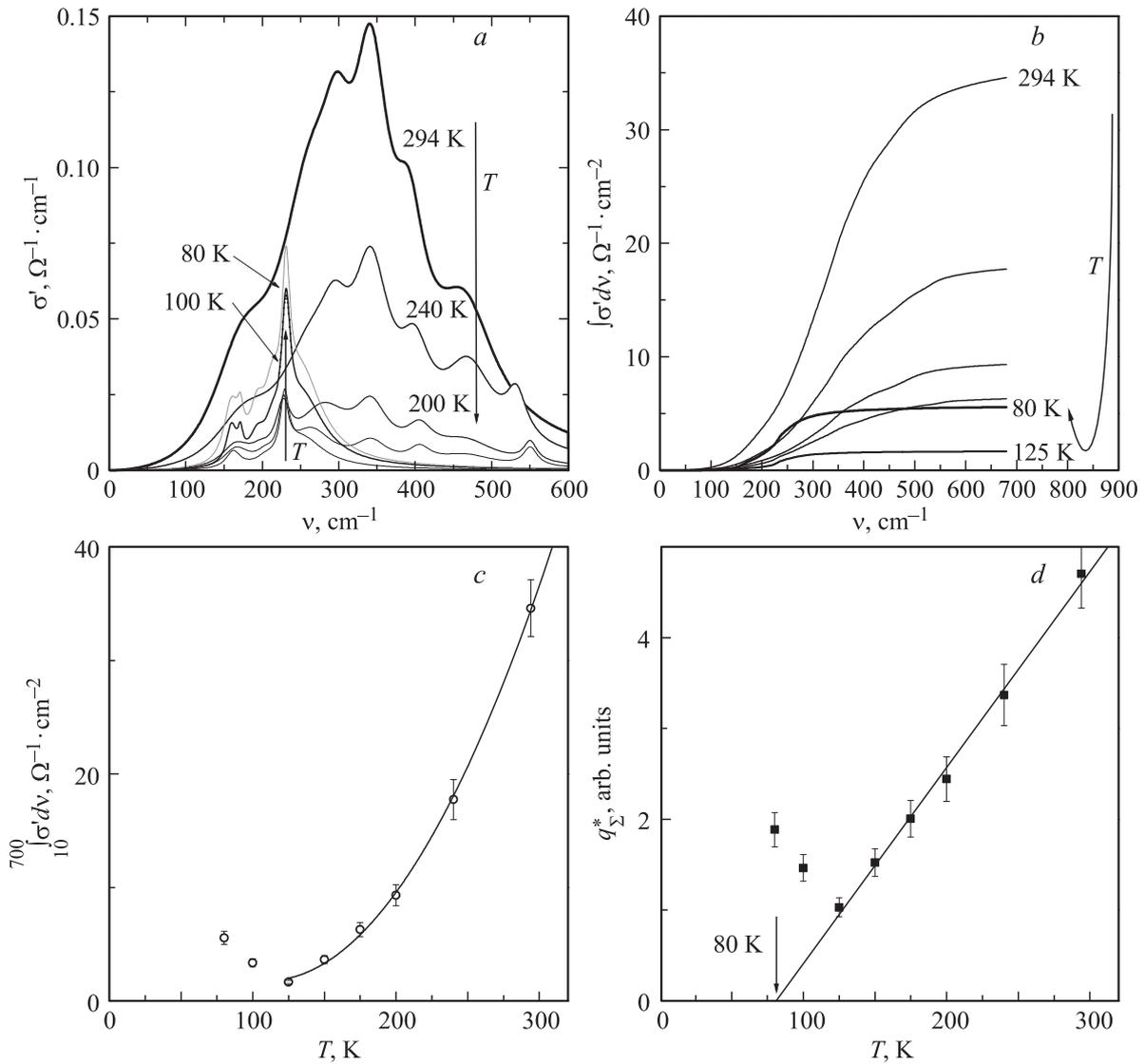
По параметрам модельных осцилляторов (табл. 3 и 4) для диффузной полосы дополнительных потерь рассчитаны спектры действительной части динамической проводимости  $\sigma'(\nu) = \frac{1}{2} \epsilon''(\nu) \nu$  для разных температур (рис. 6, *a*). Чтобы не загромождать рис. 6, значения температур на частях *a* и *b* указаны не для всех спектров. Наблюдается уменьшение общей интенсивности полосы с понижением температуры. В диапазоне частот выше  $300 \text{ cm}^{-1}$  при температурах ниже 120 К ее вклад становится исчезающе малым. В низкочастотной области начиная с температур  $\sim 170 \text{ K}$ , появляются резонансы, интенсивности которых увеличиваются при дальнейшем охлаждении. Выяснение природы этих резонансов требует дополнительных исследований и выходит за рамки данной работы.

Площадь под спектром  $\sigma'(\nu)$  пропорциональна квадрату эффективного заряда  $q_n^*$  полосы, определяемого интегралом

$$\int_{10}^{700} \sigma' d\nu = \frac{2}{\pi} \sum_n \frac{(q_n^*)^2}{M_{\alpha\beta}}, \quad (7)$$

где  $M_{\alpha\beta}$  — приведенная масса ионов  $\alpha$  и  $\beta$ , а пределы интегрирования определены областью дисперсии THz-полосы. Можно проследить температурную зависимость интегралов (7). Из рис. 6, *b* видно, что выше  $600 \text{ cm}^{-1}$  кривые выходят на насыщение. Для этой частоты построена температурная зависимость интегралов, показанная на рис. 6, *c*. Полагая  $M_{\alpha\beta}$  одинаковой для оптической и акустической ветвей, можно также построить температурную зависимость величины, пропорциональной суммарному эффективному заряду THz-полосы (рис. 6, *d*).

В работе [23] для щелочно-галоидных кристаллов было показано, что двухфононные разностные переходы между фононными ветвями в СБММ-области приводят к линейной температурной зависимости коэффициента поглощения. Для монокристалла BeO в диапазоне 120–300 К нами получена линейная зависимость от температуры эффективного заряда полосы. Терагерцевая полоса смоделирована набором осцилляторов с частотами порядка  $300\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ . Энергии этих переходов составляют 40–50 meV, что соответствует разности между энергиями поперечных акустических и оптических фононов в точке  $M$  зоны Бриллюэна [10].



**Рис. 6.** Температурная эволюция модельных спектров проводимости THz-полосы (a), частотные зависимости интегралов спектров проводимости (b), температурные зависимости площади под спектром проводимости THz-полосы (c) и „эффективного“ заряда  $q_{\Sigma}^*$  THz-полосы (d).

Нетипичным является рост эффективного заряда при охлаждении ниже 120 K. Источником роста являются пики на низкочастотном краю THz-области с энергиями  $\sim 10\text{--}12\text{ meV}$ , имеющие резонансный вид. Экстраполяция  $q_n^* \rightarrow 0$  высокотемпературного участка зависимости на рис. 6, d показывает, что вклад высокочастотных THz-процессов исчезает при температуре  $\sim 80\text{ K}$ . Таким образом, проведенный анализ диффузной полосы дополнительного поглощения в THz-области показывает, что она обусловлена преимущественно многофононными разностными переходами между акустическими и оптическими ветвями.

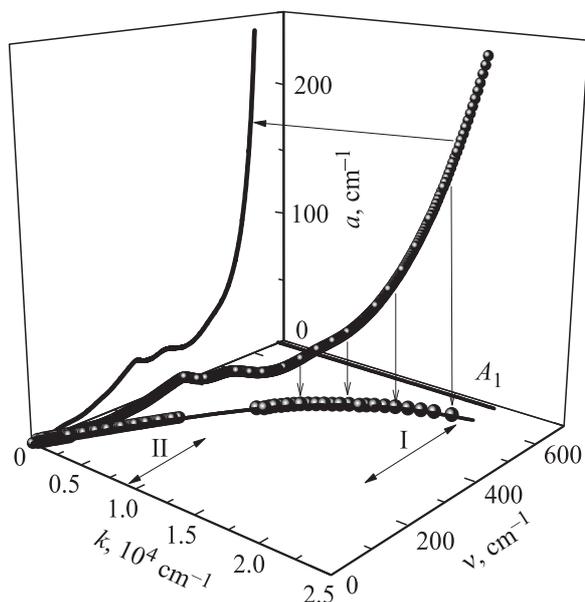
На рис. 7 и 8 представлены результаты исследования поглощения THz-излучения в монокристалле BeO, полученные методами СБММ–ИК-спектроскопии и нелинейной оптики.

На рис. 7 представлен спектр коэффициента поглощения  $\alpha(\nu) = 4\pi\nu\kappa(\nu)$  на поляритах нижней дисперсионной ветви, частоты которой соответствуют THz-области ( $\kappa(\nu)$  — мнимая часть комплексного показателя преломления, коэффициент экстинкции). На этом же рисунке в плоскости  $(k, \nu)$  приведена дисперсия поляритонов, полученная из частотно-угловых спектров КРС (точки в области I) и по результатам определения показателя преломления методом СБММ–ИК-спектроскопии (точки в области II). Дисперсия поляритонов  $A(z)$ , рассчитанная по формуле (6) (сплошная линия в плоскости  $k-\nu$ ), находится в хорошем согласии с экспериментальными результатами КРС- и СБММ–ИК-спектроскопии, погрешности которых не превышают размеров экспериментальных точек. Подгоночные параметры в (5) для коэффициента преломления обыкновенного  $n_o$  и

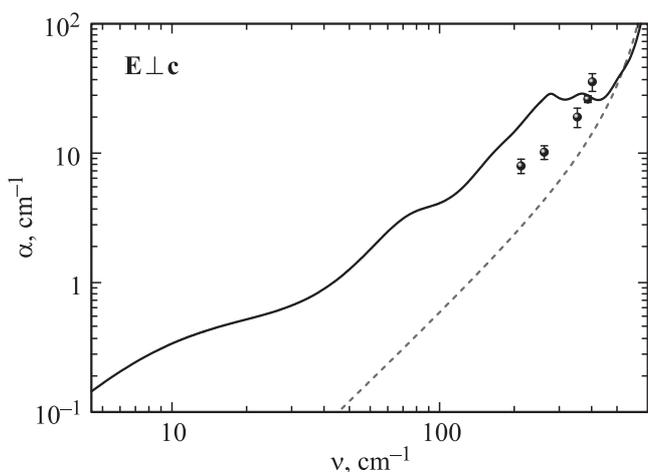
**Таблица 5.** Подгоночные параметры в формуле (5) для описания частотной зависимости показателя преломления монокристалла BeO

Показатель преломления	$\nu_{LO}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{TO}, \text{cm}^{-1}$	$\epsilon_{\infty}$	$A, \text{cm}^2$	$B, \text{cm}^4$	$C, \text{cm}^6$	$E, \text{cm}^{-2}$
$n_o$	1097	723	2.9166	$1.6278 \cdot 10^{-10}$	$-5.621 \cdot 10^{-20}$	$6.15121 \cdot 10^{-29}$	$1.98527 \cdot 10^6$
$n_e$	1078	678	2.97456	$1.1769 \cdot 10^{-10}$	$1.03342 \cdot 10^{-19}$	$-8.6085 \cdot 10^{-29}$	$2.08933 \cdot 10^6$

необыкновенного  $n_e$  лучей приведены в табл. 5. Коэффициенты  $A, B$  и  $C$  дают исчезающе малую поправку в дисперсию  $n(\nu)$  в THz-области. В то же время их вклад



**Рис. 7.** Поглощение поляритонов нижней дисперсионной ветви монокристалла BeO.  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ .



**Рис. 8.** Спектры коэффициента поглощения  $\alpha(\nu)$  монокристалла BeO в поляризации  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ . Данные по пространственному затуханию поляритонов (точки) сопоставлены с результатами, полученными методами СБММ–ИК-спектроскопии (сплошная линия) и расчетом в однофононном приближении (штриховая линия).

на частотах возбуждающего света  $\sim 0.5 \mu\text{m}$  оказывает существенное влияние на точность определения значений волновых векторов в экспериментах по малоугловому рассеянию света [14,21].

На рис. 8 сопоставлены данные по поглощению, полученные методами СБММ–ИК-спектроскопии (сплошная линия) и КАРС (точки). На рисунке приведен также спектр коэффициента поглощения, рассчитанный в рамках модели (3), учитывающей только однофононный вклад (штриховая линия). Видно, что уровень этого поглощения занижен по сравнению с данными обоих методов.

## 5. Заключение

Впервые методами СБММ–ИК-спектроскопии и нелинейной оптики исследованы электродинамические характеристики монокристаллического оксида бериллия в области дисперсии нижней поляритонной ветви. Получены и проанализированы данные о поглощении на частотах ниже фундаментальных фононных резонансов, откалиброванные прямыми измерениями в СБММ-области. Экспериментально установлено наличие в THz-диапазоне диффузной полосы диэлектрических потерь, превышающих на один-два порядка фононный вклад. Определено, что диэлектрические потери в THz-области формируются преимущественно разностными многофононными процессами. Обнаружено, что в области температур ниже 120 К рост эффективного заряда обусловлен низкочастотными резонансными линиями. В рамках дисперсионных моделей определены параметры дипольных возбуждений, формирующих низкочастотную диэлектрическую проницаемость, включая разностные и суммарные процессы поглощения. Методами КРС- и СБММ–ИК-спектроскопии установлено существенное различие констант затухания поперечных  $\nu_{TO}$  и продольных  $\nu_{LO}$  оптических фононов. Определена величина анизотропии диэлектрической проницаемости в СБММ-области: разница в  $\epsilon'(\nu)$  в поляризациях  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  и  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$  составила 10%. Показана адекватность примененного метода КАРС для определения коэффициента поглощения по пространственному затуханию поляритонов нижней дисперсионной ветви. Величины поглощения на поляритонах, измеренные этим методом, соответствуют данным ИК-спектроскопии.

## Список литературы

- [1] G.A. Slack, S.B. Austerman. *J. Appl. Phys.* **42**, 4713 (1971).
- [2] C.Y. Chen, Y.I. Chen, S. Wollins, E. Burstein. *Bull. Am. Phys. Soc.* **23**, 279 (1978).
- [3] Н.И. Липатов, А.А. Мохнатюк, Ю.Н. Поливанов, Р.Ш. Са-яхов. *ФТТ* **29**, 1571 (1987).
- [4] С.Н. Орлов, Ю.Н. Поливанов. *ЖЭТФ* **104**, 4143 (1983).
- [5] C.A. Arguello, D.L. Rousseau, S.P.S. Porto. *Phys. Rev.* **181**, 1351 (1969).
- [6] G.A. Kourouklis, A.K. Sood, H.D. Hochheimer, A. Jayaraman. *Phys. Rev. B* **31**, 8332 (1985).
- [7] G. Morrel, W. Perez, E. Ching-Prado, R.S. Katiyar. *Phys. Rev. B* **53**, 5388 (1996).
- [8] E. Loh. *Phys. Rev.* **166**, 673 (1968).
- [9] R.M. Brugger, K.A. Strong, J. M. Carpenter. *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 249 (1967).
- [10] A. Bosak, K. Schmalzl, M. Krisch, W. van Beek, V. Kolobanov. *Phys. Rev. B* **77**, 224 303 (2008).
- [11] S. Duman, A. Sütülü, S. Bağci, H.M. Tütüncü, G.P. Srivastava. *J. Appl. Phys.*, **105**, 033 719 (2009).
- [12] *Terahertz optoelectronics* / Ed. K. Sakai. Ser. Top. Appl. Phys. Springer (2005). V. 97.
- [13] G. Kozlov, A. Volkov. In: *Millimeter and submillimeter wave spectroscopy of solids*. Ser. Top. Appl. Phys. Springer (1998). V. 74. P. 51.
- [14] Ю.Н. Поливанов. *УФН* **126**, 185 (1978).
- [15] С.Н. Орлов, Ю.Н. Поливанов. *Квантовая электроника* **25**, 899 (1998).
- [16] М. Борн, Э. Вольф. *Основы оптики*. Наука, М.: (1973). 720 с.
- [17] R.H. Lyddane, R.G. Sachs, E. Teller. *Phys. Rev.* **59**, 673 (1941).
- [18] T. Kurosawa. *J. Phys. Soc. Jpn.* **16**, 1298 (1961).
- [19] F. Gervais, B. Piriou. *J. Phys. C* **7**, 2374 (1974).
- [20] J.L. Servoin, F. Gervais, A.M. Quittet, Y. Luspin. *Phys. Rev. B* **21**, 2038 (1980).
- [21] N. Piccioli, R. Le Toullec, M. Mejatty, M. Balkanski. *Appl. Opt.* **16**, 1236 (1977).
- [22] H.W. Newkirk, D.K. Smith, J.S. Kahn. *Am. Miner.* **51**, 141 (1966).
- [23] R. Stolen, K. Dransfeld. *Phys. Rev. A* **139**, 1295 (1965).
- [24] M. Sparks, D.F. King, D.L. Mills. *Phys. Rev. B* **26**, 6987 (1982).
- [25] J. Petzelt, S. Kamba. *Mater. Chem. Phys.* **79**, 175 (2003).
- [26] J. Petzelt, E. Buixaderas, G. Komandin, A.V. Pronin, M. Valant, D. Suvorov. *Mater. Sci. Eng. B* **57**, 40 (1998).
- [27] R. Zurmühlen, J. Petzelt, S. Kamba, V.V. Voitsekhovskii, E. Colla, N. Setter. *J. Appl. Phys.* **77**, 5341 (1995).
- [28] A. Sawada, T. Kuwabara. *Ferroelectrics* **95**, 205 (1989).
- [29] Г.А. Командин, О.Е. Породинков, И.Е. Спектор, А.А. Волков. *ФТТ* **51**, 1928 (2009).
- [30] С.В. Чучупал, Г.А. Командин, Е.С. Жукова, О.Е. Породинков, И.Е. Спектор, А.И. Грибенюков. *ФТТ* **57**, 1467 (2015).
- [31] F. Gervais. In: *Infrared and Millimeter Waves*. V. 8: *Electromagnetic waves in matter* / Ed. K.J. Button. Academic, N.Y. (1983). P. 7. P. 279.
- [32] R.A. Cowley. *Adv. Phys.* **12**, 421 (1963).
- [33] A.A. Maradudin, A.E. Fein. *Phys. Rev.* **128**, 2589 (1962).
- [34] Р.Ф. Валлис, И.П. Ипатова, А.А. Марадудин. *ФТТ* **8**, 1064 (1966).