

Многофононное поглощение в монокристалле MgO в терагерцевом диапазоне

© Г.А. Командин, О.Е. Породинков, И.Е. Спектор, А.А. Волков

Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
Москва, Россия

E-mail: oporodinkov@ran.gpi.ru

(Поступила в Редакцию 21 января 2009 г.)

Измерены спектры отражения и пропускания монокристалла MgO на частотах $10\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ в температурном интервале $10\text{--}300\text{ К}$ методами субмиллиметровой и инфракрасной Фурье-спектроскопии. В области частот ниже частоты поперечного оптического фонона исследована температурная эволюция ангармонического поглощения. Определены параметры дисперсионной модели, адекватно описывающей процессы решеточного поглощения терагерцевого излучения в монокристаллическом оксиде магния.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 06-02-16199-а).

PACS: 63.20.Ry, 78.30.-j

1. Введение

В последние годы в мире активно разрабатываются планарные микрополосковые электронно-перестраиваемые элементы для СВЧ-терагерцевой техники на основе нанокристаллических сегнетоэлектрических пленок [1–6]. Наиболее перспективным материалом, широко используемым в качестве подложки, является монокристаллический оксид магния MgO.

В предыдущей нашей работе [7] было выявлено сильное влияние спектра поглощения в подложке на расчетные диэлектрические спектры осажденной на нее пленки и показана необходимость учета диэлектрических потерь в подложке на частотах, меньших частот собственных резонансов кристаллической решетки, при моделировании процессов отражения и поглощения электромагнитного излучения. Исследования в этой работе проводились при комнатной температуре. Поглощение же в MgO существенно зависит от температуры [8,9], поэтому при расчете спектра пленки для разных температур нельзя считать неизменными параметры дисперсионных моделей, определяющих диэлектрические свойства подложки, и нужно исследовать их температурную эволюцию.

В настоящей работе поставлена задача выявить особенности спектров и получить частотно-температурную панораму диэлектрического отклика монокристалла MgO в интервале температур $10\text{--}300\text{ К}$, найти закономерности температурного изменения параметров дисперсионных моделей и выяснить физическую природу поглощения терагерцевого излучения кристаллической решеткой MgO.

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

Фононный спектр кристаллической решетки MgO состоит из трех акустических и трех оптических ветвей.

Оптические фононы, не активные в спектрах комбинационного рассеяния света, активны в спектрах инфракрасного (ИК) поглощения. По данным ИК-спектроскопии [10] двукратно вырожденная поперечная оптическая мода (ТО-фонон) имеет частоту около 400 см^{-1} , а продольная мода (ЛО-фонон) — 720 см^{-1} . Поэтому подробные исследования проводились в области частот, меньших частоты ТО-фонона, а также захватывали частоты до 1000 см^{-1} .

Пропускание в диапазоне $30\text{--}400\text{ см}^{-1}$ и отражение в диапазоне $30\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ регистрировались на инфракрасном Фурье-спектрометре „Bruker IFS-113v“. В диапазоне частот $10\text{--}35\text{ см}^{-1}$, где чувствительность ИК-спектрометра резко падает, спектры пропускания измерялись на ЛОВ-спектрометре „Эпсилон“ (ЛОВ-лампа обратной волны) [11]. Для спектральных измерений был изготовлен образец — плоскопараллельная пластинка MgO толщиной 0.5 мм (скол по плоскости [001]). Предварительные эксперименты [7] показали, что такая толщина дает хорошее разрешение интерференционной картины, образующейся в результате многократных отражений проходящего или отраженного излучения от плоскопараллельных граней пластинки, и достаточную чувствительность к температурным изменениям спектра. Хорошее разрешение интерференции позволяет фиксировать изменение периода интерференционной картины на низких частотах, непосредственно определяемое изменением диэлектрического вклада исследуемых дипольных возбуждений. Спектр, содержащий интерференционную картину, позволяет рассчитать помимо амплитудных параметров также и фазовые параметры волны, прошедшей через образец либо отраженной от него. В результате получаем полный набор данных для расчета комплексной диэлектрической функции без привлечения интегральных соотношений Крамерса–Кронига.

Для адекватного понимания физической природы и моделирования процесса поглощения низкочастотного

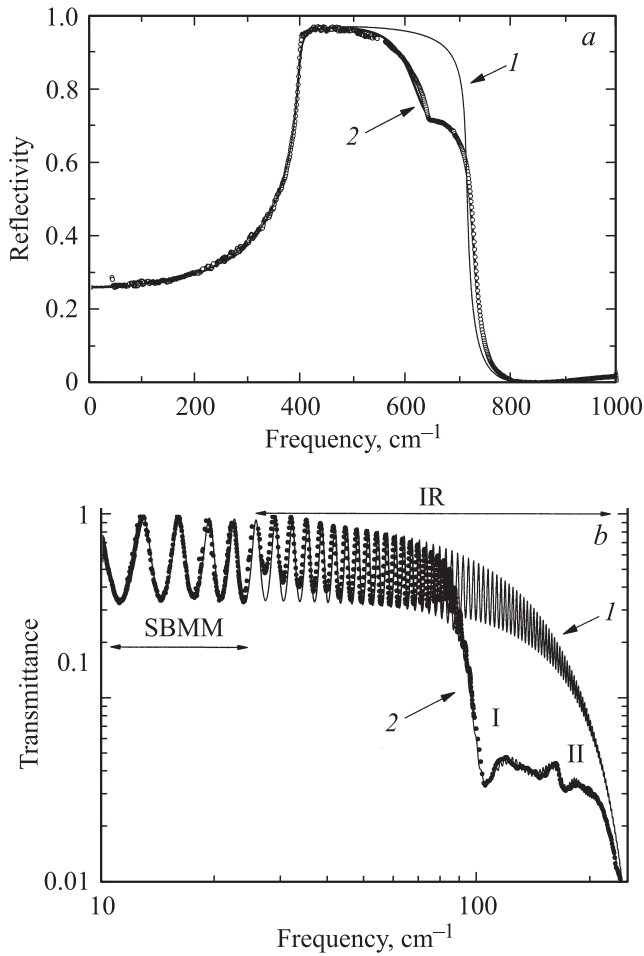


Рис. 1. Спектры отражения (а) и пропускания (б) монокристалла MgO. Точки — экспериментальные данные, сплошная линия — расчет по дисперсионным моделям.

терагерцевого излучения в подложке MgO необходимо одновременное рассмотрение взаимосвязанного с ним процесса отражения излучения в высокочастотной области спектра. Поэтому для исследуемого образца были измерены базовые спектры отражения во всем диапазоне используемых частот и спектры пропускания на частотах, меньших частот собственных резонансов кристаллической решетки, аналогичные спектрам, приведенным в работе [7].

Измеренный спектр отражения (рис. 1, а) пластинки ионного диэлектрика MgO с ИК-активными модами можно смоделировать в первом приближении аддитивной трехпараметрической моделью осциллятора Лоренца с собственной частотой ν_i и затуханием γ_i

$$\epsilon(\nu) = \epsilon_\infty + \sum_{i=1}^n \frac{\Delta\epsilon_i \nu_i^2}{\nu_i^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_i}, \quad (1)$$

где $\Delta\epsilon_i$ — диэлектрический вклад i -й моды, ϵ_∞ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость. Параметры для описания спектра отражения MgO по такой модели хорошо известны [10]. По нашим расчетам

ТО-фонон при комнатной температуре имеет частоту $\nu_i = 396 \text{ cm}^{-1}$ и затухание $\gamma_i = 6.2 \text{ cm}^{-1}$. Эти величины совпадают с литературными данными. Как отмечалось, для монокристалла MgO активными в ИК-спектре будут дважды вырожденный ТО-фонон и один LO-фонон. На рис. 1, а (линия 1) показан спектр отражения, рассчитанный по трехпараметрической модели дисперсии (1). Для описания „ступеньки“ в области $550\text{--}700 \text{ cm}^{-1}$ традиционно используется второй осциллятор [10]. Однако спектральная линия в этом диапазоне асимметрична и простой моделью Лоренца не описывается. Решить задачу описания спектра, содержащего асимметричную полосу, оставаясь в рамках сравнительно простых моделей дисперсии, можно, введя взаимодействие указанных осцилляторов [12]

$$\epsilon_i(\nu) = \frac{s_1(\nu_2^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_2) + s_2(\nu_1^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_1) - 2\sqrt{s_1 s_2}(\alpha + i\nu\delta)}{(\nu_1^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_1)(\nu_2^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_2) - (\alpha + i\nu\delta)^2}, \quad (2)$$

где s_1 и s_2 — сила осцилляторов 1 и 2: $s_i = \Delta\epsilon_i \nu_i^2$, α и δ — действительная и мнимая константы связи.

Методика моделирования этими формулами электродинамического отклика однослойной среды описана нами в [13]. Путем минимизации среднеквадратичного отклонения расчетного спектра от экспериментального находятся параметры дисперсионных моделей, наилучшим образом передающие экспериментально наблюдаемую частотную панораму электродинамического отклика образца.

Спектр отражения, рассчитанный с использованием лоренциана для ТО-моды и двух связанных осцилляторов для суммарного двухфононного поглощения, показан на рис. 1, а (линия 2). Получив диэлектрический вклад ИК-моды, можно рассчитать частоту продольной оптической моды по факторизованной четырехпараметрической модели дисперсии [14,15]

$$\epsilon(\nu) = \epsilon' + i\epsilon'' = \epsilon_\infty \prod_j \frac{\nu_{jLO}^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_{jLO}}{\nu_{jTO}^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_{jTO}}, \quad (3)$$

где ν_{jLO} и ν_{jTO} — частоты продольной LO-и поперечной TO-моды соответственно, а γ_{jLO} и γ_{jTO} — затухание.

Частота продольной моды рассчитывалась из равенства диэлектрических вкладов, полученных в модели Лоренца и четырехпараметрической модели,

$$\Delta\epsilon_i = \frac{\epsilon_\infty}{\nu_{iTO}^2} \frac{\prod_{j \neq i} (\nu_{jLO}^2 - \nu_{jTO}^2)}{\prod_{j \neq i} (\nu_{jTO}^2 - \nu_{iTO}^2)}. \quad (4)$$

Полученные значения частоты продольной моды и коэффициента затухания составили соответственно 720 и 13 cm^{-1} .

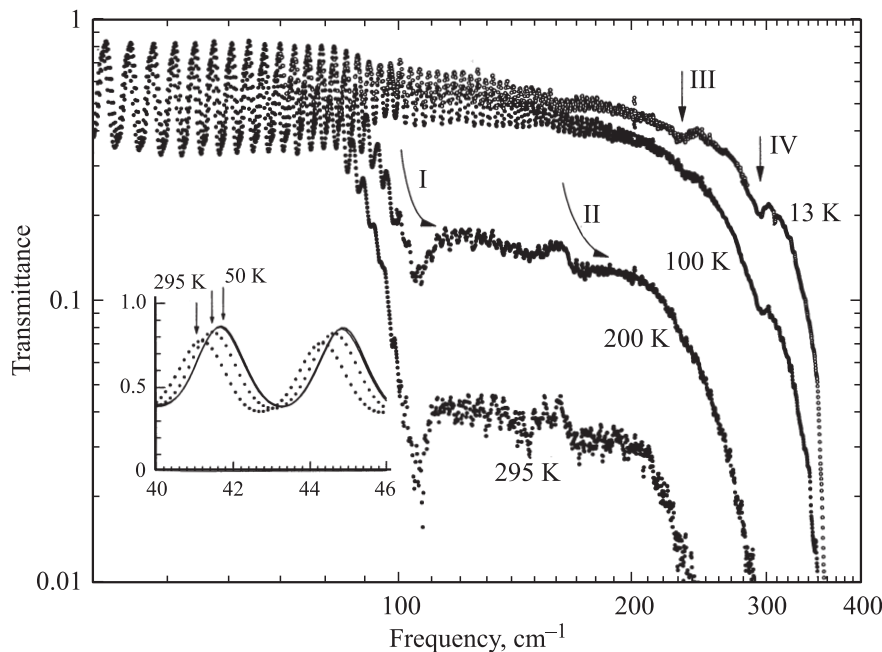


Рис. 2. Температурная эволюция спектров пропускания монокристалла MgO. На вставке подробно показано температурное изменение интерференционной картины.

Как было обнаружено ранее, спектр пропускания пластинки MgO в диапазоне $100\text{--}250\text{ cm}^{-1}$ имеет резкую аномалию (рис. 1, *b*), определяемую резонансными процессами поглощения излучения. Модельный спектр (рис. 1, *b*, линия 1), рассчитанный по параметрам, полученным при моделировании спектра отражения, далек от реальности, т. е. рассмотрения только спектра отражения недостаточно для правильного описания процесса взаимодействия излучения с кристаллической решеткой. Добавление в модель двух пар связанных осцилляторов D_{ij} позволило практически идеально описать экспериментальный спектр, содержащий полосы I и II (рис. 1, *b*, линия 2): i — номер полосы, j — номер связанного

Таблица 1. Параметры дисперсионного моделирования спектров отражения и пропускания монокристалла MgO

Осциллятор	$\Delta\epsilon$	ν , cm^{-1}	γ , cm^{-1}	Взаимодействие осцилляторов, мнимая часть, cm^{-2}
D_{11}	0.0216	100	21.15	-38.5
D_{12}	0.0408	147	64	
D_{21}	0.00221	170	16.1	-3.9
D_{22}	0.00548	193	39.15	
L_{III}	0.0004	235	15	
L_{IV}	0.0007	293	17	
TO	6.65	396	6.37	
S_1	0.055	566	102	
S_2	0.045	639	86	16.6

Примечание. Параметры полос L_{III} и L_{IV} получены для температуры 100 K, остальные — для температуры 295 K. $\epsilon_\infty = 2.95 \pm 0.05$.

осциллятора (2); т. е. D_{11} и D_{12} описывают полосу поглощения I, D_{21} и D_{22} — полосу поглощения II. Необходимость введения взаимодействия осцилляторов обусловлена, как и в случае спектра отражения, асимметрией полос поглощения. Параметры моделирования спектра при комнатной температуре приведены в табл. 1.

Для выяснения механизмов поглощения, влияния ангармонизма, конкуренции однофононных и многофононных процессов, а также для возможности использования результатов настоящей работы при пониженных температурах среды были измерены спектры поглощения в области аномалии в интервале температур от комнатной до 10 K (рис. 2). Анализ температурной эволюции спектров пропускания исследуемой пластинки показывает, что по мере понижения температуры край пропускания сдвигается в область высоких частот. Этот участок спектра с достаточной чувствительностью определяет положение и затухание поперечного оптического фона. На пологом участке спектра имеются четыре полосы поглощения. Полосы I и II имеют выраженную зависимость интенсивностей от температуры. Полосы III и IV оказываются заметными только при охлаждении, когда сужается ТО-резонанс и поглощение становится настолько малым, что проявляются эти слабые линии. Понижение температуры образца приводит к увеличению пропускания в области этих дополнительных полос. Для учета поглощения в этих полосах при пониженных температурах в расчетную модель введены осцилляторы L_{III} и L_{IV} (табл. 1).

Описание многофононных процессов поглощения моделью связанных осцилляторов позволило определить их вклад при любой температуре в интервале 90–300 K.

Таблица 2. Температурные зависимости модельных параметров монокристалла MgO (температура измеряется в К)

Параметр	Зависимость от температуры T
$\Delta\epsilon_{11}$	$-0.009 + 1.04 \cdot 10^{-4}T$
$\Delta\epsilon_{12}$	$-0.0216 + 2.09 \cdot 10^{-4}T$
$\Delta\epsilon_{21}$	$-7.32 \cdot 10^{-4} + 1.05 \cdot 10^{-5}T$
$\Delta\epsilon_{22}$	$-0.002 + 2.63 \cdot 10^{-5}T$
ν_{TO}	$410.8 - 0.05T$
γ_{TO}	$0.38 - 9.2 \cdot 10^{-6}T + 7.4 \cdot 10^{-5}T^2$

Монотонное и непрерывное изменение параметров моделирования по температуре дало возможность представить их изменение простыми линейными или квадратичными законами. В табл. 2 и на рис. 3,4 приведены эмпирические зависимости параметров моделирования от температуры, по которым с необходимой точностью можно рассчитать диэлектрические спектры подложки MgO в терагерцевом диапазоне частот в интервале температур 90–300 К. Для температур ниже 90 К поглощение в полосах I и II становится пренебрежимо малым по сравнению с резонансным однофононным и поглощением в полосах III и IV (рис. 2).

На вставке к рис. 2 в увеличенном масштабе показан участок интерференционной картины. Уменьшение температуры приводит к сдвигу и увеличению периода интерференции. Это эквивалентно уменьшению оптической толщины образца, а фактически связано с уменьшением диэлектрического вклада. Данный факт имеет принципиальное значение при анализе диэлектрического отклика тонких пленок, так как изменение периода интерференции можно ошибочно приписать изменениям спектра пленки.

Поглощение в кристаллах на частотах ниже частот собственных резонансов обсуждалось во многих работах [16–20]. Дополнительное к однофононному резонансу поглощение в монокристаллах традиционно представляется как проявление ангармонизма решетки. Чтобы определить характер доминирующих процессов, формирующих поглощение в низкочастотной области [16], сопоставим данные, полученные из ИК-измерений, с результатами изучения дисперсии фононных ветвей методом неупругого рассеяния нейтронов [21,22]. Рис. 5 и 6 показывают соответствие спектров мнимой части диэлектрической проницаемости $\epsilon''(\nu)$ дисперсии фононных ветвей в зоне Бриллюэна. Различие между этими рисунками заключается в направлении волнового вектора Λ (рис. 5) и Δ (рис. 6). Для малых волновых векторов вблизи центра зоны Бриллюэна Γ пик в спектре $\epsilon''(\nu)$ соответствует поперечному оптическому фонону, а ноль в спектре $\epsilon'(\nu)$ — продольному (рис. 5). Расстояние по частоте на границах зоны в точках L и X задает пороговую частоту поглощения ν_c при двухфононных разностных процессах [16]. Пороговые частоты ν_c в точках L и X

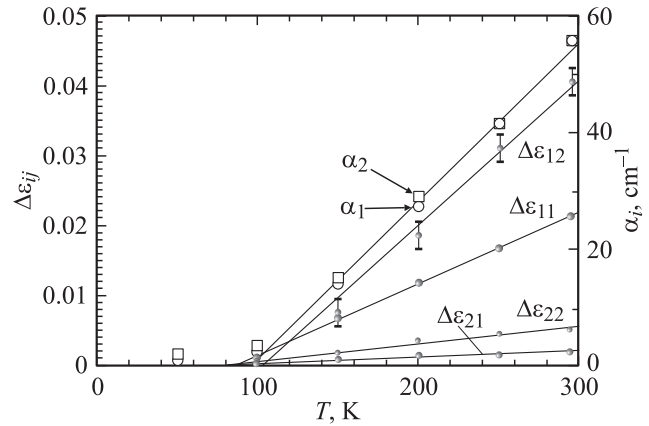


Рис. 3. Температурные зависимости параметров дисперсионного моделирования разностных двухфононных процессов поглощения. Точки — значения, рассчитанные по моделям дисперсии, линии — аппроксимация линейными законами.

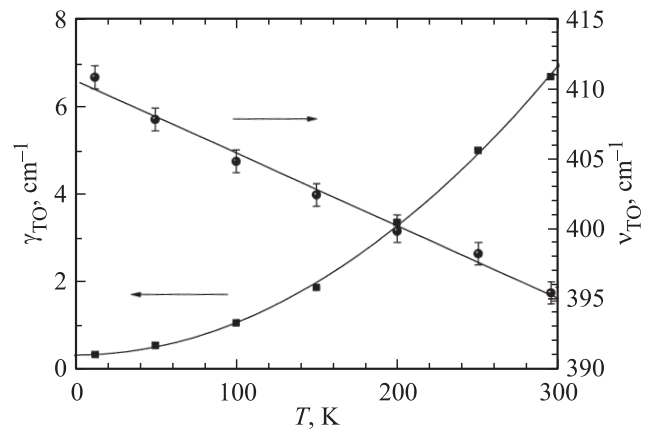


Рис. 4. Температурные зависимости затухания γ_{TO} и частоты ν_{TO} ТО-фонона. Точки — значения, полученные при дисперсионном анализе спектров отражения и пропускания, сплошные линии — аппроксимация температурной зависимости по квадратичному (для затухания) и линейному (для частоты) законам.

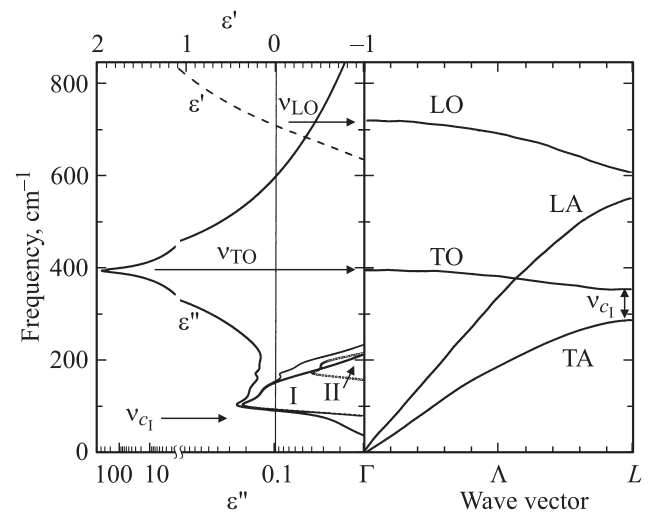


Рис. 5. Соответствие спектра диэлектрической проницаемости (слева) фононным ветвям в зоне Бриллюэна для направления волнового вектора Λ (справа).

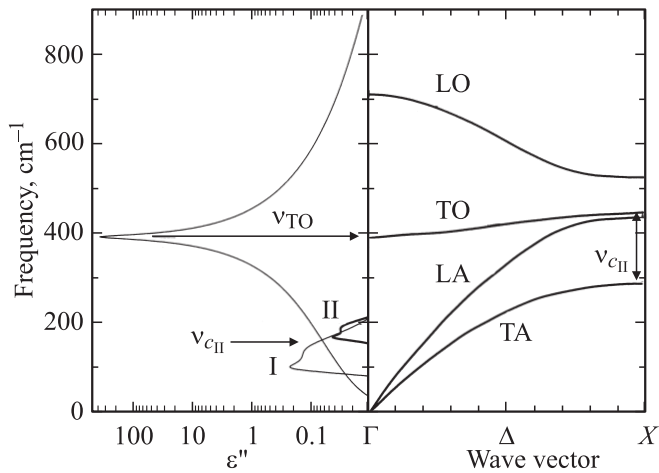


Рис. 6. Соответствие спектра мнимой части диэлектрической проницаемости (слева) фоновым ветвям в зоне Бриллюэна для направления волнового вектора Δ (справа).

составляют соответственно ~ 100 и $\sim 170 \text{ cm}^{-1}$. Полученные величины находятся в хорошем соответствии со значениями, полученными при моделировании спектра пропускания двумя полосами поглощения.

Асимметрия полос поглощения в виде резкого края на низкой частоте и более пологого спада на высоких частотах определяется распределением по частоте плотности фоновых состояний. Граничная частота в целом для области определяется как разность между частотой оптического фонона и областью частот, соответствующих высокой плотности состояний зоны Бриллюэна [17].

Уменьшение же отражения на частотах $550\text{--}700 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 1, а) формируется за счет суммарного двухфононного поглощения. Из диаграммы на рис. 5 видно, что при поглощении фотона с частотой в области $550\text{--}650 \text{ cm}^{-1}$ рождаются два фонона: ТО и ТА с противоположными импульсами и суммарной энергией, равной энергии поглощенного фотона. Из рис. 6 видно, что частота суммарного процесса выше частоты LO-моды, что отражается в спектре пропускания (поглощения) [16].

3. Заключение

Впервые получена частотно-температурная панорама параметров дисперсионных моделей, адекватно описывающих диэлектрические спектры подложки MgO для любой температуры в интервале $90\text{--}300 \text{ K}$.

Проведенное в работе спектроскопическое исследование параметров диэлектрического отклика монокристалла MgO в терагерцевом диапазоне частот показало существенное влияние ангармонизма кристаллической решетки на характер поглощения излучения на частотах ниже однофононного резонанса.

Выявлен определяющий вклад двухфононных разностных переходов между акустическими и оптическими ветвями по направлениям Λ и Δ волновых векторов

в зоне Бриллюэна. Показано, что в высокочастотной области спектра преобладают суммарные двухфононные процессы.

Результаты, полученные в настоящей работе, позволяют корректно моделировать электродинамическое поведение любых перспективных тонких пленок, сформированных на подложках MgO, и правильно интерпретировать спектрометрические характеристики полученных гетероструктур.

Список литературы

- [1] Вас.М. Мухортов, С.И. Масычев, Ю.И. Головки, А.В. Чуб, В.М. Мухортов. ЖТФ **76**, 10, 106 (2006).
- [2] Kawayama Iwao, Kotani Kenta, Tonouchi Masayoshi. Jpn. J. Appl. Phys. **41**, 6803 (2002).
- [3] Han-Cheol Ryu, Min-Hwan Kwak, Seung-Beom Kang, Se-Young Jeong, Mun-Cheol Paek, Kwang-Yong Kang, Su-Jae Lee, Seung Eon Moon, Seong-Ook Park. Integrated Ferroelectrics **95**, 83 (2007).
- [4] Toshihiko Kiwa, Masayoshi Tonouchi. Jpn. J. Appl. Phys. **40**, L 38 (2001).
- [5] Yu.I. Zuzyuk, J.L. Sauvajol, P. Simon, V.L. Lorman, V.A. Alyoshin, I.N. Zakharchenko, E.V. Sviridov. J. Appl. Phys. **93**, 9930 (2003).
- [6] V.M. Mukhortov, Y.I. Golovko, G.N. Tolmachev, A.N. Klevtsov. Ferroelectrics **247**, 75 (2000).
- [7] Г.А. Командин, А.А. Волков, И.Е. Спектор, К.А. Воротилов, В.М. Мухортов. ФТТ **51**, 7, 1280 (2009).
- [8] T.R. Yang, S. Perkowitz, G.L. Carr, R.C. Budhani, G.P. Williams, C.J. Hirschmugl. Appl. Opt. **29**, 332 (1990).
- [9] X. Gerbaux, A. Handi, M. Tazawa, J.C. Villegier. Appl. Opt. **33**, 57 (1994).
- [10] J.R. Jasperse, A. Kahan, J.N. Plendl, S.S. Mitra. Phys. Rev. **146**, 526 (1966).
- [11] G.V. Kozlov, A.A. Volkov. In: Topics in applied physics. V. 74. Millimeter and submillimeter wave spectroscopy of solids / Ed. G. Gruner. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (1998). P. 52.
- [12] A.S. Barker, Jr., J.J. Hopfield. Phys. Rev. **135**, A 1732 (1964).
- [13] А.А. Волков, Г.А. Командин, Б.П. Горшунов, В.В. Леманов, В.И. Торгашев. ФТТ **46**, 899 (2004).
- [14] R.J. Lyddane, R.G. Sachs, E. Teller. Phys. Rev. **59**, 673 (1941).
- [15] T. Kurosawa. J. Phys. Soc. Jpn. **16**, 1298 (1961).
- [16] R. Stolen, K. Dransfeld. Phys. Rev. **139**, A 1295 (1965).
- [17] M. Sparks, D.F. King, D.L. Phys. Rev. B **26**, 6987 (1982).
- [18] V.L. Gurevich, A.K. Tagantsev. Adv. Phys. **40**, 719 (1991).
- [19] J.T. Gourley, W.A. Runciman. J. Phys. C **6**, 583 (1973).
- [20] E. Burstein, F.A. Johnson, R. Loudon. Phys. Rev. **139**, A 1239 (1965).
- [21] G. Peckham. Proc. Phys. Soc. **90**, 657 (1967).
- [22] M.J.L. Sangster, G. Peckham, D.H. Saunderson. J. Phys. C **3**, 1026 (1970).