

Механизмы формирования потерь в нелинейно-оптических кристаллах $ZnGeP_2$ в терагерцевой области частот

© С.В. Чучупал¹, Г.А. Командин¹, Е.С. Жукова^{1,2}, А.С. Прохоров^{1,2}, О.Е. Породинков¹,
И.Е. Спектор¹, Ю.А. Шакир¹, А.И. Грибенюков³

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
Москва, Россия

² Московский физико-технический институт (Государственный университет),
Долгопрудный, Россия

³ Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН,
Томск, Россия

E-mail: oporodinkov@ran.gpi.ru

(Поступила в Редакцию 30 декабря 2013 г.)

Представлено экспериментальное исследование физических механизмов, формирующих потери излучения в терагерцевом диапазоне в кристаллах $ZnGeP_2$, в диапазоне волновых чисел $5-350\text{ cm}^{-1}$ в интервале температур $10-300\text{ K}$. Показан доминирующий вклад двухфононных разностных процессов в формирование потерь в данном частотном диапазоне.

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

Введение

Освоение терагерцевого (THz) диапазона частот ($10^{11}-10^{13}\text{ Hz}$) сделало актуальной задачу количественного описания электродинамических характеристик перспективных материалов, применяемых для разработки активных и пассивных элементов этого участка спектра. Особый интерес представляют материалы, подходящие для создания источников излучения THz-диапазона. Один из способов получения THz-излучения — генерация на разностной частоте при накачке нелинейно-оптических кристаллов двухчастотным лазерным излучением [1–4]. Другой способ — возбуждение широкополосного THz-излучения в нелинейно-оптических кристаллах фемтосекундными лазерными импульсами [5–7].

Перспективным кристаллом, в котором реализованы оба способа получения THz-излучения, является дифосфид цинка-германия $ZnGeP_2$. Он обладает большими значениями коэффициентов нелинейной восприимчивости и двулучепреломления, достаточными для выполнения условий фазового согласования в широких спектральных диапазонах [8]. Практическая ценность этого кристалла определяется также высоким порогом оптического пробоя, хорошей теплопроводностью, большими значениями температурной, угловой и спектральной ширины синхронизма, механической прочностью, стойкостью к повышенной влажности и агрессивным средам [9].

Терагерцевый диапазон является областью дисперсии различных типов дипольного поглощения, определяющего потери генерируемого излучения в самом нелинейно-оптическом кристалле. В работе [10] методами субмиллиметровой (СБММ) и ИК-спектроскопии было обнаружено в монокристалле $ZnGeP_2$ поглощение, дополни-

тельное к фононному. Было показано, что это поглощение при комнатной температуре имеет диффузный характер, то есть, распределено в широком частотном диапазоне без явно выраженных резонансов. В силу этого факта сделано предположение об определяющей роли свободных носителей в формировании диэлектрических потерь в THz-диапазоне частот.

Монокристалл $ZnGeP_2$ является непрямозонным полупроводником. В литературе он характеризуется тремя величинами запрещенной зоны, определяемыми строением валентной зоны: A' , B' и C' . Минимальное значение запрещенной зоны составляет 1.99 eV при комнатной температуре [11,12]. За счет структурных дефектов и вакансий в запрещенной зоне этих кристаллов образуются глубокие и мелкие уровни. Наличие мелких уровней, энергия активации которых составляет около 0.6 eV , приводит к обогащению спектра в средней ИК-области дополнительными полосами поглощения.

Свободные носители в зоне проводимости, активируемые двухфотонным поглощением при воздействии лазерного импульса [13], также могут быть причиной дополнительных потерь.

Целью настоящей работы является выявление механизмов, формирующих поглощение в СБММ — THz-области спектра в $ZnGeP_2$, и количественное определение параметров этого поглощения.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Монокристалл $ZnGeP_2$ выращен по технологии, изложенной в [14–16]. Из полученной заготовки была вырезана ориентированная плоскопараллельная пластина толщиной 0.405 mm . Кристаллографические оси a

и **c** располагались в плоскости пластины. Спектральные измерения проведены в диапазоне частот 5–700 см⁻¹ в температурном интервале 10–300 К для двух поляризаций: **E** || **c** и **E** ⊥ **c**. Спектры пропускания измерялись на субмиллиметровом ЛОВ спектрометре „Эпсилон“ [17] (ЛОВ — лампа обратной волны, backward wave oscillator — BWO) (5–32 см⁻¹) и на ИК-Фурье-спектрометре Bruker IFS-113v (25–350 см⁻¹). На ИК-спектрометре также были измерены спектры отражения в диапазоне 30–700 см⁻¹. В качестве поляризатора излучения использована металлическая сетка, нанесенная на полиэтиленовую пленку толщиной 60 μm.

Определение параметров ИК-колебаний выполнено по модели Друде–Лоренца с тремя подгруппными параметрами: ν_i — собственная частота осциллятора, $\Delta\epsilon_i$ — диэлектрический вклад в статическую проницаемость, γ_i — затухание i -го осциллятора, ϵ_∞ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость. В этом случае выражение для частотной зависимости комплексной диэлектрической проницаемости представлено в виде суммы гармонических осцилляторов и имеет вид

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

Подгонка расчетного спектра к экспериментальным данным заключалась в минимизации среднеквадратичного отклонения модельного спектра от экспериментального путем подбора параметров дисперсионной модели при расчёте спектра отражения

$$R(\nu) = \left| \frac{\sqrt{\epsilon^*(\nu)} - 1}{\sqrt{\epsilon^*(\nu)} + 1} \right|^2. \quad (2)$$

При описании асимметричных, сильно уширенных полос использовалась модель взаимодействующих осцилляторов [18]

$$\epsilon_i^*(\nu) = \frac{s_1(\nu_2^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_2) + s_2(\nu_1^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_1) - 2\sqrt{s_1s_2}(\alpha + i\nu\delta)}{(\nu_1^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_1)(\nu_2^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_2) - (\alpha + i\nu\delta)^2}$$

$$s_i = \Delta\epsilon_i \nu_i^2, \quad (3)$$

где α — действительная часть константы связи, определяющая перенормировку частот ν_i ; δ — мнимая часть, определяющая деформацию контуров поглощения взаимодействующих мод; s_i — сила осциллятора ($i = 1, 2$).

Монокристалл ZnGeP₂ относится к группе тройных полупроводников типа A^{II}B^{IV}C₂^V. Он имеет структуру халькопирита (пространственная группа $D_{2d}^{12} = I42d$) с параметрами решетки $a = 5.465 \text{ \AA}$, $c = 10.708 \text{ \AA}$, в которой отсутствует центр симметрии [19]. В элементарной ячейке ZnGeP₂ содержится восемь атомов, что соответствует двум формульным единицам $Z = 2$. Теоретико-групповой анализ допускает существование 24 фоновых ветвей. Длинноволновые нормальные колебания распределены по типам симметрии:

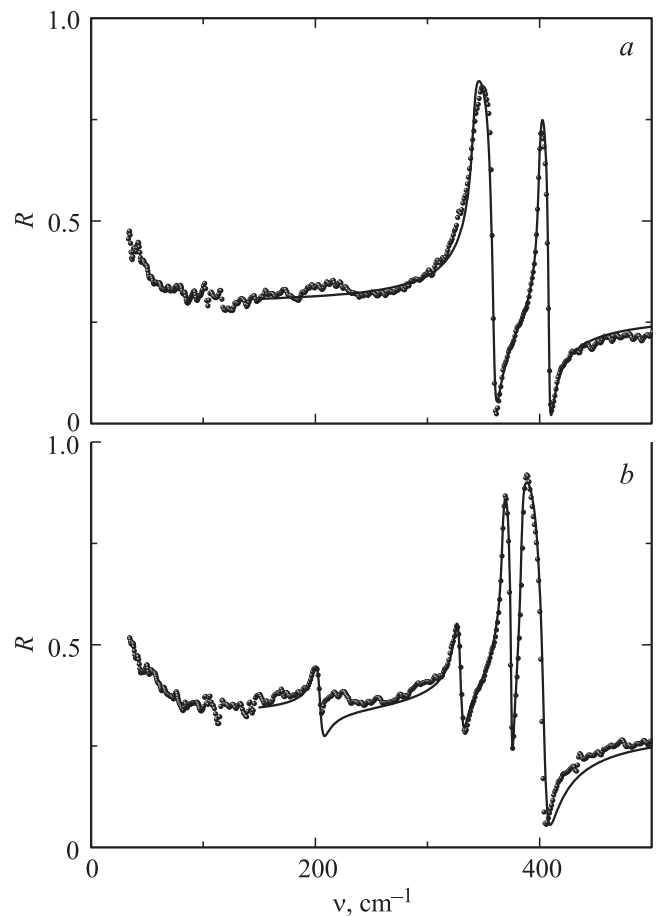


Рис. 1. Спектры отражения (R) монокристалла ZnGeP₂ (точки — эксперимент, линии — расчет), полученные для **E** || **c** (a) и **E** ⊥ **c** (b).

$A_1 + 2A_2 + 3B_1 + 4B_2 + 7E$. В ИК-спектрах активны моды $B_2(z)$ и $E(x, y)$ [20,21].

На рис. 1 представлены спектры отражения, измеренные при комнатной температуре. Можно уверенно выделить две (рис. 1, a — **E** || **c**) и четыре (рис. 1, b — **E** ⊥ **c**) ИК-активные моды в соответствующих поляризациях. Обращает на себя внимание расхождение расчетных и экспериментальных спектров на низкочастотном краю диапазона. Это объясняется приборными ограничениями ИК-Фурье спектрометра, не позволяющими с достаточным разрешением зарегистрировать многолучевую интерференцию в области прозрачности образца. Интерференция зарегистрирована в спектрах пропускания, измеренных на низкочастотном участке диапазона.

Экспериментальные спектры пропускания в соответствующих поляризациях показаны на рис. 2. Резонансные линии в области 120 см⁻¹ для **E** || **c** (рис. 2, a) и 140 см⁻¹ для **E** ⊥ **c** (рис. 2, b) соответствуют ИК-активным фононам, которые в силу малости их диэлектрических вкладов не были зарегистрированы в спектрах отражения. Выявлено, что полоса в области 140 см⁻¹ для поляризации **E** ⊥ **c** состоит из двух близко расположенных резонансных линий.

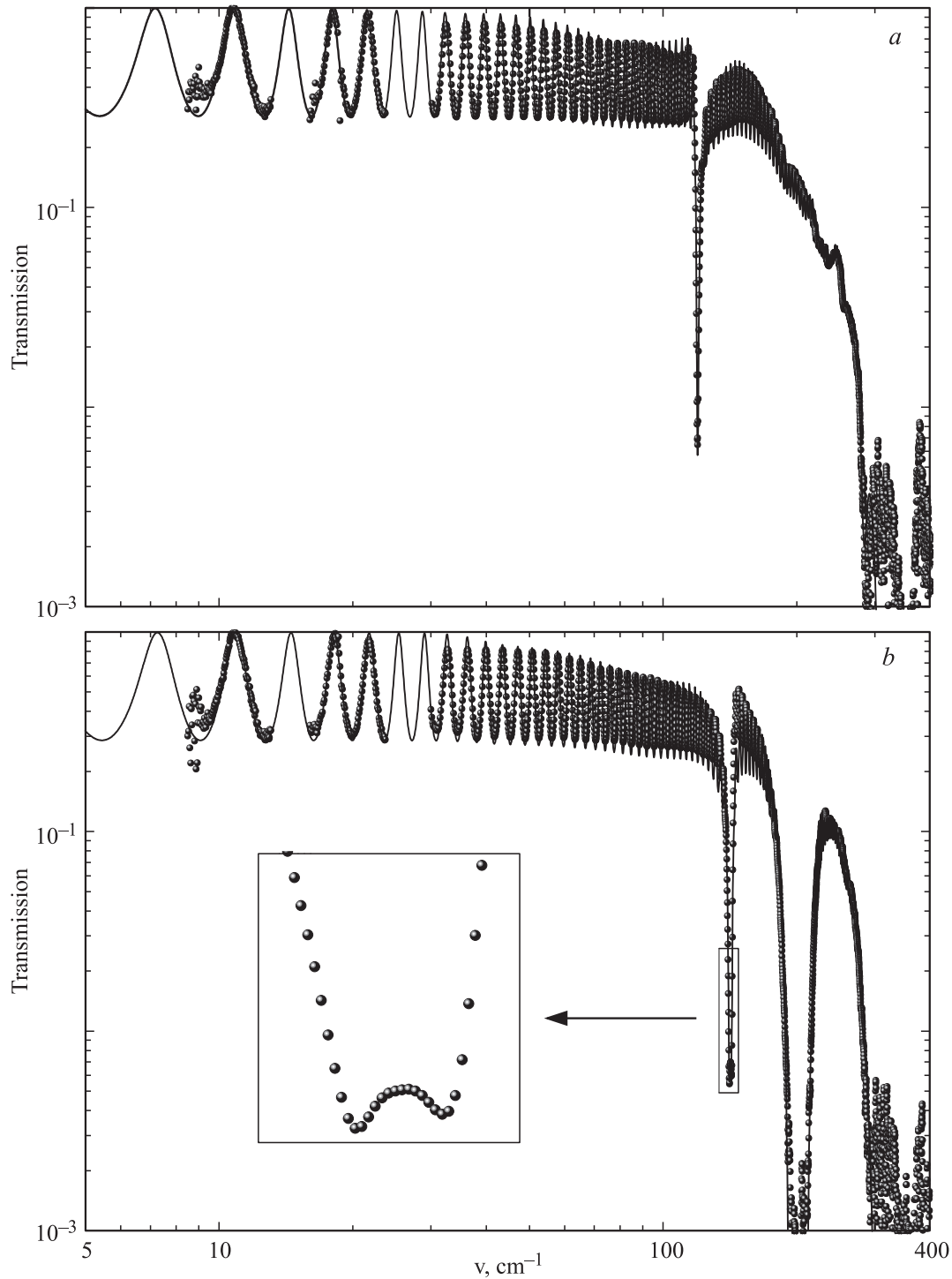


Рис. 2. Спектры пропускания монокристалла ZnGeP_2 (точки — эксперимент, линии — расчет) в поляризациях: $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ (a) и $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ (b).

В табл. 1 и 2 приведены параметры дисперсионного моделирования экспериментальных спектров отражения и пропускания, измеренных при комнатной температуре в двух поляризациях. Как видно из таблиц, электронный вклад ϵ_∞ в диэлектрическую проницаемость примерно в пять раз превышает суммарный диэлектрический вклад $\Sigma \Delta \epsilon_{\text{phonon}}$ ИК-активных фононов. Аномально большая

величина высокочастотной диэлектрической проницаемости $\epsilon_\infty \sim 10$ обусловлена, в том числе, вкладом электронных переходов с примесных уровней, расположенных в запрещенной зоне [19]. Малая же величина фононного вклада указывает на преимущественно ковалентный характер химических связей в кристалле ZnGeP_2 со сравнительно небольшой долей ионности.

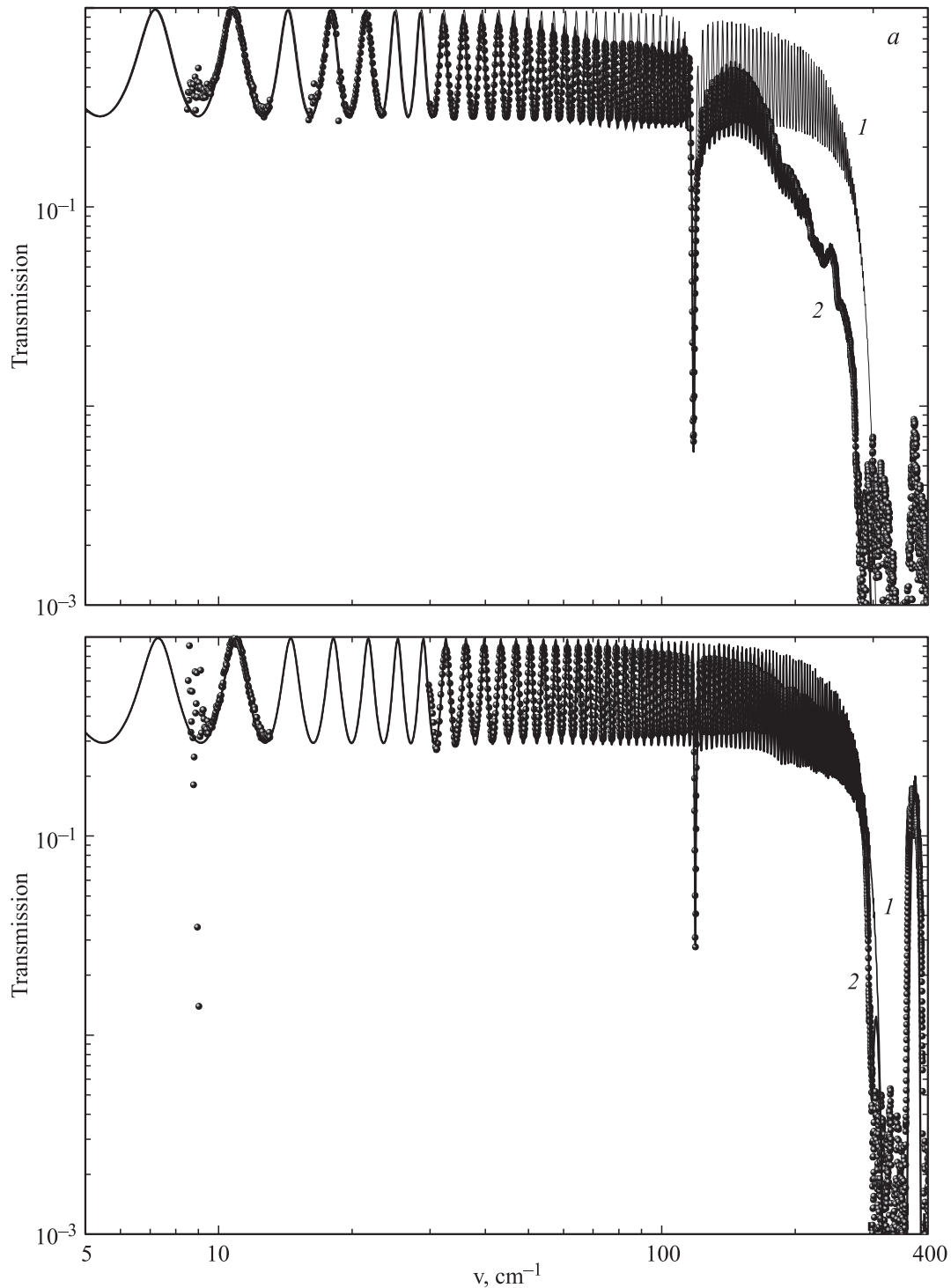


Рис. 3. Спектры пропускания монокристалла $ZnGeP_2$ ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$) при $T = 10$ К (*a*) и $T = 300$ К (*b*). Точки — эксперимент. Линия 1 — спектр пропускания, рассчитанный по параметрам оптических фононов; линия 2 — спектр пропускания, рассчитанный по параметрам оптических фононов с учетом дополнительного поглощения.

По параметрам дисперсионного моделирования рассчитаны спектры пропускания ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$) в ТГц-области частот (рис. 3) для двух температур: 300 К — рис. 3, *a* и 10 К — рис. 3, *b*. Видно, что различие между экспериментально измеренным спектром пропускания и спек-

тром, рассчитанным по параметрам ИК-активных фононов, заметнее выражено при комнатной температуре (рис. 3, *a*). При охлаждении образца до 10 К расхождение становится минимальным. Для этих же температур рассчитаны спектры диэлектрических потерь $\epsilon''(\nu)$

Таблица 1. Параметры дисперсионного моделирования спектров пропускания–отражения в ТГц-ИК-диапазоне монокристалла ZnGeP₂. $T = 300\text{ К}$ $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$, $\epsilon_\infty = 10.2$. (Курсивом выделены параметры ИК-активных фононов)

Осциллятор	$\Delta\epsilon$	ν, cm^{-1}	γ, cm^{-1}	δ, cm^{-1}
1.1	0.001	39	15	17
1.2	0.02	97	62	
2.1	<i>0.006</i>	<i>120</i>	<i>1.9</i>	<i>-9.5</i>
2.2	0.002	131	13	
3.1	0.006	191	29	2.6
3.2	0.008	209	38	
4.1	0.003	225	15	0.21
4.2	0.005	237	20	
5	0.002	254	11	
6	0.006	266	24	
7	0.01	288	15	
8.1	<i>1.3</i>	<i>342</i>	<i>3.5</i>	<i>-1.5</i>
8.2	<i>0.3</i>	<i>400</i>	<i>2.7</i>	
$\Sigma\Delta\epsilon_{\text{phonon}} = 1.6$				

Таблица 2. Параметры дисперсионного моделирования спектров пропускания–отражения в ТГц-ИК-диапазоне монокристалла ZnGeP₂. $T = 300\text{ К}$ $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$, $\epsilon_\infty = 9.7$. (Курсивом выделены параметры ИК-активных фононов)

Осциллятор	$\Delta\epsilon$	ν, cm^{-1}	γ, cm^{-1}	δ, cm^{-1}
1.1	0.0009	39	15	-60
1.2	0.021	97	62	
2.1	0.007	136	17	-1.94824
2.2	<i>0.003</i>	<i>141</i>	2	
3	<i>0.004</i>	<i>142.5</i>	2	
4	<i>0.3</i>	<i>201</i>	<i>3.4</i>	
5	<i>0.5</i>	<i>327</i>	<i>5.9</i>	
6	<i>1.0</i>	<i>365</i>	3	
7	<i>0.3</i>	<i>384</i>	<i>1.3</i>	
$\Sigma\Delta\epsilon_{\text{phonon}} = 2.1$				

(рис. 4). Из сравнения спектров следует, что при низких температурах сохраняется остаточный вклад дополнительных потерь в ТГц-области, общие потери при этом снижаются на порядок.

Рост прозрачности образца в ТГц-диапазоне при охлаждении образца может быть интерпретирован как уменьшение проводимости [10]. Наличие выраженной дисперсии в спектрах диэлектрического отклика в ограниченном частотном диапазоне не соответствует класси-

ческой модели проводимости Друде

$$\sigma^*(\nu) = \frac{\sigma_0}{1 - i2\pi c\nu\tau}, \quad (4)$$

где σ_0 — статическая проводимость, τ — среднее время между двумя последовательными соударениями. В силу того, что энергии активации известных межуровневых переходов соответствуют ИК-области спектра, модель Друде исключает заметную дисперсию проводимости, обусловленной наличием свободных носителей в полупроводниках, в ТГц-диапазоне [22].

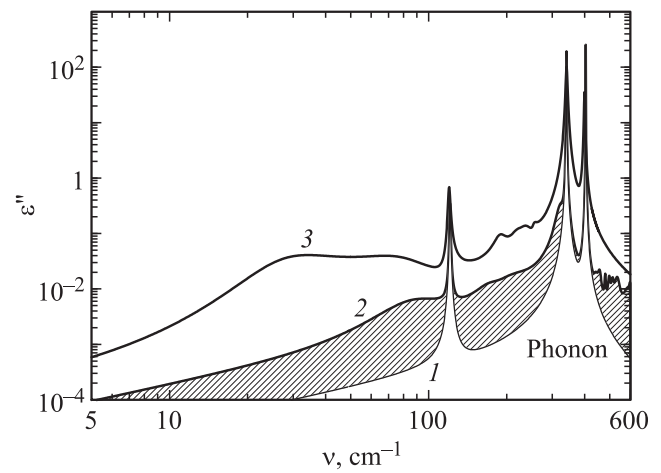


Рис. 4. Спектр мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ'' монокристалла ZnGeP₂ для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$. Линия 1 — спектр ϵ'' , рассчитанный по параметрам оптических фононов при $T = 10\text{ К}$; линия 2 — спектр ϵ'' , рассчитанный по параметрам оптических фононов с учетом дополнительного поглощения при $T = 10\text{ К}$; линия 3 — спектр ϵ'' , рассчитанный по параметрам оптических фононов с учетом дополнительного поглощения при $T = 300\text{ К}$.

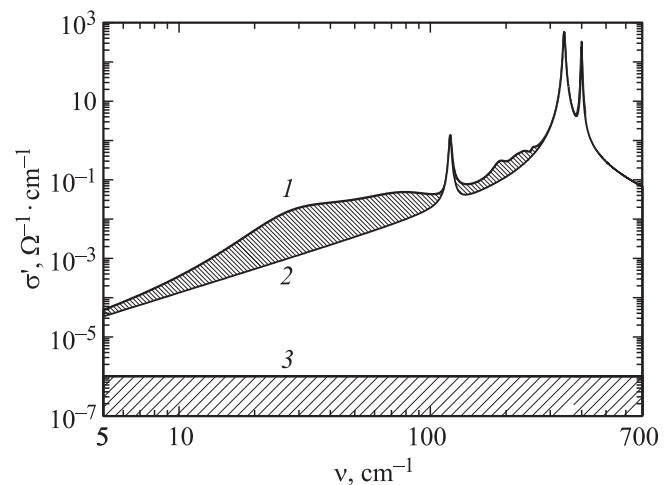


Рис. 5. Спектры динамической проводимости монокристалла ZnGeP₂. Линия 1 — спектр суммарной проводимости, полученный моделированием спектров пропускания и отражения; линия 2 — фоннный вклад в проводимость; линия 3 — вклад статической проводимости.

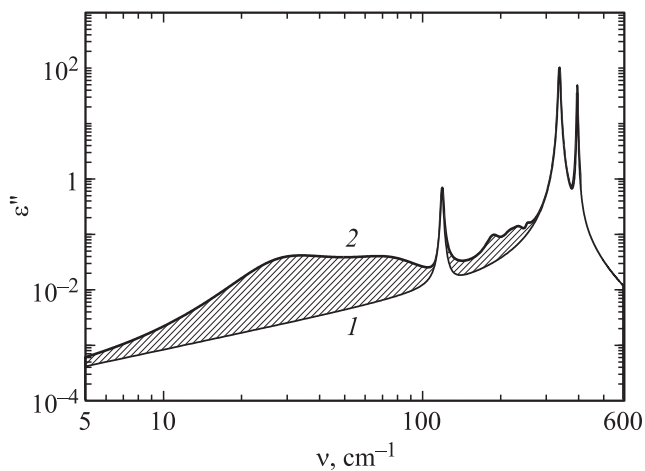


Рис. 6. Спектры мнимой части диэлектрической проницаемости монокристалла ZnGeP₂ ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$) при $T = 300$ К. Линия 1 — спектр ϵ'' , рассчитанный по параметрам оптических фононов; линия 2 — спектр ϵ'' , рассчитанный по параметрам оптических фононов с учетом дополнительного поглощения.

Типичные значения статического удельного сопротивления ZnGeP₂ при комнатной температуре составляют $\sim 10^6 - 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$. Подстановка величины статической проводимости в модель Друде и определение коэффициента пропускания в СБММ диапазоне показало, что вклад проводимости на уровне 10^{-6} не дает возможности описать наблюдаемое в эксперименте поглощение. На рис. 5 приведен спектр динамической проводимости, рассчитанный по параметрам дисперсионного моделирования. Из приведенных данных следует, что в ТГц-области частот роль проводимости в формировании потерь незначительна. Фононный вклад в динамическую проводимость превышает ее более чем на 2–3 порядка. Дополнительные механизмы поглощения в ТГц-области увеличивают эту разницу еще минимум на порядок.

На рис. 6 приведен спектр диэлектрических потерь $\epsilon''(\nu)$ монокристалла ZnGeP₂ в поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ при комнатной температуре. Заштрихованный участок под суммарным спектром, обозначенным линией 2, показывает вклад в потери, дополнительные к фононному вкладу, обозначенному линией 1.

Дополнительные потери модельно описаны набором взаимодействующих осцилляторов (3). Расчет спектров по модели Друде–Лоренца (1) показал, что при охлаждении образца собственные частоты осцилляторов в ТГц-области остаются практически без изменений. При этом дополнительные потери снижаются. Для ИК-активных фононов наблюдается обычное обужение контуров, обусловленное уменьшением коэффициента затухания мод. Температурная эволюция спектров пропускания в ТГц-области описана снижением диэлектрических вкладов модельных осцилляторов (рис. 7).

Как уже отмечено, подобная температурная зависимость электродинамических параметров в ТГц-области не может быть интерпретирована в рамках друдеской модели, а также исключает фононную природу

дополнительного поглощения в силу нарушения правила сумм. Дополнительные потери интерпретируются в рамках модели многофононных разностных переходов в работах [23,24], где анализируется температурная зависимость спектров поглощения, которая определяется разностью заселенностей оптической и акустической ветвей. В приближении незначительной температурной зависимости заселенности оптической ветви, можно считать, что интенсивность переходов определена заселенностью акустической ветви на границе зоны Бриллюэна.

Поглощение в области разностных двухфононных переходов следует линейной температурной зависимости [23] в соответствии с законом Бозе–Эйнштейна

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{(\epsilon_i - \mu)/k_B T} - 1}, \quad (5)$$

где \bar{n}_i — количество частиц в i -том состоянии, ϵ_i — энергия i -того состояния, μ — химический потенциал системы, k_B — постоянная Больцмана.

Полученное нами температурное поведение коэффициента поглощения на частотах, соответствующих

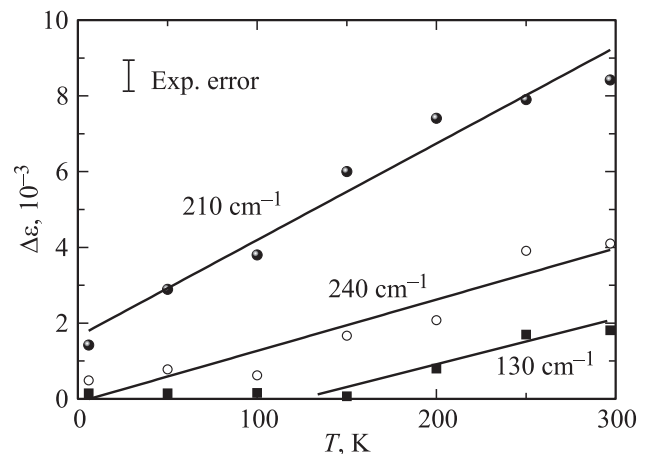


Рис. 7. Температурные зависимости диэлектрических вкладов $\Delta\epsilon_i$ монокристалла ZnGeP₂ для разных частот.

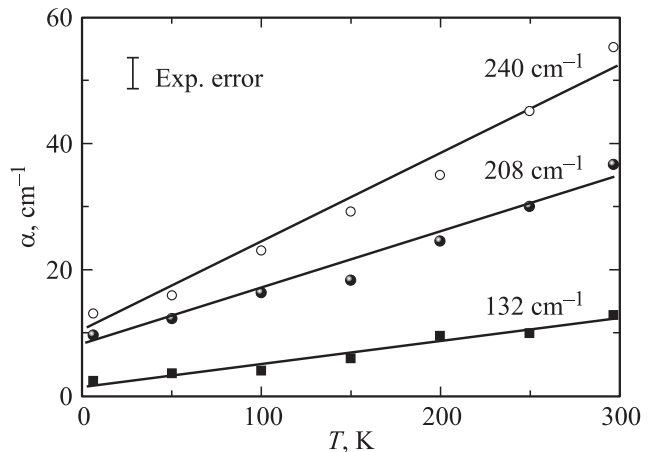


Рис. 8. Температурные зависимости коэффициента поглощения α_i монокристалла ZnGeP₂ для разных частот.

разностным многофононным процессам, показано на рис. 8. Характерные величины модельных диэлектрических вкладов, описывающих эти процессы поглощения, не превышают 10^{-2} [25].

В отличие от простых двухатомных ионных кристаллов, рассмотренных в цитированных работах [23–25], монокристаллы ZnGeP_2 имеют более сложную структуру фононных ветвей в зоне Бриллюэна. Двукратный фолдинг зоны Бриллюэна приводит к росту плотности фононных состояний и формированию остаточного THz-поглощения при низких температурах [26].

Заключение

Экспериментальные исследования монокристалла ZnGeP_2 , выполненные методами THz- и ИК-спектроскопии выявили дополнительное к фононному поглощение на частотах $50\text{--}300\text{ см}^{-1}$, имеющее выраженную температурную зависимость. Асимметричные контуры данного поглощения описаны в рамках модели взаимодействующих осцилляторов. Установлено, что температурная зависимость модельных диэлектрических вкладов и частотный диапазон дисперсии данного поглощения указывают на доминирующий характер разностных двухфононных процессов, которые наряду с однофононным вкладом и ростом плотности фононных состояний вследствие двукратного фолдинга зоны Бриллюэна формируют диэлектрические потери в этом кристалле в THz-области частот.

Список литературы

- [1] R.L. Aggarwal, B. Lax. *Topics Appl. Phys.* **16**, 19 (1977).
- [2] V.V. Apollonov, A.I. Gribenyukov, V.V. Korotkova, A.G. Suzdal'tsev, Yu.A. Shakir. *Quantum Electron.* **26**, 469 (1996).
- [3] K. Vijayraghavan, R.W. Adams, A. Vizbaras, M. Jang, C. Grasse, G. Boehm, M.C. Amann, M.A. Belkin. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 251 104 (2012).
- [4] M.I. Bakunov, M.V. Tsarev, E.A. Mashkovich. *Opt. Express*, **20**, 28 573 (2012).
- [5] R. Ulbricht, E. Hendry, J. Shan, T.F. Heinz, M. Bonn. *Rev. Mod. Phys.* **83**, 543 (2011).
- [6] Y.-S. Lee. *Principles of Terahertz Science and Technology*. Springer, NY (2009). 340 с.
- [7] J.D. Rowley, J.K. Pierce, A.T. Brant, L.E. Halliburton, N.C. Giles, P.G. Schunemann, A.D. Bristow. *Opt. Letters*, **37**, 788 (2012).
- [8] В.Г. Воеводин, В.А. Чалдышев. *Вест. ТГУ*, **285**, 63 (2005).
- [9] G.Kh. Kitaeva. *Laser Phys. Lett.* **5**, 559 (2008).
- [10] В.В. Войцеховский, А.А. Волков, Г.А. Командин, Ю.А. Шакир. *ФТТ* **37**, 2199 (1995).
- [11] S. Limpijumnong, W.R.L. Lambrecht, B. Segall. *Phys. Rev. B* **60**, 8087 (1999).
- [12] N.C. Giles, L. Bai, M.M. Chirila, N.Y. Garces, K.T. Stevens, P.G. Schunemann, S.D. Setzler, T.M. Pollak. *J. Appl. Phys.* **93**, 8975 (2003).
- [13] S.M. Harrel, R.L. Milot, J.M. Schleicher, C.A. Schmuttenmaer. *J. Appl. Phys.* **107**, 033 526 (2010).
- [14] А.А. Вайполин, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Т.Н. Ушакова. *ФТП* **33**, 1411 (1999).
- [15] Г.А. Верозубова, А.И. Гривенюков, Ю.П. Миронов. *Неорг. материалы* **43**, 1164 (2007).
- [16] Г.А. Верозубова, М.М. Филиппов, А.И. Гривенюков, А.Ю. Трофимов, А.О. Окунев, В.А. Стащенко. *Изв. Томского политехн. ун-та*. **321**, 121 (2012).
- [17] G. Kozlov, A. Volkov. *Top. Appl. Phys.* **74**, 51 (1998).
- [18] A.S. Barker Jr., J.J. Hopfield. *Phys. Rev. A* **135**, 1732 (1964).
- [19] В.Н. Брудный, В.Г. Воеводин, С.Н. Гриняев. *ФТТ* **48**, 1949 (2006).
- [20] И.С. Горбань, В.А. Горыня, В.И. Луговой, И.И. Тычина. *ФТТ* **17**, 2631 (1975).
- [21] Ю.Ф. Марков, В.С. Григорьева, Б.С. Задохин, Т.В. Рыбакова. *Оптика и спектроскопия* **36**, 163 (1974).
- [22] А.А. Волков, А.С. Прохоров. *Изв. вузов. Радиофизика* **46**, 1 (2003).
- [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] Г.А. Командин, О.Е. Породинков, И.Е. Спектор, А.А. Волков. *ФТТ* **51**, 1928 (2009).
- [26] Г.А. Командин, Е.С. Жукова, В.И. Торгашев, А.В. Борис, А.А. Борис, Е.А. Мотовилова, А.С. Прохоров, Л.С. Кадиров, В.Р. Горшуннов, М. Dressel. *J. Appl. Phys.* **114**, 024 102 (2013).