

03

Влияние облучения электронами монокристаллов ZnGeP_2 на терагерцевые потери в широком интервале температур

© С.В. Чучупал¹, Г.А. Командин¹, Е.С. Жукова^{1,2}, О.Е. Породинков¹, И.Е. Спектор¹, 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 26 февраля 2015 г.)

Измерены спектры отражения и пропускания облученных электронами с энергией 4 MeV монокристаллических образцов ZnGeP_2 в диапазоне частот $5\text{--}5000\text{ cm}^{-1}$ в интервале температур 10–300 К. На их основе методом дисперсионного анализа смоделированы спектры комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*(\nu)$ и коэффициента поглощения $\alpha(\nu)$. Установлено, что облучение электронами, снижающее потери в области накачки в 2–3 раза, не приводит к дополнительным потерям в области генерации терагерцевого излучения.

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

Фундаментальные и прикладные исследования, проводимые в терагерцевом (THz) диапазоне в условиях отсутствия промышленно выпускаемых источников излучения, стимулировали активный поиск нелинейно-оптических материалов, позволяющих эффективно преобразовывать лазерное ИК-излучение в монохроматическое или широкополосное THz-излучение. Этот метод при использовании двойных (GaP, GaAs) и тройных (ZnGeP_2) полупроводников позволил получить генерацию в диапазоне 2.7–2.94 THz на разностной частоте при накачке двухчастотным лазерным излучением и широкополосное излучение (0.1–3 THz) при возбуждении фемтосекундными лазерными импульсами [1–7]. Сравнение интенсивностей THz-излучения, полученного на этих кристаллах, показало в несколько раз большую эффективность преобразования для ZnGeP_2 [7].

Интенсивность генерируемого THz-излучения зависит не только от эффективности нелинейно-оптического преобразования, но и от потерь в области накачки и генерации, которые определяются собственными (присущими кристаллу) и несобственными (привнесенными извне) механизмами поглощения [8]. Собственные потери — это предельный нижний уровень потерь в кристалле. Несобственные потери вызваны различными дефектами, возникающими, например, в процессе роста кристалла. Для их минимизации в частотных областях накачки и генерации разработан ряд способов постростового воздействия на исследуемые кристаллы [9,10]. Наряду с традиционным термическим отжигом эффективным способом снижения потерь является облучение высокоэнергетическими электронами. В [8] было высказано предположение, что в ZnGeP_2 основной вклад в поглощение в THz-области спектра вносит проводимость. С целью ее уменьшения было предложено с помощью

облучения кристалла электронами создать в нем водородоподобные центры захвата носителей заряда. Подбором дозы электронного облучения удалось снизить потери в кристалле ZnGeP_2 в области накачки ($2.5\text{--}10\ \mu\text{m}$) в 2–3 раза [11,12]. Потери в THz-диапазоне при этом авторами не исследовались.

Вместе с тем для THz-диапазона возникающие при облучении кристалла точечные дефекты вакансионного типа сами могут являться источником дополнительного поглощения, если они образуют дипольный момент, взаимодействующий с THz-излучением. Так, в работах [13,14] показано, что в кристаллах $\text{CdF}_2:\text{In}$ и $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ примесные ионы образуют мелкие и глубокие состояния и формируют „конфигурационные“ моды бистабильных центров, приводящие к появлению дополнительных полос поглощения в THz-диапазоне. Для кристалла ZnGeP_2 данных о возможных дополнительных потерях в THz-диапазоне нет.

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование методами субмиллиметровой (СБММ) и ИК-спектроскопии монокристаллов ZnGeP_2 , а также выяснение влияния облучения электронами на диэлектрические потери в THz-диапазоне частот и определение функции диэлектрического отклика в интервале температур 10–300 К.

Монокристалл ZnGeP_2 выращен по технологии, изложенной в [15–16]. Из полученной заготовки были вырезаны ориентированные плоскопараллельные пластины толщиной 1.6 mm. Облучение электронами выполнено на установке, описанной в [17]. На основании исследований, проведенных в [12], были выбраны оптимальные параметры облучения: энергия электронов 4 MeV, плотность потока $1.8 \cdot 10^{17}\text{ cm}^{-2}$. Воздействие на об-

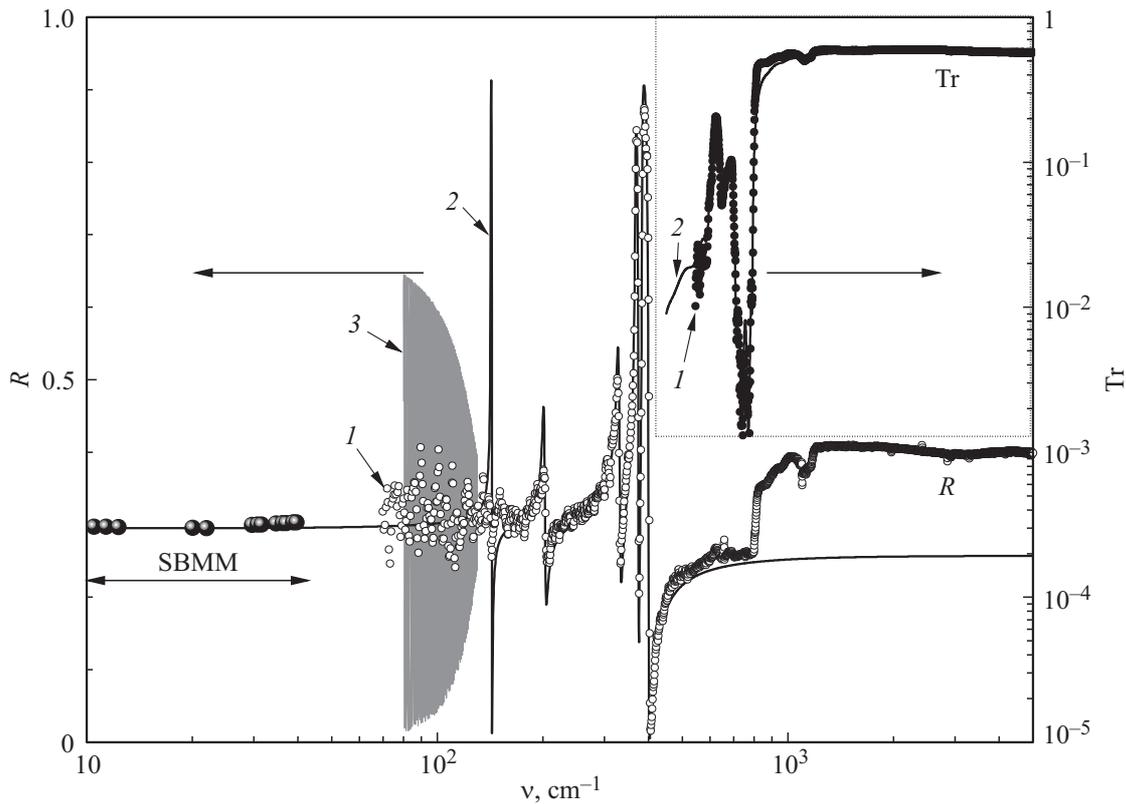


Рис. 1. Экспериментальные (точки 1) и расчетные (линии 2) спектры отражения и пропускания монокристалла ZnGeP₂ в ориентации $E \perp c$; 3 — участок интерференции, рассчитанный по модели плоскопараллельного слоя; крупные точки — калибровочные данные СБММ-измерений (СБММ на рисунке).

разец с обеих сторон при данных условиях обеспечило однородное распределение вводимых дефектов [18]. Контроль статической проводимости образца показал, что она уменьшилась после облучения с $\sim 10^{-6}$ до $\sim 10^{-7} - 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Спектры отражения и пропускания образцов измерения на субмиллиметровом ЛОВ-спектрометре „Эпсилон“ [19,20] (ЛОВ — лампа обратной волны) в диапазоне $5 - 40 \text{ cm}^{-1}$ и на ИК-Фурье-спектрометре Bruker IFS-113v в диапазоне $30 - 5000 \text{ cm}^{-1}$ в интервале температур $10 - 300 \text{ K}$.

Определение параметров ИК-активных фононов в монокристалле ZnGeP₂ выполнено по стандартным для ИК-спектроскопии дисперсионным моделям гармонического осциллятора и взаимодействующих осцилляторов. В качестве исходных экспериментальных данных использованы одновременно спектры отражения и спектры пропускания в виду того, что в исследуемом диапазоне поглощение в кристалле изменялось на несколько порядков.

Пропускание плоскопараллельного образца толщиной d при нормальном падении излучения

$$Tr = \frac{(1 - R)^2 + 4R \sin^2 \psi}{(1 - Re^{\alpha d})^2 + 4Re^{-\alpha d} \sin^2(2\pi ndv + \psi)} e^{-\alpha d} \quad (1)$$

зависит от френелевского коэффициента отражения R , коэффициента поглощения среды α и сдвига фазы вол-

ны ψ при отражении. В свою очередь эти величины определяются через комплексный показатель преломления $N(\nu) = n(\nu) + ik(\nu)$

$$R(\nu) = \frac{(n(\nu) - 1)^2 + k^2(\nu)}{(n(\nu) + 1)^2 + k^2(\nu)},$$

$$\psi(\nu) = \arctg \frac{2k(\nu)}{n^2(\nu) + k^2(\nu) - 1},$$

$$\alpha(\nu) = 4\pi k(\nu)\nu. \quad (2)$$

Действительная ϵ' и мнимая ϵ'' части комплексной диэлектрической проницаемости определялись по формулам

$$\epsilon' = n^2 - k^2, \quad \epsilon'' = 2nk,$$

дисперсия которых в области полос поглощения описывалась по аддитивной модели гармонических осцилляторов

$$\epsilon'(\nu) = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{\Delta \epsilon_j \nu_j^2 (\nu_j^2 - \nu^2)}{(\nu_j^2 - \nu^2)^2 + \nu^2 \gamma_j^2},$$

$$\epsilon''(\nu) = \sum_j \frac{\Delta \epsilon_j \nu_j^2 \nu \gamma_j}{(\nu_j^2 - \nu^2)^2 + \nu^2 \gamma_j^2}.$$

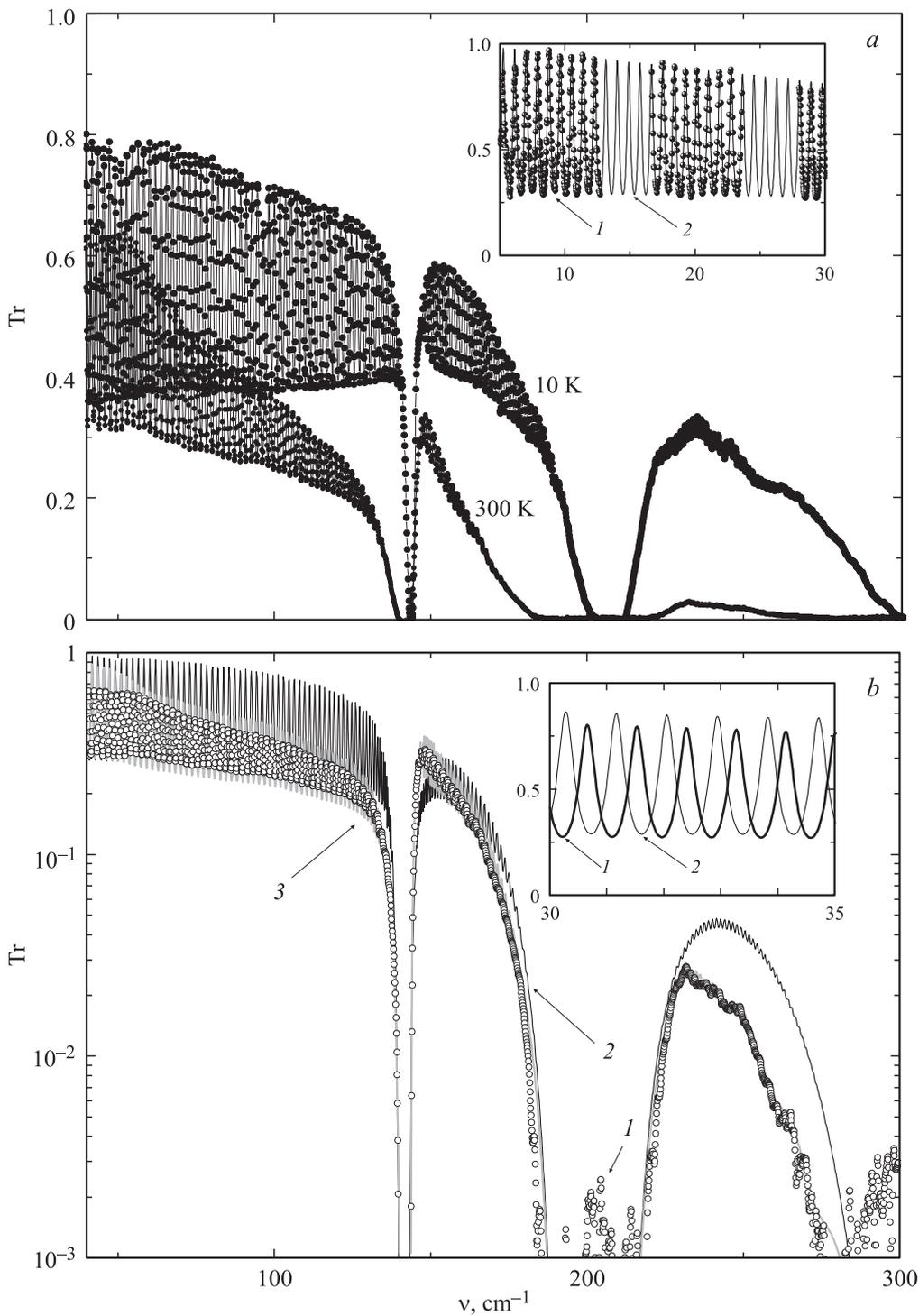


Рис. 2. *a)* Спектры пропускания монокристалла $ZnGeP_2$ в THz-области частот при температурах 300 и 10 К. На вставке — экспериментальный (точки 1) и расчетный (линия 2) спектры пропускания в СБММ-диапазоне. *b)* Моделирование экспериментального (точки 1) спектра пропускания с учетом только фононного вклада (линия 2) и полного описания всех полос поглощения (линия 3). На вставке — модельные спектры в СБММ-диапазоне при 300 (1) и 10 К (2).

Путем подбора трех подгоночных параметров (диэлектрического вклада $\Delta\epsilon_j$, частоты ν_j и затухания γ_j) рассчитывались модельные спектры пропускания и отражения с учетом интерференции в плоскопараллельном образце.

Экспериментальный спектр отражения монокристалла $ZnGeP_2$, измеренный при температуре 300 К, показан точками 1 на рис. 1. Отчетливо видны четыре полосы, отвечающие ИК-активным модам. Сплошной линией 2 показан расчетный спектр. Разброс точек на низко-

частотном участке спектра обусловлен неразрешенной в данной конфигурации многолучевой интерференцией. Для толщины образца ~ 1.6 mm участок расчетного интерференционного спектра показан линией 3. Моделирование с варьированием толщины образца показало, что для толщины ~ 10 mm интерференция в образце будет минимальной и его спектр будет соответствовать спектру в пределе полубесконечного слоя. В свою очередь увеличение разрешения спектра отражения не оправдано, поскольку в соответствии с формулой (2) в области малых k и слабой дисперсии n отражение не чувствительно к слабым полосам поглощения.

Резкий подъем коэффициента отражения R начиная с 800 cm^{-1} , обусловлен вкладом отражения от задней грани образца. Для подтверждения этого в правом верхнем углу рисунка представлен спектр пропускания, показывающий просветление образца в этой области частот.

Феноменологические концепции, определяющие поглощение в ТГц-области частот, активно разрабатывались в течение последних десятилетий. Одним из достигнутых практически важных результатов стала возможность выделения фоновый вклад в поглощение для дальнейшего анализа потерь, обусловленных процессами высших порядков и несобственными механизмами дипольного поглощения.

Экспериментальные спектры пропускания, измеренные при 300 и 10 К, показаны на рис. 2, *a*. На вставке приведены данные СБММ-измерений (точки 1) и расчет спектра пропускания по формулам Френеля (линия 2). Кардинальные изменения спектра пропускания с изменением температуры обусловлены в первую очередь сужением линий фоновых резонансов за счет уменьшения величины затухания при охлаждении образца. Однако поглощение на фонах не единственная причина потерь. На рис. 2, *b* линия 2 показывает расчетный спектр пропускания, полученный по параметрам только оптических фононов. Различия между экспериментальным и расчетным спектрами пропускания указывают на вклад дополнительных механизмов дипольного поглощения. Расчетный спектр, в котором учтены эти потери, показан на рис. 2, *b* линией 3.

Широкодиапазонные ИК-спектры калибровались точными данными СБММ-измерений. На вставке к рис. 2, *b* показан участок интерференции с высоким разрешением для температур 300 К (линия 1) и 10 К (линия 2). Установлено, что величина сдвига интерференции в области 30 cm^{-1} при охлаждении образца составила 0.3 cm^{-1} , а ее период уменьшился на 0.02 cm^{-1} . Смещение интерференционной картины и изменение ее периода и амплитуды указывают на то, что при охлаждении кристалла уменьшается не только поглощение, но и диэлектрическая проницаемость.

На рис. 3 представлены температурные зависимости $\epsilon'(T)$ и $\epsilon''(T)$, полученные по формулам Френеля из экспериментальных данных ЛОВ-спектроскопии. Данные для облученного образца ZnGeP_2 показаны темными символами. Для сравнения светлыми символами

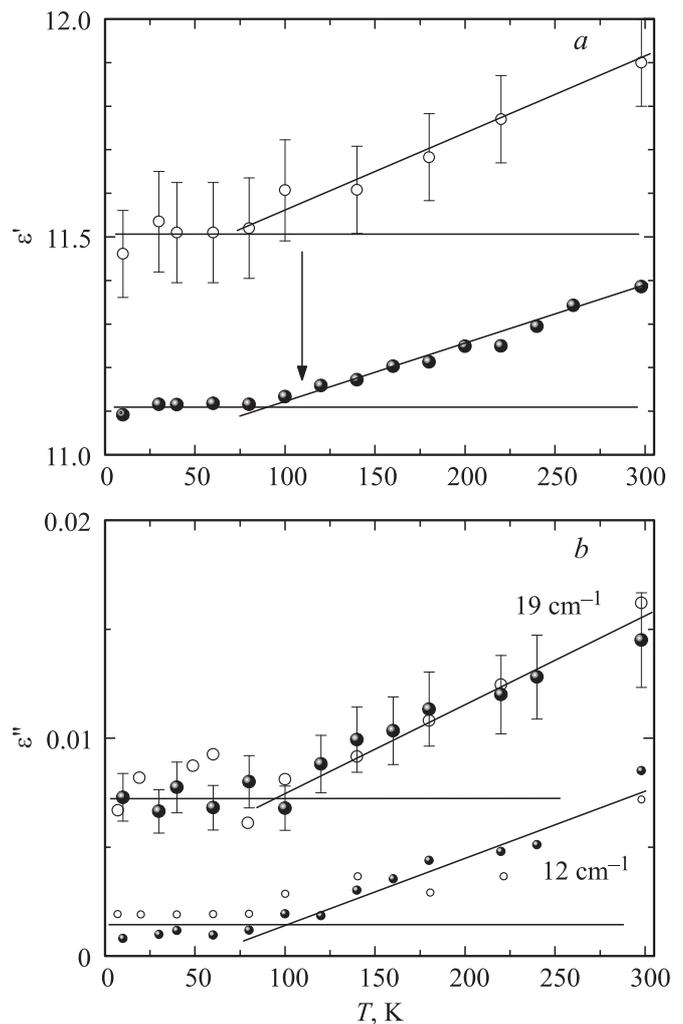


Рис. 3. Температурные зависимости действительной ϵ' (*a*) и мнимой ϵ'' (*b*) частей диэлектрической проницаемости монокристалла ZnGeP_2 по данным СБММ-измерений для облученного (темные символы, настоящая работа) и необлученного (светлые символы, данные [21]) образцов.

представлены данные работы [21] для необлученного кристалла.

Температурные зависимости ϵ' для облученного и необлученного образцов имеют сходное поведение. Уменьшение ϵ' при облучении на величину ~ 0.4 во всем температурном интервале обусловлено изменением высокочастотного электронного вклада. Это подтверждается тем обстоятельством, что зависимости $\epsilon''(T)$ для обоих образцов совпадают в пределах точности эксперимента. Поэтому никакой дисперсии, вызванной электронным облучением кристалла в ТГц-области, нет.

При температурах выше 80–100 К наблюдается рост действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости. Источником этого роста является температурно-зависимое дополнительное поглощение в ТГц-области частот, присущее как облученному, так и необлученному образцу.

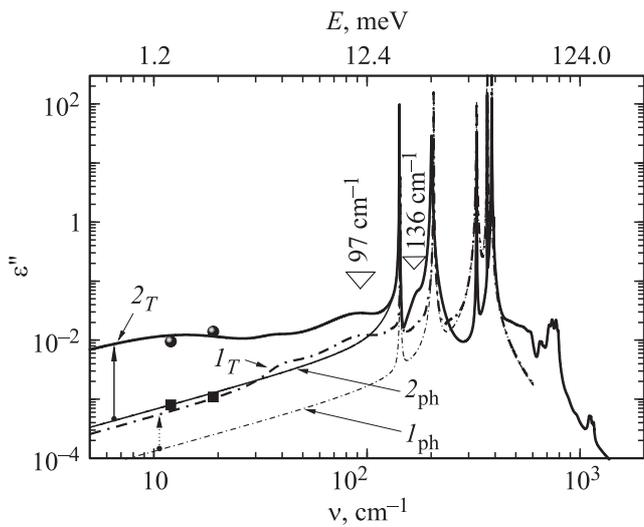


Рис. 4. Спектры $\epsilon''(\nu)$ для температур 10 (1) и 300 К (2). Линиями I_{ph} и 2_{ph} показан только фоновый вклад, линиями I_T и 2_T — полные спектры с учетом всех полос поглощения. Крупные символы — данные СБММ-измерений. Треугольниками (97 и 136 cm^{-1}) отмечены полосы, для которых построены температурные зависимости диэлектрического вклада на рис. 5.

На рис. 4 представлены спектры диэлектрических потерь облученного кристалла $ZnGeP_2$, рассчитанные по параметрам дисперсионного моделирования. Расчет спектров выполнен одновременно по данным пропускания и отражения в широком частотном диапазоне. При стандартном использовании модель гармонического осциллятора приводит к большим погрешностям в определении потерь на частотах выше фоновых резонансов. Это связано с сильной частотной зависимостью затухания, которая в модели Лоренца полагается константой. Во избежание этой ошибки полный спектр $\epsilon''(\nu, T)$ рассчитан для двух участков. В низкочастотной области использованы параметры лоренциана, удовлетворяющие описанию полос отражения и пропускания. Другая часть (на высоких частотах) моделировалась при уменьшении величин затухания фононов до совпадения экспериментального (точки) и модельного (линия) спектров пропускания, как это показано на рис. 1. Фоновые спектры $\epsilon''(\nu)$ показаны на рис. 4 линиями I_{ph} для 10 К и 2_{ph} для 300 К. Ниже частот фоновых резонансов эти линии являются экстраполяцией модели гармонического осциллятора. Реальные потери в кристалле при температурах 10 и 300 К представлены линиями I_T и 2_T соответственно. В области $10\text{--}20\text{ cm}^{-1}$ крупными символами показаны калибровочные значения СБММ-измерений. Из рисунка видно, что вклад дополнительных потерь в ТГц-области превышает фоновый более чем на порядок при 300 К и в 6–7 раз при 10 К.

Треугольниками отмечены полосы поглощения (97 и 136 cm^{-1}), для которых температурная зависимость диэлектрических вкладов приведена на рис. 5. Наиболее выражена температурная зависимость на участке выше

$80\text{--}100\text{ K}$. Для более низких температур зависимость слабая и лежит в пределах экспериментальной погрешности. Из этого факта наряду с характером зависимости $\epsilon''(T)$ следует вывод, что охлаждение кристалла ниже 100 K не приводит к заметному снижению поглощения в этом кристалле.

Типичными данными для применения в оптике, радиофизике и лазерной физике являются не спектры диэлектрической проницаемости, а спектры поглощения в силу того, что по этим спектрам определяется изменение интенсивности излучения в рассматриваемом материале. На рис. 6 приведен спектр коэффициента поглощения, рассчитанный по полному набору параметров дисперсионного моделирования с учетом однофононного и многофононного поглощения. Спектр имеет низкочастотную привязку к данным субмиллиметровых измерений.

Таким образом, получены полные данные о поглощении терагерцевого и ИК-излучения в облученном

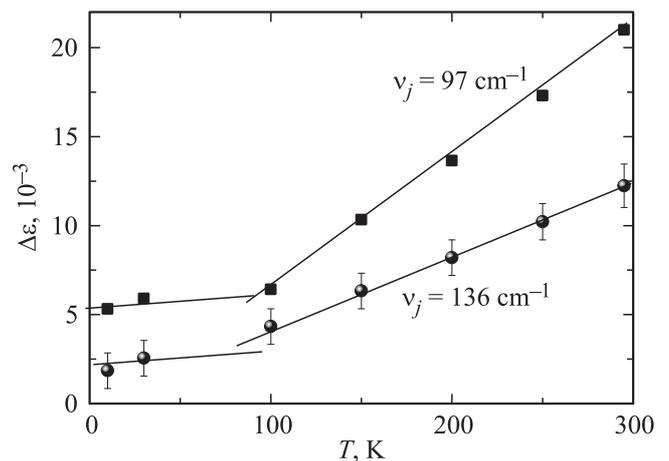


Рис. 5. Температурные зависимости модельных диэлектрических вкладов $\Delta\epsilon$ полос ТГц-поглощения.

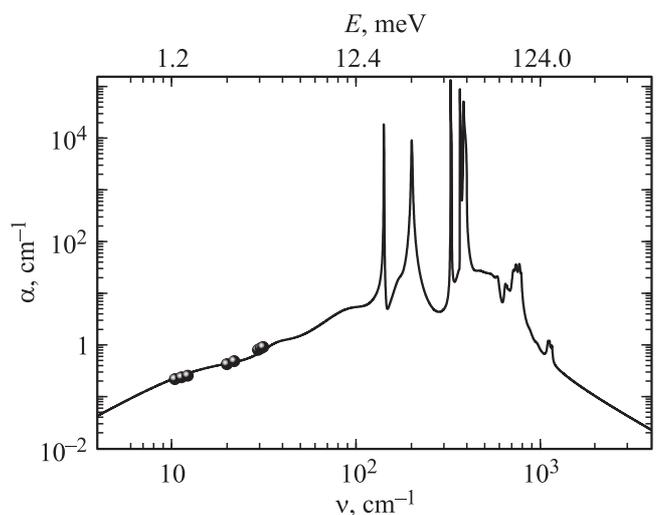


Рис. 6. Спектр поглощения $\alpha(\nu)$ облученного монокристалла $ZnGeP_2$ в поляризации $E \perp c$.

монокристалле ZnGeP_2 в области накачки и генерации излучения.

Подводя итоги исследования монокристалла ZnGeP_2 , облученного электронами, можно сделать следующие выводы. В результате облучения понизилась диэлектрическая проницаемость. Однако дисперсия, определившая это снижение, расположена на частотах выше нашего экспериментального диапазона и таким образом не влияет на потери в THz-области. Выявлена температурная зависимость диэлектрической проницаемости и потерь в субмиллиметровом и терагерцевом диапазонах. Она определена температурной эволюцией диэлектрических вкладов электродипольных полос поглощения в THz-области, как и в случае необлученного образца. Можно заключить, что доминирующий вклад в температурную эволюцию отклика на THz-частотах также вносят разностные многофононные процессы поглощения. Определено, что при температурах ниже 100 К электродинамические параметры кристалла не изменяются в пределах экспериментальной погрешности. Показано, что проводимость образцов на уровне $10^{-6} - 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ не оказывает существенного влияния на THz-потери.

Список литературы

- [1] R.L. Aggarwal, B. Lax. *Top. Appl. Phys.* **16**, 19 (1977).
- [2] K. Vijayraghavan, R.W. Adams, A. Vizbaras, M. Jang, C. Grasse, G. Boehm, M.C. Amann, M.A. Belkin. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 251104 (2012).
- [3] M.I. Bakunov, M.V. Tsarev, E.A. Mashkovich. *Opt. Express* **20**, 28573 (2012).
- [4] V.V. Apollonov, A.I. Gribenyukov, V.V. Korotkova, A.G. Suzdal'tsev, Yu.A. Shakir. *Quantum Electron.* **26**, 469 (1996).
- [5] Y.-S. Lee. *Principles of terahertz science and technology*. Springer, N. Y. (2009). 340 p.
- [6] R. Ulbricht, E. Hendry, J. Shan, T.F. Heinz, M. Bonn. *Rev. Mod. Phys.* **83**, 543 (2011).
- [7] J.D. Rowley, J.K. Pierce, A.T. Brant, L.E. Halliburton, N.C. Giles, P.G. Schunemann, A.D. Bristow. *Opt. Lett.* **37**, 788 (2012).
- [8] В.В. Войцеховский, А.А. Волков, Г.А. Командин, Ю.А. Шакир. *ФТТ* **37**, 2199 (1995).
- [9] В.Г. Воеводин, В.А. Чалдышев. *Вестн. Томск. гос. ун-та. Физика* **285**, 63 (2005).
- [10] Г.А. Верозубова, М.М. Филиппов, А.И. Грибенюков, А.Ю. Трофимов, А.О. Окунев, В.А. Стащенко. *Изв. Томск. политехн. ун-та* **321**, 2, 121 (2012).
- [11] V.N. Brudnyi, D.L. Budnitskii, M.A. Krivov, V.D. Prochukhan, Yu.V. Rud', A.A. Yakovenko. *Phys. Status Solidi A* **50**, 2, 379 (1978).
- [12] A.I. Gribenyukov, G.A. Verozubova, A.Yu. Trofimov, A.W. Vere, C.J. Flynn. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **744**, M5.40.1 (2003).
- [13] А.И. Ритус, В.Б. Анзин, Г.А. Командин, А.А. Волков. *ЖЭТФ* **133**, 2, 380 (2008).
- [14] А.И. Ритус, В.Б. Анзин, А.А. Волков. *ЖЭТФ* **134**, 3, 567 (2008).
- [15] А.А. Вайполин, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Т.Н. Ушакова. *ФТП* **33**, 1411 (1999).
- [16] Г.А. Верозубова, А.И. Грибенюков, Ю.П. Миронов. *Неорган. материалы* **43**, 1164 (2007).
- [17] A.I. Gribenyukov. Preparation of ZnGeP_2 for nonlinear optical applications: melt and homoepitaxial vapor growth. ZnGeP_2 melt and vapor growth: technology and properties of the grown crystals. The Third Intermediate Report on Partner Agreement ISTC#2051/EOARD#00-7041. Tomsk, Russia (2003). 40 p.
- [18] A.I. Gribenyukov, G.A. Verozubova, A. Trofimov, N.T. Yunda. *Proc. of the 6th Int. Conf. on modification of materials with particle beams and plasma flows*. Tomsk, Russia (2002). P. 311.
- [19] G. Kozlov, A. Volkov. *Top. Appl. Phys.* **74**, 51 (1998).
- [20] Б.П. Горшунов, А.А. Волков, А.С. Прохоров, И.Е. Спектор. *ФТТ* **50**, 11, 1921 (2008).
- [21] С.В. Чучупал, Г.А. Командин, Е.С. Жукова, А.С. Прохоров, О.Е. Породинков, И.Е. Спектор, Ю.А. Шакир, А.И. Грибенюков. *ФТТ* **56**, 7, 1338 (2014).