

# ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ ФИЗИКИ ИМЕНИ А.М. ПРОХОРОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

# ОТДЕЛ СУБМИЛЛИМЕТРОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

УДК: 537.874.7

На правах рукописи

# ЧУЧУПАЛ СЕРГЕЙ ВЯЧЕСЛАВОВИЧ

# ПОГЛОЩЕНИЕ ВОЛН ТЕРАГЕРЦОВОГО ДИАПАЗОНА В НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ ZnGeP<sub>2</sub>

Специальность 01.04.03 — радиофизика

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

> Научный руководитель: доктор физ.-мат. наук КОМАНДИН Г.А.

Москва 2016

# Оглавление

Введение	3
Глава 1. Механизмы поглощения электромагнитных волн терагерцового диапазона в	
полупроводниках	11
1.1. Модель проводимости Друде	13
1.2. Взаимодействие излучения с кристаллической решёткой	16
1.3. Модель Лоренца	19
1.4. Модель Лиддена — Сакса — Теллера, Куросавы	21
1.5. Процессы многофононного поглощения	22
1.6. Заключение к главе 1	26
Глава 2. Экспериментальные методы изучения распространения волн терагерцового	
диапазона в полупроводниках	27
2.1. Инфракрасная Фурье-спектроскопия. ИК-спектрометр «Bruker IFS-113v»	28
2.2. Субмиллиметровая ЛОВ-спектроскопия. СБММ-спектрометр «Эпсилон»	32
2.3. Спектроскопия с временным разрешением	40
2.4. Программная среда WASF для моделирования спектров диэлектрического	
отклика	42
2.5. Исследуемые образцы монокристалла ZnGeP <sub>2</sub>	46
2.6. Результаты спектральных СБММ- и ИК-измерений	52
2.7. Заключение к главе 2	68
Глава 3. Анализ механизмов поглощения терагерцового излучения в кристалле	
ZnGeP <sub>2</sub>	69
3.1. Влияние проводимости друдевского типа на поглощение ТГц-излучения	69
3.2. Влияние облучения кристалла электронами на поглощение	
ТГц-излучения	72
3.3. Влияние двухфононных разностных процессов на поглощение	
ТГц-излучения	78
3.4. Заключение к главе 3	85
Заключение	86
Список публикаций по теме работы	88
Список цитированной литературы	90
Благодарности	98

## Введение

#### Актуальность

В настоящее время активно проводятся фундаментальные и прикладные исследования, направленные на освоение терагерцового (ТГц) интервала частот ( $10^{11}-10^{13}$  Гц) [1]. Промышленно выпускаемые электровакуумные генераторы волн ТГц-диапазона, такие как лампы обратной волны и гиротроны, активно применяются на практике. В то же время существует возможность получать ТГц-волны с помощью нелинейно-оптических свойств кристаллов. Это открывает простор для создания компактных источников излучения, не требующих сильных магнитных полей и высоковольтного питания в отличие от электровакуумной техники. Данная тема является актуальной и востребованной, поскольку излучение ТГц-диапазона находит широкое применение на практике. Оно используется для неразрушающего контроля качества выпускаемой продукции [2], в газоанализе [3], [4], медицинской диагностике [5], [6], для дистанционной идентификации предметов [2]; прорабатывается возможность создания высокоскоростных систем ТГц-связи [7]. Для разработки твердотельных источников ТГц-волн применяются как радиофизические методы, предполагающие использование радиотехнических устройств (например антенн, резонаторов), так и методы нелинейной и лазерной оптики.

Одним из способов получения ТГц-излучения является нелинейно-оптическое преобразование частоты излучения лазеров инфракрасного и видимого диапазона в полупроводниковых кристаллах. Сюда входит генерация на разностной частоте при накачке двухчастотным лазерным излучением и возбуждение широкополосного ТГц-излучения фемтосекундными лазерными импульсами [1], [8]–[13]. Перспективным нелинейно-оптическим материалом для создания источников ТГц-излучения является монокристалл дифосфида цинка-германия ZnGeP<sub>2</sub>. Он обладает высоким порогом оптического пробоя, хорошей теплопроводностью, механической прочностью, стойкостью к повышенной влажности и агрессивным средам, большими значениями температурной, угловой и спектральной ширин синхронизма [14], а также высокими величинами коэффициентов нелинейной восприимчивости и двулучепреломления, достаточными для выполнения условий фазового согласования в широких спектральных диапазонах [15]. В кристалле ZnGeP<sub>2</sub> была получена генерация монохроматического излучения мощностью ~1 Вт в диапазоне 2,7-2,94 ТГц (90-98 см<sup>-1</sup>) на разностной частоте при накачке двухчастотным лазерным излучением [11] и генерация широкополосного сигнала ТГц-излучения в интервале 0,1–3 ТГц (3,3–100 см<sup>-1</sup>) при накачке фемтосекундными лазерными импульсами (λ ~ 1,15–1,6 мкм) [13]. В работе [13] также было проведено сравнение интенсивностей широкополосного ТГц-излучения,



Рис. 1. Диэлектрические спектры  $\varepsilon'(v)$  и  $\varepsilon''(v)$ , рассчитанные авторами работы [16] из спектров ИК-отражения при комнатной температуре в ориентации  $E \perp c$  (сплошная линия) и  $E \parallel c$  (пунктирная линия); 1, 2 — данные субмиллиметровых измерений. Штриховкой показано расхождение между экспериментальными данными и результатом моделирования для ориентации  $E \perp c$ .

полученного на кристаллах GaP и GaAs. Было показано, что генерация электромагнитных волн с использованием кристалла ZnGeP<sub>2</sub> в несколько раз эффективнее.

Распространяясь в кристалле, лазерное излучение поглощается при взаимодействии с кристаллической решёткой. Также поглощается и генерируемое излучение. Поскольку области накачки и генерации ТГц-излучения разнесены по частоте, то важно знать дисперсию коэффициента поглощения в обеих областях. Механизмы поглощения как излучения накачки, так и генерируемого ТГц-излучения можно разделить на собственные, присущие данному кристаллу и обусловленные строением и динамикой кристаллической решётки, и несобственные, связанные с наличием в нём различных дефектов [16]. Минимизация влияния несобственных механизмов поглощения осуществляется рядом способов постростового воздействия, например, традиционным отжигом [17] или облучением электронами [18]–[20]. Авторам работы [20] путём облучения монокристалла ZnGeP<sub>2</sub> электронами при варьировании условий воздействия на образец удалось эффективно (в 3–5 раз) уменьшить поглощение излучения накачки в диапазоне 2-8 мкм. Но данных о возможном поглощении генерируемого ТГц-излучения в этой публикации нет. Вместе с тем, возникающие при облучении кристалла точечные дефекты вакансионного [18] типа сами могут являться источником дополнительного поглощения излучения ТГц-диапазона, если они образуют дипольный момент, взаимодействующий с данным излучением [21], [22]. В настоящее время не исследованы механизмы (как собственные, так и несобственные), формирующие диэлектрические потери в ТГц-диапазоне. В работе [16] авторы методами ЛОВ- и ИК-Фурье-спектроскопии исследовали спектры поглощения излучения в диапазоне 10-600 см<sup>-1</sup> кристаллом ZnGeP<sub>2</sub>. Было обнаружено расхождение между экспериментальным и модельным спектрами мнимой части диэлектрической проницаемости  $\varepsilon''(v)$  на низкочастотном краю исследуемого диапазона. На рис. 1 штриховкой показано данное расхождение в ориентации  $E \perp c$ . Было высказано предположение, что поглощение излучения ТГц-диапазона в кристалле ZnGeP<sub>2</sub> вызвано проводимостью друдевского типа. На рис. 2 [18], [19] показана зависимость удельного сопротивления  $\rho_0 = \sigma_0^{-1}$  кристалла ZnGeP<sub>2</sub> от дозы электронного облучения D, демонстрирующая вначале уменьшение, а затем рост статической проводимости  $\sigma_0$ . При этом открытым остаётся вопрос о возможном дополнительном поглощении в области генерации ТГц-излучения, возникающем в результате облучения кристалла ZnGeP<sub>2</sub> электронами.

Таким образом, актуальность настоящей работы обусловлена дефицитом информации о диэлектрических параметрах монокристалла ZnGeP<sub>2</sub>, определяющих поглощение излучения в ТГц-диапазоне, что существенно затрудняет практическое применение данного материала.



Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления  $\rho_0$  кристалла ZnGeP<sub>2</sub> от дозы облучения электронами D (по материалам работ [18], [19]).

#### Цель диссертационной работы:

определить механизмы дипольного поглощения электромагнитных волн ТГцдиапазона в монокристалле ZnGeP<sub>2</sub> методами ТГц- и ИК-спектроскопии в широкой частотно-температурной области путём изучения резонансных и нерезонансных полос.

#### Основные задачи диссертационной работы.

- Получить спектры отражения и пропускания облучённого и необлучённого образцов монокристалла ZnGeP<sub>2</sub> в диапазоне 5 – 5 000 см<sup>-1</sup> и температурном интервале 10–300 К путём объединения данных измерений в ТГц- и ИК-диапазонах.
- Провести модельные расчёты диэлектрических параметров монокристалла ZnGeP<sub>2</sub> в соответствии с известными теоретическими концепциями и исследовать их температурную эволюцию.
- 3. Изучить влияние облучения монокристалла ZnGeP₂ электронами с энергией 4 МэВ и дозой 1,8·10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup> на коэффициент поглощения и диэлектрическую проницаемость данного материала.

### Научная новизна

- 1. Впервые выполнено систематическое исследование поглощения ТГц-излучения в монокристалле ZnGeP<sub>2</sub> методами ТГц- и ИК-спектроскопии.
- Впервые установлено, что доминирующий вклад в поглощение электромагнитных волн в ТГц-диапазоне наряду с фононами вносят двухфононные разностные процессы, а вклад статической проводимости незначителен.
- Впервые обнаружено, что облучение кристалла ZnGeP<sub>2</sub> электронами приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости на терагерцовых частотах при неизменности коэффициента поглощения.

### Практическая значимость диссертационной работы

Результаты диссертационной работы являются основой для расчёта параметров нелинейно-оптического кристалла ZnGeP<sub>2</sub>, необходимых при создании эффективных источников ТГц-излучения.

#### Положения и результаты, выносимые на защиту:

- Поглощение электроманитных волн ТГц-диапазона в монокристалле ZnGeP<sub>2</sub> преимущественно определено многофононными разностными процессами, вклад которых превышает фононный более чем на порядок.
- Статическая проводимость на уровне 10<sup>-6</sup>−10<sup>-8</sup> Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> даёт вклад в поглощение ТГцизлучения на 2–4 порядка меньше вкладов однофононных и многофононных процессов.
- Облучение монокристалла ZnGeP<sub>2</sub> электронами с энергией 4 МэВ и дозой 1,8·10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup> приводит к понижению диэлектрической проницаемости на 3%, не меняя при этом величину поглощения ТГц-излучения.

#### Достоверность полученных результатов

Экспериментальные результаты получены на оборудовании, которое использовалось для исследования твердых тел с различными структурными, электродинамическими и радиофизическими свойствами. В работе использованы известные физические модели и математические методы. Геометрические характеристики образца соотносятся с применёнными моделями. Результаты воспроизводимы в различных условиях и соответствуют, там где возможно провести сопоставление, литературным данным.

#### Апробация работы

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и семинарах:

- 2<sup>nd</sup> International Conference "Terahertz and Microwave radiation: Generation, Detection and Applications" («TERA-2012», 20–22 июня 2012 г., Москва).
- IX Всероссийский семинар по радиофизике миллиметровых и субмиллиметровых волн (26 февраля — 1 марта 2013 г., Нижний Новгород).
- XIV Всероссийская школа-семинар «Физика и применение микроволн». Секция 7: «Взаимодействие электромагнитного излучения с веществом» («Волны-2013», 20–25 мая 2013 г., Можайск).
- 4. XIV Всероссийская школа-семинар «Волновые явления в неоднородных средах». Секция 4: «Спектроскопия и томография» («Волны-2014», 26–31 мая 2014 г., Можайск).
- XV Всероссийская школа-семинар «Физика и применение микроволн» имени А.П. Сухорукова. Секция 4: «Радиофотоника» («Волны-2015», 1–6 июня 2015 г., Москва — Можайск).

 XV Всероссийская школа-семинар «Волновые явления в неоднородных средах» имени А.П. Сухорукова. Секция 5: «Радиофотоника» («Волны-2016», 5–10 июня 2016 г., Москва — Можайск).

#### Личный вклад автора

Все результаты получены автором лично или при его непосредственном участии. Автор принимал участие в постановке задачи, проведении экспериментов, обработке и анализе результатов, подготовке текстов статей и докладов на конференциях, лично выступал с устными и стендовыми докладами.

#### Публикации

Основные результаты диссертации изложены в 10 работах [A1–A10]. Из них 4 опубликованы в журналах из перечня рекомендованных ВАК РФ [A1–A4]. Список публикаций приведён в конце диссертации перед списком литературы.

#### Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, трёх глав, заключения, выводов и списка литературы из 97 наименований. Общий объём работы составляет 98 страниц, включая 39 рисунков и 6 таблиц.

В Главе 1 рассмотрены механизмы поглощения электромагнитных волн ТГцдиапазона в полупроводниках. Обсуждены условия применимости различных расчетных моделей для определения и разделения вкладов резонансных и нерезонансных механизмов в поглощение ТГц-излучения.

В Главе 2 дано описание экспериментальных методик, с помощью которых исследовано пропускание и отражение электромагнитных волн монокристаллическими образцами ZnGeP<sub>2</sub> в диапазоне частот 5 – 5 000 см<sup>-1</sup> и температурном интервале 10 – 300 К. Приведены характеристики исследованных образцов. Проанализированы измеренные и рассчитанные (с применением моделей, описанных в главе 1) спектры пропускания и отражения плоскопараллельных образцов ZnGeP<sub>2</sub> в поляризациях  $E \parallel c$  и  $E \perp c$ .

В Главе 3 изложены результаты дисперсионного анализа исходных экспериментальных спектральных исследований монокристалла ZnGeP<sub>2</sub> в ТГц-ИК-диапазоне. Получены и проанализированы спектры диэлектрического отклика и выявлены основные механизмы, ответственные за формирование поглощения ТГц-излучения в образце. Исследовано влияние облучения кристалла ZnGeP $_2$  электронами с энергией 4 МэВ и дозой 1,8 $\cdot 10^{17}$  см $^{-2}$  на поглощение электромагнитных волн ТГц-диапазона.

В заключении сформулированы основные выводы диссертационной работы.

# Глава 1. Механизмы поглощения электромагнитных волн терагерцового диапазона в полупроводниках

Поскольку целью работы является изучение механизмов поглощения электромагнитных волн ТГц-диапазона полупроводниковым кристаллом ZnGeP<sub>2</sub>, то за основу взяты материальные уравнения Максвелла [23], в которых наиболее информативными величинами являются комплексные диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon^*$  и динамическая проводимость  $\sigma^*$ . Для немагнитных материалов данные параметры связаны следующим образом.

$$\operatorname{div} \mathbf{D}(v) = 4\pi\rho(v), \qquad (1)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{H}(\mathbf{v}) = 0, \qquad (2)$$

$$\operatorname{rot}\overline{\mathrm{E}}(v) = -\frac{1}{c}\frac{\partial\overline{\mathrm{H}}(v)}{\partial t},\qquad(3)$$

$$\operatorname{rot} \overline{\mathrm{H}}(v) = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathrm{D}(v)}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \overline{\mathrm{j}}(v), \qquad (4)$$

$$\overline{\mathbf{D}}(v) = \boldsymbol{\varepsilon} \ast (v) \overline{\mathbf{E}}(v), \tag{5}$$

в соответствии с законом Ома:

$$\mathbf{j}(\mathbf{v}) = \boldsymbol{\sigma} * (\mathbf{v}) \mathbf{E}(\mathbf{v}), \tag{6}$$

 $\varepsilon^*$  описывает взаимодействие электромагнитных волн с упругими колебаниями кристаллической решётки,  $\sigma^*$  — отклик системы диполей, которые взаимодействуют с электрическим полем. Частотная дисперсия и температурная зависимость данных параметров определяют механизмы поглощения излучения кристаллом.

Резонансное поглощение электромагнитного излучения колебаниями кристаллической решётки приходится на ТГц- и ИК-диапазоны. В случае колебаний, сопровождающихся разделением зарядов (полярных колебаний), поглощение проявляется в спектрах отражения и пропускания электромагнитного излучения в виде характерных линий. Их параметры определены строением кристаллической решётки [24], [25], эффективными зарядами [26], [27], силовыми константами взаимодействия и приведёнными массами ионов [28], [29]. Для ухода от рассмотрения движения каждого атома в отдельности И.Е. Тамм в 1932 г. ввёл понятие фонона — кванта колебательного движения атомов решётки. Колебаниям кристаллической решётки присущ ангармонизм, который играет роль в том числе в формировании многочастичных процессов, в которых участвуют несколько фононов. Переходы фононов между ветвями в зоне Бриллюэна могут сопровождаться поглощением энергии фотона. Эти переходы вызывают появление нерезонансных полос в спектрах. Многочастичные процессы также приходятся на ТГц- и ИК-диапазоны. Для описания влияния проводимости, однофононных и многофононных процессов применяется ряд теоретических моделей, которые изложены далее.

## 1.1. Модель проводимости Друде

Поскольку в работе изучается поглощение ТГц-излучения полупроводниковым кристаллом, то ожидается наличие вклада свободных носителей заряда в динамическую проводимость, которая в широком частотном диапазоне описывается моделью Друде [30]. Данная модель устанавливает связь комплексной проводимости  $\sigma$ \* с циклической частотой электромагнитной волны  $\omega$  и средним временем между двумя последовательными соударениями  $\tau$ . В модели Друде рассматриваются независимые друг от друга электроны, которые свободно движутся и периодически рассеиваются на неподвижных ионах. Уравнение движения свободного электрона с эффективной массой *m* и зарядом *e* в переменном электрическом поле  $E(t) = E_0 \exp(i\omega t)$  выглядит следующим образом [31]:

$$m\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{m}{\tau}\frac{dx}{dt} = -eE(t).$$
<sup>(7)</sup>

Решение уравнения (7) имеет вид:

$$\sigma^{*}(\omega) = \frac{\sigma_{0}}{1 - i\omega\tau} = \frac{1}{4\pi} \frac{\omega_{pl}^{2}}{\frac{1}{\tau} - i\omega},$$
(8)

где  $\sigma_0$  — статическая проводимость,  $\omega_{pl}$  — плазменная частота:

$$\sigma_0 = \frac{\tau}{4\pi} \omega_{pl}^2 \,, \tag{9}$$

$$\omega_{pl} = \sqrt{\frac{4\pi n e^2}{m}} \,. \tag{10}$$

Статическая проводимость  $\sigma_0$  определяется эмпирически на низких частотах. Если выделить действительную  $\sigma_1$  и мнимую  $\sigma_2$  части проводимости, соотношение (8) примет вид:

$$\sigma^*(v) = \sigma_1(v) + i\sigma_2(v) = \frac{\sigma_0\gamma^2}{v^2 + \gamma^2} + i\frac{\sigma_0v\gamma}{v^2 + \gamma^2},$$
(11)

где 
$$v = \frac{1}{\lambda} = \frac{\omega}{2\pi c}$$
 — частота в [см<sup>-1</sup>],  $\gamma = \frac{1}{2\pi c\tau}$  — затухание в [см<sup>-1</sup>].

На рис. 3 [32] приведены типичные частотные зависимости электродинамических характеристик друдевского проводника: действительной  $\sigma_1$  и мнимой  $\sigma_2$  частей проводимости и действительной части диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'$ .  $\sigma_2$  всегда больше нуля и при  $v = \gamma$  принимает максимальное значение. Также  $\sigma_1 = \frac{\sigma_0}{2}$  при  $v = \gamma$ . Функция потерь

$$-\operatorname{Im}\left(\frac{1}{\varepsilon^{*}}\right) = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^{2} + \varepsilon''^{2}}$$
(12)



Рис. 3. Частотная зависимость электродинамических характеристик друдевского проводника: действительной  $\sigma_1$  и мнимой  $\sigma_2$  частей проводимости и действительной части диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'$  [32].

максимальна на экранированной плазменной частоте

$$v_{pl}^{scr} = \frac{v_{pl}}{\sqrt{\varepsilon_{\infty}}},\tag{13}$$

соответствующей продольному коллективному возбуждению — плазмону. Вклад статической проводимости в коэффициент отражения имеет максимальное значение на низких частотах и резко падает в районе частоты  $v_{pl}^{scr}$  (плазменный край).

#### 1.2. Взаимодействие излучения с кристаллической решёткой

Связь в монокристалле ZnGeP<sub>2</sub> является ионно-ковалентной, поэтому в его спектрах присутствуют ИК-активные полярные фононные моды. В работе [33] проводится расчёт колебаний решётки при взаимодействии электромагнитной волны с простым двухатомным кристаллом. В частности, выводится следующее дисперсионное соотношение:

$$n^{2} = \varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_{0} - \varepsilon_{\infty}}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_{0}}\right)^{2}},$$
(14)

где  $\omega_0$  — частота, при которой показатель преломления *n* и диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon$  обращаются в бесконечность;  $\varepsilon_0$  — статическая диэлектрическая проницаемость, измеренная на низких частотах,  $\varepsilon_{\infty}$  — высокочастотная диэлектрическая проницаемость.

На рис. 4 [33], [34] продемонстрировано взаимодействие электромагнитной волны с колебаниями кристаллической решётки в инфракрасном диапазоне. Линия *a* — электромагнитные колебания в вакууме. Линиями *c* и *d* показаны, соответственно, продольные (LO) и поперечные (TO) колебания кристаллической решётки в отсутствие взаимодействия с излучением. Частоты этих колебаний определены следующими соотношениями:

$$\omega_{TO} = \omega_0 \,, \tag{15}$$

$$\omega_{LO} = \omega_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty}} \,. \tag{16}$$

Учёт взаимодействия приводит к смещению LO-моды на более высокие частоты и к решению гиперболического типа для TO-колебаний. Верхняя часть гиперболы (кривая b) иллюстрирует распространение поперечных электромагнитных волн в кристалле. Асимптотой для линии b является линия  $b_1$ , наклон которой определяет высокочастотный показатель преломления  $n_{\infty}$ . Таким образом, на высоких частотах решётка взаимодействует с излучением как нормальная преломляющая среда с коэффициентом преломления  $n_{\infty}$ .

На частотах между LO- и TO-модами показатель преломления принимает мнимое значение, и падающее электромагнитное излучение полностью отражается кристаллом.

Нижней ветвью гиперболы показаны механические колебания кристаллической решётки с небольшим радиационным вкладом. Если волновой вектор принимает значение  $\overline{k} \to \infty$ , ТО-мода представляет собой механические колебания решётки. Если  $\overline{k} \to 0$ , то ТО-мода представляет собой электромагнитные колебания. Наклон касательной к дисперсионной ветви электромагнитного излучения определяет высокочастотный коэффициент преломления  $n_0$ .



Рис. 4. Взаимодействие электромагнитной волны с колебаниями кристаллической решётки в инфракрасном диапазоне [33], [34], где a — электромагнитная волна в вакууме,  $b_1$  электромагнитная волна в среде без учёта дисперсии, b, e — электромагнитные волны с учётом дисперсии, c — продольные колебания решётки (приближённый расчёт), d — поперечные колебания решётки (приближённый расчёт), f — истинные колебания решётки.

Разница между  $n_0$  и  $n_\infty$  определена диэлектрическим вкладом дипольного колебания в статическую проницаемость. Чем больше LO-TO-расщепление, тем больше вклад данного дипольного колебания и тем больше коэффициент отражения на частотах ниже  $\omega_{TO}$ .

Для описания резонансного поглощения электромагнитных волн ТО-фононами применяется аддитивная трёхпараметрическая модель гармонических осцилляторов Лоренца и/или факторизованная четырёхпараметрическая модель Лиддена — Сакса — Теллера.

### 1.3. Модель Лоренца

Модель Лоренца применяется для определения параметров мод функции диэлектрического отклика. Модель Лоренца основывается на рассмотрении уравнения движения заряженной частицы с учётом возвращающей силы в изменяющемся по гармоническому закону электромагнитном поле [35]:

$$m\frac{d^2x}{dt^2} + m\Gamma\frac{dx}{dt} + m\omega_0^2 x = -eE(t), \qquad (17)$$

где e — эффективная заряд, m — приведённая масса диполя,  $\Gamma$  — коэффициент затухания,  $m\omega_0^2 x$  — вклад возвращающей силы.

В общем случае в модели Лоренца комплексная функция диэлектрического отклика представляет собой сумму вкладов гармонических осцилляторов, спектры действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости рассчитываются по следующим формулам [35]:

$$\varepsilon'(v) = \varepsilon_{\infty} + \sum_{j} \frac{\Delta \varepsilon_{j} v_{j}^{2} (v_{j}^{2} - v^{2})}{(v_{j}^{2} - v^{2})^{2} + v^{2} \gamma_{j}^{2}},$$
(18)

$$\varepsilon''(v) = \sum_{j} \frac{\Delta \varepsilon_{j} v_{j}^{2} v \gamma_{j}}{\left(v_{j}^{2} - v^{2}\right)^{2} + v^{2} \gamma_{j}^{2}},$$
(19)

где  $v_j$  — собственная частота в [см<sup>-1</sup>],  $\Delta \varepsilon_j$  — диэлектрический вклад в статическую проницаемость и  $\gamma_j$  — затухание, определяющее время жизни *j*-того поперечного фононного резонанса;  $\varepsilon_{\infty}$  — высокочастотная диэлектрическая проницаемость. Особенностью модели Лоренца является её аддитивность, что позволяет определять эволюцию параметров каждой моды при изменении термодинамических условий независимо от остальных резонансов.

При перекрытии контуров мод с одинаковой поляризацией, расположенных близко по частоте, происходит обмен энергией между ними. Это приводит к изменению формы спектральных линий и собственных частот осцилляторов. В этом случае используется модель связанных осцилляторов [35]:

$$\varepsilon_{j}^{*}(v) = \frac{s_{1}(v_{2}^{2} - v^{2} + iv\gamma_{2}) + s_{2}(v_{1}^{2} - v^{2} + iv\gamma_{1}) - 2\sqrt{s_{1}s_{2}}(\alpha_{\pm} + iv\delta_{\pm})}{(v_{1}^{2} - v^{2} + iv\gamma_{1})(v_{2}^{2} - v^{2} + iv\gamma_{2}) - (\alpha_{\pm} + iv\delta_{\pm})^{2}},$$
(20)

где  $s_k = \Delta \varepsilon_k v_k^2$  — сила осциллятора (k = 1, 2),  $\alpha_{\pm}$  — действительная константа связи, характеризующая изменение частот взаимодействующих осцилляторов,  $\delta_{\pm}$  — мнимая константа связи, отвечающая за изменение формы спектральных линий взаимодействующих осцилляторов. Перенормировка частот определяется следующим соотношением [35], [36]:

$$v_{\pm}^{2} = \frac{1}{2} \left( v_{1}^{2} + v_{2}^{2} \right) \pm \sqrt{\frac{1}{4} \left( v_{1}^{2} - v_{2}^{2} \right)^{2} + \alpha_{\pm}^{2}} .$$
(21)

Для определения константы  $\alpha_{\pm}$  необходимо знать частоты невзаимодействующих мод. Если это невозможно,  $\alpha_{\pm}$  традиционно полагается равной нулю.

Введение мнимой константы связи  $\delta_{\pm}$  позволяет правильно описать форму спектра. При этом нужно учитывать, что использование модели взаимодействующих осцилляторов может привести к значительному искажению спектра диэлектрических потерь  $\varepsilon''(v)$  и отрицательным значениям поглощения вследствие перекачки энергии между модами.

Модель Лоренца хорошо работает вблизи резонансов, для которых расщепление на продольную и поперечную компоненты мало и величины затуханий оптических LO- и TO-мод близки. Данные условия с хорошей точностью выполняются в отношении простых ионных двухатомных кристаллов со стабильной решёткой. В кристаллах с неустойчивой структурой отклонения от этих требований достаточно велики, и целесообразно использовать четырёхпараметрическую факторизованную модель дисперсии Лиддена — Сакса — Теллера (LST).

## 1.4. Модель Лиддена — Сакса — Теллера, Куросавы

В работе [37] авторами рассмотрены свободные колебания в простой нейтральной кубической решетке. Было установлено, что оптическая ветвь содержит две ТО-моды с кулоновской силой, в  $\frac{4\pi}{3}$  раза большей, чем поляризация, и одну LO-моду с кулоновской силой, в  $\frac{8\pi}{3}$  раза большей, чем поляризация. Дополнительная энергия приводит к увеличению частоты продольных колебаний. Результаты работы [37] были использованы при формулировании соотношения Лиддена — Сакса — Теллера, связывающего собственные частоты поперечных и продольных колебаний кристаллической решётки [38]:

$$\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} = \frac{v_{LO}^2}{v_{TO}^2} \,. \tag{22}$$

где  $v_{LO}$ ,  $v_{TO}$  — собственная частота продольного и поперечного оптических фононов, соответственно. Увеличение количества LO- и TO-мод (рассмотрение многоатомного базиса) [39] и учёт затухания продольных  $\gamma_{jLO}$  и поперечных  $\gamma_{jTO}$  фононов приводит к обобщённому соотношению LST [40]–[42]:

$$\varepsilon^{*}(v) = \varepsilon_{\infty} \prod_{j} \frac{v_{jLO}^{2} - v^{2} + i\gamma_{jLO}v}{v_{jTO}^{2} - v^{2} + i\gamma_{jTO}v}.$$
(23)

Диэлектрический вклад каждой моды определяется из выражения (23) в приближении γ→0 [43]:

$$\Delta \varepsilon_{j} = \varepsilon_{\infty} \frac{v_{jLO}^{2} - v_{jTO}^{2}}{v_{jTO}^{2}} \prod_{k \neq j} \frac{v_{kLO}^{2} - v_{jTO}^{2}}{v_{kTO}^{2} - v_{jTO}^{2}}.$$
(24)

В отличие от модели Лоренца, в модели LST диэлектрический вклад осциллятора зависит от произведения параметров всех остальных мод.

Необходимо также принять во внимание, что затухание фононных резонансов является функцией, зависящей от частоты [44]. Поэтому правильный набор параметров получается только для диапазона частот в некоторой близости от резонанса. При удалении от него начинает проявляться частотная зависимость функции затухания, не учитываемая ни в модели Лоренца, ни в модели LST, в которых затухание полагается константой.

## 1.5. Процессы многофононного поглощения

Ангармонизм колебаний кристаллической решётки, кроме уширения спектральных линий, обусловливает многофононное поглощение, т.е. взаимодействие электромагнитной волны с двумя и более фононами [45]. Данные процессы являются собственными механизмами поглощения излучения и присущи всем твёрдым телам с ионным и ионноковалентным типами химической связи. Основным критерием при описании многофононного поглощения является выполнение законов сохранения энергии и импульса [46]–[48]. В случае разностных двухфононных переходов поперечный акустический (ТА) фонон поглощает фотон и переходит на поперечную оптическую (ТО) ветвь. Энергия поглощённого фотона равна разности энергий ТО- и ТА-мод:

$$\hbar\omega_{\phi\sigma\sigma\sigma} = \hbar\omega_{TO} - \hbar\omega_{TA}. \tag{25}$$

Импульс поглощённого фотона:

$$\hbar \vec{k}_{\phi omona} = \hbar \vec{k}_{TO} - \hbar \vec{k}_{TA}.$$
(26)

Импульс фотона составляет пренебрежимо малую величину, поэтому закон сохранения импульса для разностных двухфононных процессов принимает вид:

$$\hbar \vec{k}_{TO} = \hbar \vec{k}_{TA} \,. \tag{27}$$

В случае суммарных двухфононных процессов при аннигиляции фотона возникают ТО- и ТА-фонон. Законы сохранения энергии и импульса для суммарных процессов записываются следующим образом:

$$\hbar\omega_{\phi o m o \mu a} = \hbar\omega_{TO} + \hbar\omega_{TA}, \qquad (28)$$

$$\hbar \vec{k}_{\phi omoha} = \hbar \vec{k}_{TO} + \hbar \vec{k}_{TA} \,. \tag{29}$$

На рис. 5 представлена схема возможных двухфононных разностных процессов [47]. Переходы **S** (same-branch) в ИК-спектрах неактивны, т.к. для них не выполняется закон сохранения импульса. Процессы **E** (energy-conserving) также неактивны из-за ограничений по фазовым скоростям. На рис. 5 фазовая скорость определяется касательной к графику. Видно, что вектор фазовой скорости изменяет своё направление на противоположное. Активными в ИК-диапазоне являются переходы **D** (different-branch) [47], [49]. На частотах выше фононных резонансов проявляются суммарные двухфононные процессы [48], [50].





FIG. 1. Schematic representation of three important two-phonon absorption processes: *E*, energy-conserving,  $D, \omega < \omega_j - \omega_i$  with phonons *i* and *j* on different branches, and *S*,  $\omega < \omega_j - \omega_i$  with phonons *i* and *j* on the same branch.

Рис. 5. Двухфононные процессы поглощения в ионных кристаллах [47].

В силу того, что заселённость акустической ветви имеет выраженную температурную зависимость, а заселённость оптической ветви — слабую, то интенсивность разностных переходов между ними определяется заселённостью акустической ветви на границе зоны Бриллюэна в соответствии с законом Бозе — Эйнштейна [46]:

$$\overline{n_i} = \left(e^{\frac{\hbar\omega_i}{k_b T}} - 1\right)^{-1},$$
(30)

где  $n_i$  — количество частиц в *i*-том состоянии,  $\hbar\omega_i$  — энергия *i*-го состояния,  $k_{\rm b}$  — постоянная Больцмана, T — температура. При значительной заселённости фононами акустической ветви и последующей их переброске на оптическую ветвь многофонноные переходы являются предметом исследования наряду с фононными механизмами.

Индикатором двухфононных разностных процессов в спектрах является линейно изменяющийся с температурой диэлектрический вклад  $\Delta \varepsilon_j$  модельных осцилляторов при неизменности их ширины и положения по частоте, обусловленный изменением интенсивности переходов вследствие уменьшения заселённости акустической ветви при охлаждении [46]. В ТГц-диапазоне частот диэлектрические потери определяются однофононными и многофононными процессами. Для определения вклада многофононных разностных процессов необходимо выделить однофононный вклад. Параметрами фононного резонанса являются величины  $\Delta \varepsilon_j$ ,  $v_j$ ,  $\gamma_j$ . Согласно правилу сумм, диэлектрический вклад  $\Delta \varepsilon_j$  фонона не зависит от температуры [51]:

$$\int_{0}^{\infty} \sigma(v) dv = \frac{\pi n e^2}{2m},$$
(31)

где  $\sigma$  — проводимость, e — заряд носителя, m — его масса, n — концентрация носителей заряда. Собственная частота  $v_j$  изменяется с температурой в соответствии с законом [52], [53]:

$$v_{j} = v_{j0} \left( 1 - \Gamma_{j} \frac{\Delta V}{V} \right), \tag{32}$$

где  $v_{j0}$  — собственная частота в отсутствие деформации,  $\frac{\Delta V}{V}$  — относительное изменение объёма кристалла,  $\Gamma_j$  — коэффициент Грюнайзена. В работе [54] исследуется ангармонизм монокристалла ZnGeP<sub>2</sub> в широком интервале температур. При охлаждении образца от 300 до 4 К изменение собственной частоты каждой моды мало и составляет 2–4 см<sup>-1</sup>, и этим изменением на TГц-частотах можно пренебречь. Поэтому основным параметром, определяющим температурную эволюцию контура однофононного резонанса является затухание  $\gamma_j$  [45], [55].

Таким образом, по температурному поведению затухания  $\gamma_j$  и вклада мод  $\Delta \varepsilon_j$  можно определить природу механизмов поглощения электромагнитного излучения. Уменьшение коэффициента затухания  $\gamma_j$  при охлаждении образца укажет на однофононный вклад. Уменьшение же  $\Delta \varepsilon_j$  с температурой приведёт к нарушению правила сумм (31). В этом случае доминирующую роль в поглощении ТГц-излучения будут играть двухфононные разностные процессы.

### 1.6. Заключение к главе 1

Проведён анализ собственных механизмов поглощения электромагнитного ТГцизлучения в полупроводниках. Обсуждены условия применимости различных расчётных моделей для определения и разделения вкладов в поглощение резонансных и нерезонансных механизмов. Рассмотрены вклады в поглощение статической проводимости, однофононных и многофононных процессов. Показано, что по температурному поведению затухания  $\gamma_j$  и вклада мод  $\Delta \varepsilon_j$  можно разделить однофононные и многофононные процессы поглощения. Можно заключить, что модели, рассмотренные в настоящей главе, позволяют в полной мере описать поглощение электромагнитного излучения в монокристалле ZnGeP<sub>2</sub>, определённое различными механизмами диэлектрических потерь.

# Глава 2. Экспериментальные методы изучения распространения волн терагерцового диапазона в полупроводниках

Методы инфракрасной Фурье-спектроскопии и субмиллиметровой ЛОВспектроскопии (ЛОВ — лампа обратной волны) активно и разрабатываются, и совершенствуются на протяжении нескольких десятков лет. Для генерации, эффективного управления интенсивностью и поляризацией электромагнитных волн ТГц-диапазона и их регистрации в работе были использованы инфракрасный Фурье-спектрометр «Bruker IFS-113v» и субмиллиметровый ЛОВ-спектрометр «Эпсилон». Спектральные измерения проведены в диапазоне частот  $5 - 5\ 000\ \text{см}^{-1}$  в температурном интервале 10–300 К. Спектры пропускания  $ZnGeP_2$  в диапазоне 5–32 см<sup>-1</sup> измерены на субмиллиметровом ЛОВ-спектрометре, спектры пропускания в диапазоне 25–350 см<sup>-1</sup> — на ИК-Фурье-спектрометре. Диапазон температур, в котором получены спектры пропускания, простирается от 10 до 300 К. При комнатной температуре на ИК-спектрометре были измерены спектры отражения в диапазоне 30–700 см<sup>-1</sup>.

В настоящей главе рассмотрены методы субмиллиметровой ЛОВ-спектроскопии и инфракрасной Фурье-спектроскопии, дана общая информация о методе спектроскопии с временным разрешением. Также приведены результаты спектральных ИК- и СБММ-измерений.

# 2.1. Инфракрасная Фурье-спектроскопия. ИК-спектрометр «Bruker IFS-113v»

Для генерации инфракрасного излучения и изучения механизмов его поглощения кристаллом ZnGeP<sub>2</sub> применяется спектрометр «Bruker IFS-113v». В основе ИК-спектроскопии лежит интерферометр Майкельсона (рис. 6). Электромагнитное излучение падает на светоделитель, разбивающий его на два пучка, которые затем отражаются от двух зеркал (подвижного и неподвижного) обратно. Сойдясь на пластинке, разделённые пучки интерферируют. Результирующая интенсивность *I* сигнала зависит от их разности хода *d*. Зависимость I(d) — Фурье-образ спектра излучения источника. Далее волновой пучок попадает на образец, а затем на детектор. Чтобы получить интенсивность отражения как функцию от частоты, нужно вычислить обратный Фурье-образ интерферограммы I(d). Для получения итогового ИК-спектра производится деление спектра с установленным в спектрометр образцом на калибровочный спектр без образца (пропускание) или с зеркалом (отражение). Принципы работы Фурье-спектрометров, методы обработки и преобразования интерферограмм изложены в работах [56], [57].

На рис. 7 и 8 приведены фотографии камеры интерферометра ИК-Фурьеспектрометра «Bruker IFS-113v» и схема его оптической части, соответственно. Прибор состоит из четырёх отделений: источника, интерферометра, измерительной камеры и детекторов. Для того чтобы обеспечить перекрытие всего спектрального диапазона, конфигурация оптического тракта спектрометра предусматривает смену источников излучения, делителей светового пучка, оптических фильтров и детекторов излучения. Набор оптических элементов подбирается так, чтобы получить максимальное отношение сигнал/шум и исключить поглощение электромагнитной волны элементами оптического тракта.

В качестве источника электромагнитных волн ИК-диапазона используются ртутная лампа, глобар и галогенная лампа накаливания. Частота генерируемого ими излучения управляется путём регулирования напряжения питания. С помощью чёрного полиэтилена удаляется ультрафиолетовая часть излучения, чтобы не произошло возникновение центров окраски в оптических элементах, расположенных на пути хода светового пучка. Интерферометр Майкельсона оснащён двухсторонним зеркалом на воздушной подушке. Это позволяет удвоить разность хода светового пучка и, следовательно, увеличить разрешение в два раза. В измерительной камере зеркала направляют луч либо на систему зеркал для измерения спектров отражения (рис. 8, слева), либо в канал для измерения спектров пропускания (рис. 8, сперава). Линейно поляризованное излучение, необходимое для исследования электродинамических параметров нелинейно-оптического кристалла ZnGeP<sub>2</sub>,



Рис. 6. Блок-схема интерферометра Майкельсона.



Рис. 7. Камера интерферометра ИК-Фурье-спектрометра «Bruker IFS-113v».





формируется с помощью поляризаторов.

На Фурье-спектрометре измеряется интерферограмма и, таким образом, непосредственное определение частоты излучения не требуется, поэтому в качестве приёмников применяются неселективные детекторы излучения с высокой чувствительностью и низким уровнем шума, а именно: оптико-акустические преобразователи [58], пироэлектрические детекторы [59] и охлаждаемые болометры [60].

Все четыре отделения спектрометра размещены в герметичном корпусе и откачиваются до давления 0,1–1 Торр, чтобы исключить паразитное поглощение электромагнитного излучения, вносимое атмосферой. Прибор регистрирует спектры отражения и пропускания с точностью 2–3%, которая ухудшается на 10–20% на краях рабочего диапазона. Для проведения низкотемпературных измерений спектров в диапазоне температур 10–300 К применялся криостат оптического типа.

Фурье-спектрометры по сравнению с дисперсионными решёточными приборами обладают рядом важных достоинств. Первое заключается в том, что разрешающая способность не зависит от величины апертуры, поэтому можно работать с пучком большого сечения и использовать детекторы с большими телесными углами (с большей светосилой) без снижения разрешения. Эта особенность известна как выигрыш Жакино [61]. Второе преимущество Фурье-спектрометров состоит в том, что информация обо всём спектральном диапазоне получается за каждый интервал времени сканирования, вследствие чего достигается выигрыш во времени записи спектра при одинаковом отношении сигнал/шум. Данная особенность называется выигрышем Фелжета, или мультиплекс-фактором [62]. Третьим преимуществом является использование в Фурье-спектрометрах гелий-неонового лазера для правильной идентификации спектральных линий и управления отсчётами интерферограммы в процессе перемещения подвижного зеркала. Это позволяет определять положение спектральных линий с точностью, соразмерной величине стабильности опорного лазерного сигнала (для гелий-неонового лазера ~10<sup>-6</sup>). Данная особенность известна как выигрыш Конн [63].

Серьёзным недостатком Фурье-спектрометров является невозможность проведения фазовых измерений. Это влечёт необходимость для расчёта параметров диэлектрического отклика образца при взаимодействии с электромагнитной волной использовать соотношения Крамерса — Кронига с экстраполяциями на высокие и низкие частоты. Данный подход оказывает значительное влияние на качество полученных спектров электродинамических параметров кристалла. Дополнение ИК-спектров данными точных СБММ-измерений с помощью ЛОВ-спектрометра позволяет получить правильные спектральные зависимости на низкочастотном краю исследуемого диапазона.

## 2.2. Субмиллиметровая ЛОВ-спектроскопия. СБММ-спектрометр «Эпсилон»

Для генерации и последующего детектирования электромагнитных волн субмиллиметрового диапазона после их взаимодействия с исследуемым образцом применяются методы ЛОВ-спектроскопии [64]–[68]. В ЛОВ-спектрометрах излучение распространяется в открытом пространстве, и используются квазиоптические методы. В качестве источника монохроматического излучения СБММ-диапазона используются лампы обратной волны (ЛОВ). Их устройство и принцип работы изложены в литературе [69]–[71]. Лампы различного типа позволяют получить излучение в области частот от 30 до 1450 ГГц (1 – 50 см<sup>-1</sup>). На рис. 9 [32] показаны диапазоны генерации ламп обратной волны.

Ответственная за генерацию волн СБММ-диапазона часть спектрометра состоит из высоковольтного источника питания, магнитной системы, системы охлаждения и сменных источников излучения, в роли которых выступают пакетированные и непакетированные ЛОВы. В корпус пакетированной лампы встроена фокусирующая магнитная система. Пакетированные ЛОВы генерируют излучение с частотой вплоть до 180 ГГц. Непакетированные лампы работают на более высоких частотах, но при этом требуют более высокого напряжения питания и установки в фокусирующую магнитную систему [72] с величиной магнитного поля, достигающего значений до 1,2 Тл.

ЛОВ генерирует интенсивное монохроматическое излучение, которое сохраняет когерентность на расстоянии более 2 м. Это позволяет проводить фазовые измерения с помощью двухлучевого интерферометра Маха — Цандера (Рождественского), установленного в тракт [73]. Степень монохроматичности излучения определяется стабильностью блока питания и составляет  $\Delta v/v \sim 10^4 - 10^{-5}$ . Подавая различное анодное напряжение, можно изменять условия генерации и таким образом управлять частотой электромагнитных волн. Частота излучения перестраивается в пределах ±30% от центрального значения диапазона. Питание лампы осуществляется с помощью высоковольтного блока питания вручную или посредством компьютера [74].

Излучение ЛОВ стабильно по времени: зависимость мощности от напряжения воспроизводится с точностью до 1%. Отношение сигнал/шум составляет порядка  $10^4-10^6$ . При этом перепад мощности выходного сигнала изменяется от 1 до 100 мВт в зависимости от рабочего частотного диапазона. Для расширения динамического диапазона регистрируемого сигнала до значений  $10^6-10^7$  применяются тонкоплёночные аттенюаторы.



Рис. 9. Области генерации ламп обратной волны (тип ЛОВ обозначен цифрой) [32].

Исследуемый кристалл ZnGeP<sub>2</sub> обладает выраженной анизотропией электродинамических свойств, и для его изучения необходимо линейно поляризованное излучение. Оно формируется с помощью проволочных поляризаторов, и степень поляризации достигает 99,99% [75].

В качестве приёмника электромагнитных волн СБММ-диапазона служат оптикоакустический преобразователь [58], пироприёмник [59] или болометр [60], преобразующие энергию СБММ-излучения в электрические импульсы, пропорциональные мощности сигнала. Амплитудный модулятор управляет частотой идущих пакетов для последующего синхронного детектирования и усиления сигнала.

Измерения спектров на СБММ-спектрометре проводятся по однолучевой схеме, реализуемой в два этапа. Регистрация спектров осуществляется по точкам посредством ступенчатой перестройки напряжения питания лампы. Сначала регистрируется аппаратная функция спектрометра  $I_0(v)$ . Затем в оптический тракт устанавливается образец и записывается сигнал, представляющий суперпозицию аппаратной функции и отклика образца I(v). Результирующий спектр определяется путем деления двух соответствующих массивов чисел:  $I(v)/I_0(v)$ .

На рис. 10 и 11 представлены, соответственно, фотография и схема субмиллиметрового спектрометра «Эпсилон» на основе ламп обратной волны, разработанного в отделе субмиллимметровой спектроскопии ИОФ РАН и совершенствуемого на протяжении нескольких десятилетий. Измерительный тракт спектрометра выполнен по квазиоптической схеме. Излучение, выходящее из источника 1 в открытое пространство, коллимируется в плоскопараллельный пучок полиэтиленовой линзой 2 и, после прохождения измерительной схемы, фокусируется такой же линзой на входное окно детектора 8. Диафрагма 3 при необходимости отсекает боковые лепестки диаграммы направленности генерации ЛОВ. Детектор согласован по частоте с частотой вращения амплитудного модулятора 5. Сигнал с детектора усиливается и после преобразования системой регистрации в цифровую форму передаётся на компьютер. Поляризаторами излучения 6 служат одномерные проволочные решётки, период которых много меньше длины волны. В качестве аттенюаторов 4 применяются тонкие металлические плёнки, нанесённые на подложку из полиэтиленгликольтерефталата. Для определения электродинамических характеристик образцов при температурах от 10 до 300 К в тракт установлен криостат оптического типа 7 [76]. Окна криостата изготовлены из полиэтиленовых плёнок, которые обеспечивают минимальный уровень стоячих волн. Все элементы тракта собраны на оптическом столе и установлены на оптическую скамью. Такая конфигурация установки позволяет интегрировать в неё дополнительные устройства. Таким образом, одним из преимуществ субмиллиметрового



Рис. 10. Субмиллиметровый ЛОВ-спектрометр «Эпсилон».



Рис. 11. Схема субмиллиметрового ЛОВ-спектрометра «Эпсилон» на пропускание: 1 — источник сигнала, 2 — линзы, 3 — диафрагмы, 4 — аттенюаторы, 5 — амплитудный модулятор, 6 — поляризаторы, 7 — криостат с образцом, 8 — приёмник сигнала.

ЛОВ-спектрометра является простота адаптации его оптического тракта к конкретным особенностям эксперимента.

На ЛОВ-спектрометре измеряются спектры коэффициентов пропускания Tr и отражения R образца, фазы прошедшей  $\varphi$  и отражённой волны  $\psi$ . Эти величины связаны между собой следующими соотношениями [64], [65]:

$$Tr = e^{-4\pi k d\nu} \frac{(1-R)^2 + 4R\sin^2 \psi}{\left(1 - Re^{-4\pi k d\nu}\right)^2 + 4Re^{-4\pi k d\nu}\sin^2\left(2\pi n d\nu + \psi\right)},$$
(33)

$$\varphi = 2\pi n dv - \arctan\left(\frac{k(n^2 + k^2 - 1)}{(n^2 + k^2)(2 + n)n} + \arctan\left(\frac{Re^{-4\pi k dv} \sin 2(2\pi n dv + \psi)}{1 - Re^{-4\pi k dv} \cos 2(2\pi n dv + \psi)}\right), \tag{34}$$

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2},$$
(35)

$$\psi = \operatorname{arctg} \frac{2k}{n^2 + k^2 - 1},$$
(36)

где v — частота в [см<sup>-1</sup>], d — толщина образца, n — показатель преломления, k — коэффициент экстинкции.

Из измеренных спектров Tr(v) и  $\varphi(v)$  (или R(v) и  $\psi(v)$ ) путём решения системы уравнений определяются спектры оптических параметров материала образца *n* и *k*. Зная *n* и *k*, можно рассчитать следующие характеристики: комплексную диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon^*(v) = \varepsilon' + i\varepsilon''$ :

$$\varepsilon' = n^2 - k^2, \tag{37}$$

$$\varepsilon'' = 2nk , \qquad (38)$$

комплексную динамическую проводимость  $\sigma^*(v)$ , комплексную магнитную восприимчивость  $\mu^*(v)$ , тангенс угла диэлектрических потерь  $tg \delta$ , коэффициент поглощения  $\alpha$ , коэффициент двулучепреломления  $\Delta n$ . Из спектров, измеренных на ЛОВ-спектрометре, диэлектрические параметры исследуемых образцов рассчитываются без привлечения соотношений Крамерса — Кронига и дисперсионного моделирования [64], [77]. При этом точность определения величины  $\varepsilon'$  — не хуже 5%,  $\varepsilon''$  — не хуже 10%.

В области высокой прозрачности плоскопараллельного образца ZnGeP<sub>2</sub> в результате многократного отражения волн внутри кристалла в нём реализуется условие многолучевой интерференции — эффект Фабри — Перо. В этом случае спектры пропускания Tr(v)представляют собой типичную интерференционную картину (рис. 12). Этих спектров пропускания достаточно для определения электродинамических параметров материала, и выполнение дополнительных измерений фазы  $\varphi(v)$  не требуется.


Рис. 12. Характерный спектр пропускания образца ZnGeP<sub>2</sub> с выраженной интерференцией, измеренный на ЛОВ-спектрометре «Эпсилон» с использованием лампы «OB-40».

Показатель преломления *n* и коэффициент экстинкции *k* в этом случае определяются по приближённым формулам [77]:

$$n = \frac{m}{2dv_{\max}},\tag{39}$$

$$k = -\frac{\ln Tr_{\max}}{4\pi dv_{\max}},\tag{40}$$

где *v<sub>max</sub>* — частота *m*-ного максимума интерференции в [см<sup>-1</sup>], *Tr<sub>max</sub>* — коэффициент пропускания в максимуме, *d* — толщина образца.

Управление излучение ЛОВ, запись спектров и последующий расчёт комплексного показателя преломления  $n^* = n + ik$ ,  $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon''$  и других электродинамических параметров осуществляются с помощью программного обеспечения, разработанного в отделе субмиллимметровой спектроскопии ИОФ РАН Ю.Г. Гончаровым и С.П. Лебедевым. На рис. 13 представлен интерфейс программы TScan в режиме расчёта спектра пропускания плоскопараллельного слоя.



Рис. 13. Интерфейс программы TScan в режиме расчёта спектра пропускания плоскопараллельного слоя.

#### 2.3. Спектроскопия с временным разрешением

В качестве альтернативы генерации излучения с помощью ЛОВ, когда для охвата всего СБММ-диапазона требуется более десяти ламп, интерес представляет метод спектроскопии с временным разрешением — TDS-спектроскопии (TDS — time domain spectroscopy) [1], [78], [79]. В качестве источника и приёмника электромагнитных волн ТГцдиапазона в данном устройстве служат антенны, нанесённые на полупроводниковую подложку. ТГц-волны генерируются при воздействии на данные структуры фемтосекундными (~10<sup>-15</sup> с) импульсами титан-сапфирового лазера, которые возбуждают в полупроводнике свободные носители. Приложенное электростатическое поле формирует импульс фототока, который ускоряет их, и они генерируют ТГц-излучение. Длительность такого импульса варьируется в зависимости от материала подложки. Часть лазерного импульса, ответвляясь в линию задержки, направляется на приёмную антенну, в которой также возбуждает свободные носители. ТГц-волна вызывает электрическое поле между электродами детектора. Это приводит к возникновению импульса тока, который регистрируется спектрометром. Блок-схема устройства приведена на рис. 14.

Особенность TDS-спектроскопии состоит в генерации широкополосного TГцизлучения от 50 ГГц до 4 ТГц, что позволяет прописывать спектр исследуемого образцов данном диапазоне частот за один цикл измерений. Другое преимущество TDSспектроскопии заключается в прямом измерении электрического поля и, как следствие, определение диэлектрических параметров образцов без привлечения соотношений Крамерса — Кронига. При этом импульсный характер TDS-спектроскопии устанавливает фундаментальное ограничение на его спектральное разрешение, которое заключается в ухудшении частотного разрешения при увеличении динамического диапазона [80]. Также к недостаткам относится малая мощность рабочего излучения, которая составляет ~10 нВт [78], и относительно невысокое отношение сигнал/шум ~30% [79]. Всё это существенно сужает круг возможностей TDS-спектроскопии по исследованию поглощения ТГцизлучения в кристалле.



Рис. 14. Блок-схема спектрометра с временным разрешением.

## 2.4. Программная среда WASF для моделирования спектров диэлектрического отклика

Определение параметров дисперсионных моделей и вычисление на их основании спектров диэлектрического отклика выполнено в программной среде WASF. Данная программа была разработана в отделе субмиллимметровой спектроскопии ИОФ РАН В.В. Войцеховским для операционной системы MS DOS и переработана под MS Windows Ш. Шульцем (Steffen Schultz). Программа оснащена многооконным режимом работы, необходимым для панорамного расчёта спектров. В каждое из окон загружаются спектры пропускания и отражения, измеренные в разных диапазонах частот с различным разрешением на ИК-Фурье-спектрометре «Bruker IFS-113v» и СБММ-спектрометре «Эпсилон» и для различных толщин образца. Такой подход позволяет произвести подробное исследование образца в широком интервале частот.

В каждом окне программы WASF задаётся функция (пропускание, отражение и др.), которая должна быть определена в соответствии с параметрами дисперсионной модели (Друде, Лоренца и др.). Их определение осуществляется путём минимизации среднеквадратичного отклонения рассчитываемого спектра от экспериментальных данных.

Сначала выбирается необходимая модель. В случае модели Лоренца также задаётся необходимое число осцилляторов (рис. 15). Затем в окне изменения параметров для каждой модели независимо определяются параметры:  $\Delta \varepsilon_j$ ,  $v_j$ ,  $\gamma_j$  — для лоренцианов (рис. 16),  $\sigma_0$  и  $\gamma$  — для модели проводимости Друде (рис. 17). Полученные параметры используются, чтобы с помощью формул, приведённых в главе 1, рассчитать спектры величин активированных в соответствующих окнах программы (рис. 18). На рис. 18 точками показаны экспериментальные, линиями — модельные спектры пропускания Tr(v) (вверху) и отражения R(v) (внизу) необлучённого образца ZnGeP<sub>2</sub> в ориентации  $E \perp c$ .

После того, как подбор параметров модельных осцилляторов выполнен, рассчитываются требуемые спектры электродинамического отклика. На рис. 19 в дополнение к спектрам R(v) и Tr(v) показаны рассчитанные спектры коэффициента поглощения  $\alpha(v)$  и мнимой части диэлектрической проницаемости  $\varepsilon''(v)$ , дополненные точными значениями, которые получены из данных СБММ-измерений. Одновременное моделирование спектров пропускания и отражения с учётом точных данных СБММ-измерений позволило получить полную информацию о взаимодействии электромагнитной ТГц-волны с кристаллом ZnGeP<sub>2</sub>.

insert / remove terms			×		
current model: Model_1  possible terms  Drude conductivity (0)  Lorentzian (4) Relaxator (0) coupled Lorentzians (2) 4-parameters Lorentzian (0) Magnetic Lorentzian (0) effective (0) eff. medium Drude (0) example term (makro) (0)  description of term: Lorentzian:	insert terms >> <td>selected terms 1: coupled Lorentzians 2: coupled Lorentzians 3: Lorentzian 4: Lorentzian 5: Lorentzian 6: Lorentzian</td> <td>move up move down arrange alphabetically</td>	selected terms 1: coupled Lorentzians 2: coupled Lorentzians 3: Lorentzian 4: Lorentzian 5: Lorentzian 6: Lorentzian	move up move down arrange alphabetically		
exit					

Рис. 15. Выбор дисперсионной модели.

parameter dialog	X
epsilon infinity coupled Lorentzians (1) coupled Lorentzians (2) coupled Lorentzians (3) Lorentzian (4) Lorentzian (5) Lorentzian (6)	close
Image: Second secon	automatic fitting mark all mark none
	help
layer Layer_1 🗾 layer thickness 0.40100000000 millimeter 🔄 🏋 🚮 model Model_1	🔽 freqsymbols
profile 1 profile 2 profile 3 profile 5 profile 6 profile 7 profile 8	🔲 fast draw

Рис. 16. Окно управления параметрами лоренциана при приведении вида модельного спектра в соответствие экспериментальному.

parameter dialog	×
epsilon infinity Drude conductivity (1) damping (cm-1) 🔽 5E8 🗙 🙀	close
sigma dc (Ohm-1 cm-1) 🔽 0.00001 📉 🕅 🚮	automatic fitting mark all
	mark none
	help
layer Layer_1 💌 layer thickness 1.68500000000 millimeter 💌 🏋 就 model Model_1 💌	freqsymbols
	🔲 fast draw

Рис. 17. Окно управления параметрами модели Друде при приведении вида модельного спектра в соответствие экспериментальному.



Рис. 18. Окно программы WASF с экспериментальными (точки) и модельными (линии) спектрами пропускания и отражения необлучённого образца  $ZnGeP_2$  в ориентации  $E \perp c$ .



Рис. 19. Окно программы WASF с экспериментальными и модельными спектрами необлучённого образца ZnGeP<sub>2</sub> в ориентации  $E \perp c$ . В спектре  $\varepsilon''(v)$  зелёными точками нанесены данные СБММ-измерений.

#### 2.5. Исследуемые образцы монокристалла ZnGeP<sub>2</sub>

Объектами исследования в настоящей работе выбраны монокристаллические образцы полупроводника ZnGeP<sub>2</sub>. Данный материал относится к группе тройных полупроводников типа  $A^{II}B^{IV}C_2^{V}$ . Он имеет структуру халькопирита (пространственная группа  $D_{2d}^{12}$ =1/42d) с параметрами решетки a = 5,465 Å, c = 10,708 Å, в которой отсутствует центр симметрии [81]. ZnGeP<sub>2</sub> является положительным нелинейно-оптическим кристаллом. Направляя излучение вдоль соответствующих оптических осей, можно получать как обыкновенный, так и необыкновенный луч. Материал имеет высокое значение диэлектрической восприимчивости второго порядка ( $d_{36}$  = 75·10<sup>-12</sup> м/В), относительно высокую удельную теплопроводность, слабую температурную зависимость показателей преломления, достаточное для выполнения условия фазового согласования двулучепреломление [82] (из данных СБММ-измерений в работе получено значение  $\Delta n \sim 0,03$ ). ZnGeP<sub>2</sub> является непрямозонным полупроводником. В литературе он характеризуется тремя величинами запрещённой зоны, определяемыми строением валентной зоны: A', B' и C'. Минимальное значение ширины запрещённой зоны составляет 1,99 эВ при комнатной температуре [83], [84].

Строение кристаллической решётки ZnGeP<sub>2</sub> представлено на рис. 20. Кристалл имеет сложный базис. В элементарной ячейке содержится восемь атомов, что соответствует двум формульным единицам Z = 2. Теоретико-групповой анализ допускает существование 24 фононных ветвей. Длинноволновые нормальные колебания распределены по типам симметрии следующим образом:  $A_1 + 2A_2 + 3B_1 + 4B_2 + 7E$ . В ИК-спектрах активны моды  $B_2(z)$  и E(x, y) [85], [86].

В работе использованы монокристаллы ZnGeP<sub>2</sub>, полученные в Институте мониторинга климатических и экологических систем (ИМКЭС). Для выращивания кристаллов ZnGeP<sub>2</sub> применяются методы Бриджмена [17], [87], Чохральского [88], твёрдофазных реакций [89] и двухтемпературного синтеза [90]. Заготовка, из которой вырезаны рабочие образцы, получена из расплава методом Бриджмена в вертикальной ориентации с затравочным кристаллом снизу [17]. Схема ростовой установки представлена на рис. 21. Для инициирования процесса роста использован затравочный кристалл с ориентацией (001). После его подплавления при температуре 1034 °С была осуществлена выдержка в течение 24 ч для установления стационарного состояния поверхности раздела между затравочным кристаллом и расплавом. Затем ростовой контейнер перемещался вниз со скоростью ~0,5 мм/ч. По завершении кристаллизации всего объёма расплава выращенный кристалл с ор



Рис. 20. Строение кристаллической решётки ZnGeP<sub>2</sub>.



Рис. 21. Схема термической установки для выращивания кристаллов методом Бриджмена в вертикальном варианте, где 1 — паровая фаза, 2 — расплав, 3 — выращиваемый кристалл, 4 — затровочный кристалл, 5 — нагревательные модули, 7 — теплоизолятор [17].

скоростью ~4 мм/ч опускался вниз, в изотермическую область с температурой ~990 °С. Далее производилось медленное охлаждение ростовой установки до температуры ~600 °С. Затем аппарат выключался и неконтролируемо охлаждался до комнатной температуры. Результат процесса роста показан на рис. 22. Состав кристалла при данном способе получения является номинально стехиометрическим. Отклонение от стехиометрии составляет 1–2% [17]. Блочная структура отсутствует. В случае сбоя в процессе роста её наличие можно обнаружить, подвергнув поверхность кристалла шлифовке.

Выращенный слиток был проверен на предмет оптического качества в диапазоне 2,5–50 мкм (200 – 4 000 см<sup>-1</sup>). Для этого на боковой поверхности цилиндра осуществлена шлифовка двух параллельных плоских «дорожек», ориентированных по плоскости (100) или (110) в зависимости от того, какой тип синхронизма предполагается использовать в последующей подготовке нелинейных элементов, затем проведены полировка и контроль пропускания по всей «дорожке» на длине волны 5 мкм (в области максимальной прозрачности) на ИК-спектрофотометре SPECORD М-80. Кристаллы, пропускающие меньше 35% интенсивности такого излучения, забраковывались.

Из полученной заготовки были вырезаны ориентированные плоскопараллельные пластины. Их облучение электронами выполнено на установке, устройство и характеристики которой изложены в работе [91]. Оптимальные параметры облучения были выбраны на основании исследований [20]: энергия электронов — 4 МэВ и доза — 1,8·10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup>. В этом случае достигается появление необходимого количества дефектов, и не происходит разрушение кристалла. Воздействие на образец при заданных условиях было произведено с обеих сторон, что обеспечило однородное распределение вводимых дефектов [92]. Контроль статической проводимости  $\sigma_0$  показал, что она меняется от значений ~10<sup>-6</sup> Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> для необлучённого образца до значений ~10<sup>-7</sup>-10<sup>-8</sup> Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> для облучённого. На рис. 23 представлены исследуемые в данной работе образцы. В работе для СБММ- и ИК-измерений использованы необлучённые кристаллы с геометрическими размерами 11,5×13,5 мм, d ~ 0,405 мм (№1) и 5,5×10,5 мм, d ~ 1,545 мм (№2). Различие толщин образцов позволило повысить точность определения комплексной диэлектрической проницаемости в СБММдиапазоне. Размеры облучённого кристалла для измерений на ЛОВ-спектрометре «Эпсилон»: 5,5×10 мм, d ~ 1,685 мм (№3) и для измерений на Фурье-спектрометре «Bruker IFS-113v»: 5,5×8 мм, d ~ 0,8 мм (№4).



Рис. 22. Выращенный слиток монокристалла ZnGeP<sub>2</sub> (фотография предоставлена А.И. Грибенюковым).



Рис. 23. Исследованные в работе образцы монокристалла ZnGeP<sub>2</sub>, где 1, 2 — необлучённые; 3, 4 — облучённые.

#### 2.6. Результаты спектральных СБММ- и ИК-измерений

В данном разделе приводятся результаты спектральных измерений монокристалла ZnGeP<sub>2</sub> и их первичный анализ. На рис. 24 приведены спектры отражения R(v) монокристалла ZnGeP<sub>2</sub> при комнатной температуре в диапазоне 30–500 см<sup>-1</sup> для двух поляризаций: E||c, показанной на рис. 24, *a*, и  $E\perp c$ , показанной на рис. 24, *b*. Точками показаны данные, полученные в эксперименте. Сплошными линиями в диапазоне 100–500 см<sup>-1</sup> показан расчёт спектра отражения по аддитивной модели осцилляторов Лоренца (18), (19) в приближении полубесконечного слоя. При ориентации вектора *E* линейно поляризованного излучения параллельно оси *c* кристалла зарегистрировано две полосы отражения в ИК-спектре. Для ориентации  $E\perp c$  выявлено четыре ИК-полосы. Причём максимальную величину коэффициента отражения дают пики, расположенные в интервале 250–450 см<sup>-1</sup>. При моделировании спектров отражения моделями классических осцилляторов максимальное согласие экспериментального и расчётного спектров достигнуто в области частот 250–450 см<sup>-1</sup>, а для низких частот наблюдается существенное расхождение.



Рис. 24. Спектры отражения R(v) ZnGeP<sub>2</sub> (точки — эксперимент, линии — модельный расчёт) в ориентации  $E \parallel c$  (*a*) и  $E \perp c$  (*б*), измеренные при комнатной температуре.

Можно предположить, что рост отражения на низкочастотном участке спектра связан с низкочастотным возбуждением в кристалле ZnGeP<sub>2</sub>, например плазмоном. С целью интерпретации предположения, является ли данное поведение экспериментальных данных свидетельством дипольного возбуждения, следует рассмотреть спектры пропускания Tr(v)монокристалла ZnGeP<sub>2</sub>, которые показаны на рис. 25. В случае подтверждения в них данная полоса должна привести к появлению сильной линии поглощения. Для двух поляризаций —  $E \parallel c$  (рис. 25, *a*) и  $E \perp c$  (рис. 25, *б*) — точками показаны экспериментальные данные при комнатной температуре, линиями — модельные спектры. В спектрах пропускания видно, что образец прозрачный, полос поглощения, связанных с возможным присутствием механизмов поглощения излучения на низкой частоте, не наблюдается. Следует рассмотреть альтернативные варианты такого поведения коэффициента отражения. В спектрах пропускания в диапазоне 40–120 см<sup>-1</sup> для поляризации  $E \parallel c$  и в диапазоне 40–140 см $^{-1}$  для поляризации  $E \perp c$  присутствует выраженная интерференция, которая свидетельствует о высокой прозрачности образца и выполнении условия Фабри — Перо. Такая же интерференция должна реализовываться в спектрах отражения, а её нет. Отсюда следует вывод, что данный рост отражения связан с методикой измерения, характеризующейся в общем плане теоремой Котельникова [93], а в частности тем, что при данной конфигурации работы спектрометра выборка при оцифровке интерферограммы не даёт достаточного количества точек для правильного построения спектра отражения. Это приводит к тому, что точки в экспериментальном спектре после Фурье-преобразования представляют собой усреднённую огибающую интерференционной картины. На основании данного вывода и с учётом экспериментальных спектров пропускания на рис. 24 пунктирной линией на частотах ниже 150 см<sup>-1</sup> были достроены спектры отражения в пределе полубесконечного слоя. Таким образом, такое поведение спектров отражения в данном интервале частот является достоверным.

В экспериментальных спектрах пропускания на рис. 25 присутствуют широкие ИКактивные пики в интервале 250–450 см<sup>-1</sup>, которые также были обнаружены в спектрах отражения. Также спектры пропускания демонстрируют узкие асимметричные резонансные линии в области 120 см<sup>-1</sup> для ориентации  $E \parallel c$  и в области 140 см<sup>-1</sup> для ориентации  $E \perp c$ , соответствующие ИК-активным резонансам и в силу малости своих диэлектрических вкладов не зарегистрированные в спектрах отражения. Линиями на рис. 25 представлены модельные спектры пропускания, полученные при совместной обработке экспериментальных спектров пропускания и отражения.



Рис. 25. Спектры пропускания Tr(v) ZnGeP<sub>2</sub> (точки — эксперимент, линии — модельный расчёт) в ориентации  $E \parallel c$  (*a*) и  $E \perp c$  (*б*), измеренные при комнатной температуре.

На рис. 26 приведены широкодиапазонные экспериментальные и расчётные спектры отражения ZnGeP<sub>2</sub>. Точками 1 показаны экспериментальные данные с более высокой частотой выборки, чем на рис. 24. Интерференционная картина в данном случае выглядит как набор хаотически разбросанных точек. Красной линией 2 на рис. 26 показан модельный спектр отражения в приближении полубесконечного слоя. Серая область (линия 3) участок модельного спектра отражения, рассчитанный по модели плоскопараллельного слоя толщиной ~1,6 мм. Таким образом, сопоставление модельного спектра 3 с экспериментальными точками 1 указывает на то, что данные точки являются не шумом, а интерференцией, которая проявилась в результирующих спектрах подобным образом вследствие оцифровки, связанной с Фурье-преобразованием.

С помощью модели полубесконечного слоя из интерференции в спектрах пропускания в СБММ-диапазоне (рис. 27), измеренных на ЛОВ-спектрометре, по формулам (39), (40) с высокой точностью рассчитаны показатель преломления *n* и коэффициент экстинкции *k*, через которые затем вычислена величина коэффициента отражения для полубесконечного слоя. Эти данные, приведённые на рис. 26 зелёными точками, показывают, что модель полубесконечного слоя на низких частотах не проявляет никаких дополнительных полос поглощения. Если бы там присутствовало возбуждение, то даже в спектре очень толстого образца (практически полубесконечного слоя) наблюдалась бы линия поглощения. Но после расчёта из спектра пропускания по формулам Френеля в спектре отражения она отсутствует. Таким образом, с помощью калибровочных данных, полученных на ЛОВ-спектрометре, было доказано, что разброс точек в экспериментальных спектрах отражения плоскопараллельного образца обусловлен неразрешённой интерференцией.

Было проведено моделирование спектра отражения с варьированием толщины образца, которое показало, что для пластинки толщиной ~10 мм интерференция в нёй будет минимальной и её спектр будет соответствовать спектру в пределе полубесконечного слоя. Увеличение разрешения спектра отражения для получения частотной зависимости, демонстрирующей реальное отражение, неоправданно, поскольку в соответствии с формулой (35) в области малых k и слабой дисперсии n оно не чувствительно к слабым полосам поглощения. В результате параметры выраженных резонансных полос извлекаются из спектров отражения, а параметры слабых линий — из спектров пропускания.



Рис. 26. Экспериментальные и расчётные спектры отражения R(v) и пропускания Tr(v) монокристалла ZnGeP<sub>2</sub> в ориентации  $E \perp c$  при комнатной температуре. Точки 1 — эксперимент, красная линии 2 — модельный расчёт для полубесконечного образца, серая линия 3 — модельный расчёт для плоскопараллельного образца толщиной 1,6 мм. Точки зелёного цвета — калибровочные данные СБММ-измерений.



Рис. 27. Экспериментальные спектры пропускания монокристалла  $ZnGeP_2$  в СБММдиапазоне в ориентации  $E \perp c$  при T = 300 К (точки — эксперимент, линия — расчёт по формулам Френеля).

Из широкодиапазонного спектра отражения (рис. 26) видно, что на частотах выше 800 см<sup>-1</sup> наблюдается резкий подъём коэффициента отражения *R*. С целью объяснения данного явления аналогично тому, как было сделано на низких частотах, проведены измерения спектра пропускания Tr(v) на высоких частотах. На вставке рис. 26 представлен экспериментальный спектр пропускания, измеренный в поляризации  $E \perp c$  в интервале частот 500 – 5 000 см<sup>-1</sup>. В области спектра ниже 800 см<sup>-1</sup> зарегистрировано пять полос поглощения, выше 800 см<sup>-1</sup> образец становится прозрачным. Это приводит к тому, что на частотах выше границы прозрачности регистрируемый спектр отражения содержит в себе компоненты отражения как от передней, так и от задней граней (см. рис. 28). В сумме эти компоненты дают подъём, который наблюдается в данном спектре. То есть, реальный коэффициент отражения от полубесконечного слоя оказывается равным наблюдаемому только в области до 800 см<sup>-1</sup>.



Рис. 28. Иллюстрация отражения излучения от плоскопараллельного образца.

В таблицах 1 и 2 приведены параметры дисперсионного моделирования экспериментальных спектров отражения (рис. 24) и пропускания (рис. 25), измеренных при комнатной температуре в двух поляризациях. Подгонка расчётных спектров к экспериментальным данным выполнена по модели Лоренца (18), (19). Для описания асимметричных, сильно уширенных полос использована модель взаимодействующих осцилляторов (20). Приведённые параметры модельных осцилляторов характеризуют практически все линии поглощения в мнокристалле ZnGeP<sub>2</sub>. Они содержат как фононные полосы, отмеченные курсивом, так и дополнительные линии, природу которых предстоит обсуждать. Из таблиц видно, что сумма диэлектрических вкладов фононных резонансов ΣΔε<sub>Φ</sub> составляет 1,6 для поляризации  $E \parallel c$  и 2,1 для поляризации  $E \perp c$ . В то же время величина высокочастотной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_{\infty}$  равна 10,2 для  $E \parallel c$  и 9,7 для  $E \perp c$ . Если эти данные сопоставить с данными по диэлектрическим материалам, которые аналогичным образом интенсивно изучаются через анализ резонансных и нерезонансных полос поглощения, то там сумма диэлектрических вкладов фононных резонансов существенно выше вклада электронов *ε*∞ [94], [95]. Аномально большая величина высокочастотной диэлектрической проницаемости ε<sub>∞</sub> ~ 10 обусловлена в том числе вкладом электронных переходов с примесных уровней, расположенных в запрещённой зоне [81]. Малая величина фононного вклада указывает на преимущественно ковалентный характер химических связей в кристалле ZnGeP<sub>2</sub> со сравнительно небольшой долей ионности.

В таблицах 1 и 2 приведён тип симметрии для ИК-активных фононов. В поляризации E || c они имеют тип  $B_2(z)$ , в поляризации  $E \perp c$  — тип E(x, y) согласно работам [85], [96]. Фононный резонанс на частоте 120 см<sup>-1</sup> в ориентации E || c в этих публикациях не был зарегистрирован. Его тип симметрии  $B_2(z)$  установлен согласно работе [54]. Остальные пики выходят за рамки фононного спектра из теоретико-группового анализа, поэтому их анализ и интерпретация осуществляются иным способом. Поглощение на высоких частотах может определяться суммарными процессами и мелкими уровнями [95]. Вклад высокочастотных механизмов описан параметром  $\varepsilon_{\infty}$ . Их детальный анализ выходит за рамки данной работы, так как её цель — изучение поглощения излучения ТГц-диапазона. Поэтому анализируется поведение низкочастотного участка спектра и именно дополнительных к фононным полос поглощения. Для этого были проведены спектральные измерения в широком интервале температур 10–300 К.

Таблица 1.

Параметры дисперсионного моделирования спектров пропускания и отражения в ТГц-ИКдиапазоне монокристалла ZnGeP<sub>2</sub> при T=300 К в ориентации  $E||c, \varepsilon_{\infty}=10,2.$ 

Осциллятор	Δε	ν, cm <sup>-1</sup>	γ, см <sup>-1</sup>	δ, cm <sup>-2</sup>	Тип симметрии
1.1	0,001	39	15	17	
1.2	0,02	97	62		
2.1	0,006	120	1,9	-9.5	<b>B</b> <sub>2</sub> (z) [54]
2.2	0,002	131	13	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	
3.1	0,006	191	29	2.6	
3.2	0,008	209	38	2,0	
4.1	0,003	225	15	0.21	
4.2	0,005	237	20	0,21	
5	0,002	254	11		
6	0,006	266	24		
7	0,01	288	15		
8.1	1,3	342	3,5	-1,5	<b>B</b> <sub>2</sub> (z) [85], [96]
8.2	0,3	400	2,7		<b>B</b> <sub>2</sub> (z) [85], [96]
	$\sum \Delta \varepsilon_{\phi} = 1, 6$				

Таблица 2.

Параметры дисперсионного моделирования спектров пропускания и отражения в ТГц-ИКдиапазоне монокристалла ZnGeP<sub>2</sub> при T=300 К в ориентации  $E \perp c$ ,  $\varepsilon_{\infty}$ =9,7.

Осциллятор	Δε	ν, cm <sup>-1</sup>	γ, см <sup>-1</sup>	δ, см <sup>-2</sup>	Тип симметрии [85], [96]
1.1	0,0009	39	15	-60	
1.2	0,021	97	62		
2.1	0,007	136	17	-1.95	
2.2	0,003	141	2	1,75	E(x,y)
3	0,004	142,5	2		E(x,y)
4	0,3	201	3,4		E(x,y)
5	0,5	327	5,9		E(x,y)
6	1,0	365	3		E(x,y)
7	0,3	384	1,3		E(x,y)
	$\sum \Delta \varepsilon_{\phi} = 2,1$				

Экспериментальные спектры пропускания Tr(v) в ориентации  $E\perp c$ , измеренные при 300 и 10 К, показаны на рис. 29. Видно, что спектры сильно различаются. При понижении температуры происходит значительный рост пропускания, который указывает на снижение поглощения электромагнитного излучения. Фононные резонансы, находящиеся в области 140, 200 и выше 300 см<sup>-1</sup>, при температуре 10 К стали существенно у́же, дополнительные линии поглощения исчезли или минимизировали свой вклад. Пропускание в интервале 200–300 см<sup>-1</sup> выросло в разы. Тем не менее даже при 10 К в нём наблюдаются тонкие структуры, которые требуют серьёзного анализа.

Дисперсия спектра пропускания, которая характеризует его спад по мере приближения к частотам ИК-активных фононов, определяется затуханием этих фононов. Поэтому в первом приближении следует описать соответствующие фононы и на основе их параметров рассчитать спектры пропускания. На рис. 30 для двух температур — 300 К (*a*) и 10 К (б) — точками 1 показан экспериментальный спектр пропускания, линией 2 — расчётный спектр пропускания, полученный по параметрам только оптических фононов. Из рисунка следует, что фононный вклад не даёт полного описания поглощения ТГцизлучения. Модель гармонического осциллятора Лоренца (18), (19), которая описывает фононы с учётом слабого ангармонизма, вызванного их затуханием, не может в полной мере отразить реальный спектр пропускания в ТГц-диапазоне. Реальное поглощение оказывается выше рассчитанного только по параметрам фононных резонансов. Различие между экспериментальным спектром пропускания 1 и модельным спектром 2 указывает на присутствие вклада дополнительных механизмов дипольного поглощения в виде сложного контура. Расчётный спектр, в котором данный вклад учтён с помощью модели связанных гармонических осцилляторов (20), показан линией 3. Из сравнения спектров пропускания при 300 и 10 К следует, что при охлаждении разница между экспериментальным и фононным спектрами уменьшается. Эта разница составляет вклад в поглощение ТГцизлучения дополнительных механизмов. Уменьшение величины этого вклада при охлаждении говорит о его зависимости от температуры. Таким образом, температурные изменения спектра пропускания обусловлены с одной стороны обужением линий фононных резонансов, с другой стороны — наличием зависимых от температуры дополнительных полос поглощения.



Рис. 29. Экспериментальные спектры пропускания монокристалла ZnGeP<sub>2</sub> в ТГц-области частот в ориентации *Е*⊥*с* при температурах 300 К и 10 К.



Рис. 30. Моделирование экспериментального спектра пропускания (точки 1) с учётом только фононного вклада (линия 2) и полного описания всех полос поглощения (линия 3) при *a*) T = 300 K; *б*) T = 10 K.

Все модельные расчёты выполнены с учётом точных данных СБММ-измерений. СБММ-участок спектра является частотной областью, в которой суммируются диэлектрические вклады от механизмов поглощения излучения на всех частотах. На рис. 31 на примере двух невзаимодействующих осцилляторов схематически показано формирование вклада в диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon'(v)$  и динамическую проводимость  $\sigma_1(v)$  в широком частотном интервале. Согласно правилу сумм (31), для фононных резонансов площадь под пиками в спектре  $\sigma_1(v)$  постоянна. Также в случае отсутствия взаимодействия между осцилляторами вклад каждого из них не будет оказывать влияния на поглощение электромагнитного излучения, определяемого другим осциллятором. Таким образом, по данным СБММ-измерений можно с высокой точностью проследить температурную эволюцию всех механизмов, определяющих поглощение ТГц-излучения, и выяснить, существуют ли в кристалле трансформации, связанные с изменением количества носителей.

На рис. 32 выделен участок интерференции в СБММ-спектре пропускания с высоким разрешением для 300 и 10 К. Видно, что при охлаждении образца происходит сдвиг интерференции. Это смещение является прямым доказательством того, что при изменении температуры происходит изменение диэлектрического вклада. По формулам Френеля в области 30 см<sup>-1</sup> было рассчитано, что сдвиг интерференции при охлаждении образца составляет a = 0,3 см<sup>-1</sup>. Период интерференции для образа при 300 К составил величину b =0,883 см<sup>-1</sup>, а при 10 К — c = 0,903 см<sup>-1</sup>. Таким образом, при охлаждении кристалла период интерференции |b - c| увеличился на 0,02 см<sup>-1</sup>. Эти изменения в интерференционной картине соответствуют уменьшению диэлектрической проницаемости кристалла на ~0,4.

Более подробный анализ наблюдаемых экспериментальных фактов приведён в следующей главе.



Рис. 31. Схематическая иллюстрация формирования вклада в  $\varepsilon'(v)$  и  $\sigma_l(v)$  от различных механизмов поглощения излучения в широком интервале частот.



Рис. 32. Модельные спектры пропускания монокристалла  $ZnGeP_2$  в СБММ-диапазоне в ориентации  $E \perp c$  при температурах 10 и 300 К.

#### 2.7. Заключение к главе 2

В данной главе были рассмотрены методы ТГц-ИК-спектроскопии. В инфракрасном диапазоне Фурье-спектроскопия является мощным инструментом для генерации ТГцволн и изучения их поглощения при взаимодействии с полупроводниковыми кристаллами. В субмиллиметровом диапазоне с настоящее время широко применяются методы ЛОВ- и TDS-спектроскопии. Их сравнение показало значительное преимущество ЛОВспектроскопии, которая не только позволяет получать точные электродинамические характеристики образца напрямую из измеренных спектров, но и обладает более высокими мощностью излучения, разрешением и отношением сигнал/шум. Таким образом, следует вывод, что наиболее эффективное изучение механизмов поглощения ТГц-излучения возможно с использованием ИК-Фурье-спектроскопии для определения параметров фононных резонансов и поглощения, дополнительного к фононному, и квазиоптической ЛОВспектроскопии для получения точных значений диэлектрического отклика на низкочастотном краю исследуемого диапазона длин волн.

С помощью этих методов в данной главе были получены экспериментальные и модельные спектры пропускания и отражения образцов ZnGeP<sub>2</sub>, которые служат необходимым и достаточным материалом для определения дисперсии его оптических и диэлектрических параметров, ответственной за поглощение ТГц-излучения в практически значимой области спектра.

# Глава 3. Анализ механизмов поглощения терагерцового излучения в кристалле ZnGeP<sub>2</sub>

На основании экспериментальных данных, полученных в широком частотнотемпературном диапазоне с помощью методов ТГц-ИК-спектроскопии, изложенных в главе 2, и дисперсионных моделей, рассмотренных в главе 1, был проведён анализ механизмов, ответственных за поглощение ТГц-излучения в кристалле ZnGeP<sub>2</sub>, а также получен ответ на вопрос о возможном дополнительном поглощении в области генерации ТГцизлучения, возникающем в результате облучения образца электронами.

### 3.1. Влияние проводимости друдевского типа на поглощение ТГц-излучения

Как было сказано во введении, в работе [16] авторы методами ТГц-ИКспектроскопии исследовали поглощение излучения кристаллом ZnGeP<sub>2</sub> и обнаружили расхождение между экспериментальным и модельным спектрами  $\varepsilon''(v)$  на низкочастотном краю диапазона 10–600 см<sup>-1</sup>. Было высказано предположение, что поглощение излучения ТГц-диапазона в кристалле ZnGeP<sub>2</sub> вызвано проводимостью друдевского типа. Поэтому разумно было бы предположить, что рост прозрачности образца в ТГц-области при охлаждении (рис. 29) обусловлен типичным для полупроводников снижением проводимости при понижении температуры.

Данное предположение было проверено следующим образом. По известным параметрам оптических фононов (см. табл. 1 и 2) был рассчитан спектр динамической проводимости в ТГц-области. Был взят необлучённый образец, так как он обладает максимальным значением статической проводимости, составляющим  $\sigma_0 \sim 10^{-6}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. Величина затухания  $\gamma$  в модели (11) выбрана такой, чтобы сдвинуть плазмон по частоте значительно выше ТГц-диапазона и получить таким образом максимальный друдевский вклад в динамическую проводимость в исследуемом частотном интервале. На рис. 33 представлены спектры динамической проводимости необлучённого монокристалла ZnGeP<sub>2</sub> в поляризации  $E \parallel c$  (*a*) и  $E \perp c$  (*б*) при комнатной температуре. Линией 1 показан рассчитанный вклад статической проводимости, линией 2 — вклад от фононных резонансов. Из расчётов



Рис. 33. Спектры динамической проводимости необлучённого монокристалла ZnGeP<sub>2</sub> в ориентации  $E \parallel c$  (*a*) и  $E \perp c$  (*б*) при комнатной температуре: линия 1 — вклад статической проводимости, линия 2 — фононный вклад в проводимость, линия 3 — динамическая проводимость, полученная моделированием спектров пропускания и отражения. Точки — калибровочные данные СБММ-измерений.

следует, что фононный вклад в динамическую проводимость без учёта дополнительных механизмов превышает вклад статической проводимости на 2–4 порядка. Если учесть вклад дополнительных механизмов поглощения излучения, то он увеличит эту разницу ещё минимум на порядок. На рис. 33 линией 3 показана рассчитанная динамическая проводимость с учётом фононного вклада и дополнительных механизмов. Таким образом, следует вывод, что друдевская составляющая проводимости не дает заметного вклада в поглощение излучения в ТГц-диапазоне.

Как было продемонстрировано в работах [18], [19], зависимость удельного сопротивления  $\rho_0$  кристалла ZnGeP<sub>2</sub> от дозы *D* облучения электронами ведёт себя как показано на рис. 2. Соответственно, даже при самых максимальных величинах дозы облучения вклад статической проводимости  $\sigma_0 = \rho_0^{-1}$  в рамках модели Друде не приводит к существенному изменению спектров пропускания и отражения, которые мы наблюдаем в эксперименте. Причём величина статической проводимости облучённого образца всегда остаётся меньше, чем необлучённого. Таким образом, повышение дозы облучения образца не приводит к такому изменению величины статической проводимости, чтобы её вклад в формирование поглощения ТГц-излучения стал оказывать заметное влияние по сравнению с механизмами, которые рассматриваются далее.

# 3.2. Влияние облучения кристалла электронами на поглощение ТГц-излучения

Как было сказано во введении, облучение монокристалла ZnGeP<sub>2</sub> электронами с высокой энергией приводит к значительному просветлению образца в диапазоне 2–8 мкм [20]. Оптимальные параметры облучения исследуемого в диссертационной работе кристалла ZnGeP<sub>2</sub>, т.е. при которых достигается появление необходимого количества дефектов и не происходит разрушение образца, следующие: энергия электронов — 4 МэВ, доза —  $1,8\cdot10^{17}$  см<sup>-2</sup>. Точечные дефекты вакансионного типа, вызванные облучением образца, могут быть источником дополнительного поглощения TГц-излучения, если они образуют дипольный момент, взаимодействующий с данным излучением [21], [22]. Так как данных о возможном дополнительном поглощении генерируемых волн TГц-диапазона облучённым кристаллом нет, необходимо сравнить полученные для него экспериментальные спектры пропускания и сопоставить с данными для необлучённого кристалла.

На рис. 34 приведены экспериментальные (точки) и рассчитанные по формулам Френеля (линии) СБММ-спектры пропускания необлучённого (рис. 34, *a*) и облучённого (рис. 34, *б*) кристаллов ZnGeP<sub>2</sub> при комнатной температуре. При сравнении данных спектров видно, что в СБММ-области оба кристалла остаются прозрачными и не содержат полос поглощения. Поскольку у образцов разная толщина, то в плане частоты интерференции полученные спектры пропускания различаются. По формулам Френеля с учётом интерференции выполнен детальный анализ данных спектров в широкой температурной области 10–300 К.


Рис. 34. Экспериментальные СБММ-спектры пропускания необлучённого (*a*) и облучённого (*б*) кристаллов ZnGeP<sub>2</sub> при комнатной температуре (точки — эксперимент, линия — расчёт по формулам Френеля).

Вычисления показывают, что частотная дисперсия действительной части  $\varepsilon'$  диэлектрической проницаемости в диапазоне 5–32 см<sup>-1</sup> очень слабая, поэтому дальше рассматриваются усреднённые значения  $\varepsilon'$  без привязки к конкретному значению частоты. В таблице 3 приведены температурные зависимости  $\varepsilon'(T)$  для обоих образцов в этом диапазоне частот. Эти данные нанесены точками на рис. 35, *а*. Видно, что во всём интервале температур величина  $\varepsilon'$  после облучения кристалла уменьшилась на ~0,4. При температурах выше 80–100 К зависимости  $\varepsilon'(T)$  имеют линейный вид. При более низких температурах  $\varepsilon'$ в пределах погрешности не изменяется.

Мнимая часть  $\varepsilon''$  диэлектрической проницаемости, в отличие от  $\varepsilon'$ , в интервале 5– 32 см<sup>-1</sup> имеет выраженную частотную дисперсию. Поэтому были выбраны две частоты (12 и 19 см<sup>-1</sup>), и на этих фиксированных частотах для необлучённого и облучённого образцов прослежено, как происходит изменение величины  $\varepsilon''$  в диапазоне температур 10–300 К. В таблицу 4 занесены температурные зависимости  $\varepsilon''(T)$  для обоих образцов на частотах 12 и 19 см<sup>-1</sup>. На их основании построен график (рис. 35,  $\delta$ ). Из рис. 35,  $\delta$  видно, что для каждой из рассматриваемых частот зависимости  $\varepsilon''(T)$  для необлучённого и облучённого образцов совпадают в пределах погрешности. Аналогично  $\varepsilon'(T)$  зависимость величины  $\varepsilon''$  от температуры не изменяется в пределах погрешности при температурах ниже 80–100 К и растёт линейно при более высоких температурах. Следует отметить, что каждая точка в таблицах 3 и 4 получена путём расчёта по Формулам Френеля всего спектра пропускания в СБММ-диапазоне.

Как было сказано в разделе 2.6, в СБММ-области спектра суммируются диэлектрические вклады от механизмов поглощения излучения на всех частотах. При этом, если резонансные моды расположены далеко, то они не оказывают влияния друг на друга. Таким образом, неизменность мнимой части  $\varepsilon''$  диэлектрической проницаемости (рис. 35,  $\delta$ ) ZnGeP<sub>2</sub> в результате облучения электронами указывает на то, что снижение действительной части  $\varepsilon'$  диэлектрической проницаемости на величину ~0,4 (рис. 35, *a*) в интервале 5– 32 см<sup>-1</sup> вызвано изменением вклада в диэлектрическую проницаемость на более высоких частотах [18], [20]. Это изменение не оказывает влияния на поглощение излучения в ТГцдиапазоне.

При температурах выше 80–100 К наблюдается рост действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости. Поскольку диэлектрический вклад от фононных резонансов согласно правилу сумм (31) не изменяется, то источником этого роста является зависящее от температуры дополнительное поглощение в ТГц-области частот, присущее как облучённому, так и необлучённому образцу.



Рис. 35. Температурные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости монокристалла  $ZnGeP_2$  в ориентации  $E\perp c$  по данным субмиллиметровых измерений. Закрашенные символы красного цвета — облучённый образец, незакрашенные символы чёрного цвета — необлучённый образец.

Таблица 3.

Зависимости  $\varepsilon'(T)$  для облучённого и необлучённого образцов ZnGeP<sub>2</sub> в ориентации  $E \perp c$ , рассчитанные по формулам Френеля из спектров пропускания, измеренных в СБММдиапазоне.

N₂	T, K	٤'		
		Облучённый образец	Необлучённый образец	
1	300	11,386	11,900	
2	260	11,343		
3	240	11,295	_	
4	220	11,250	11,770	
5	200	11,249		
6	180	11,213	11,683	
7	160	11,203		
8	140	11,172	11,608	
9	120	11,159	—	
10	100	11,133	11,607	
11	80	11,116	11,520	
12	60	11,118	11,510	
13	40	11,115	11,510	
14	30	11,116	11,535	
15	10	11,092	11,461	

Зависимости  $\varepsilon''(T)$  для облучённого и необлучённого образцов ZnGeP<sub>2</sub> в ориентации  $E \perp c$ , рассчитанные по формулам Френеля из спектров пропускания, измеренных в СБММдиапазоне.

	ε", 10 <sup>-</sup>				)-3	
N⁰	Т, К	Облучённый образец		Необлучённый образец		
		$v = 12 \text{ cm}^{-1}$	$v = 19 \text{ cm}^{-1}$	$v = 12 \text{ cm}^{-1}$	$v = 19 \text{ cm}^{-1}$	
1	300	8,5	14,50	7,18	16,20	
2	260					
3	240	5,1	12,80	—		
4	220	4,8	12,00	3,66	12,45	
5	200	—	—	—		
6	180	4,38	11,33	2,91	10,80	
7	160	3,54	10,34	—		
8	140	3,02	9,93	3,66	9,16	
9	120	1,85	8,81			
10	100	1,93	6,78	2,85	8,11	
11	80	1,18	8,00	1,93	6,11	
12	60	0,96	6,81	1,92	9,26	
13	40	1,17	7,74	1,91	8,73	
14	30	0,99	6,64	1,91	8,18	
15	10	0,80	7,28	1,92	6,69	

# 3.3. Влияние двухфононных разностных процессов на поглощение ТГц-излучения

Как было обнаружено в разделе 2.6 и подтверждено в разделе 3.2, в ТГц-диапазоне частот поглощение излучения определяется фононными процессами и зависящими от температуры дополнительными механизмами. В данном параграфе выполнен анализ этих дополнительных механизмов поглощения посредством моделирования спектров отражения и пропускания в диапазоне температур 10–300 К и составления на их основании температурных зависимостей диэлектрических вкладов дополнительных механизмов. Ожидается, что полученные зависимости будут иметь линейный характер.

На рис. 36 представлены спектры диэлектрических потерь  $\varepsilon''(v)$  облученного кристалла ZnGeP<sub>2</sub> при 10 и 300 К, вычисленные по параметрам дисперсионного моделирования. Расчёт спектров выполнен одновременно по данным пропускания и отражения в широком частотном диапазоне. При стандартном использовании модель гармонического осциллятора приводит к существенным погрешностям в определении потерь на частотах выше фононных резонансов. Это связано с сильной частотной зависимостью затухания, которая в модели Лоренца полагается константой. Поэтому для описания полного спектра є"(v, T) был применён нестандартный подход. В низкочастотной области использованы параметры лоренциана, удовлетворяющие описанию полос отражения и пропускания. Высокочастотная часть спектра моделировалась при уменьшении величин затухания фононов до совпадения экспериментального (точки) и модельного (линия) спектров пропускания, как это показано на вставке рис. 26. Для описания вклада фононов в ТГц-диапазоне использовано гармоническое приближение, заданное моделью Лоренца (18), (19). Спектры  $\varepsilon''(v)$ , рассчитанные по параметрам фононных резонансов, показаны на рис. 36 линиями: 1<sub>Ф</sub> для 10 К и 2<sub>Ф</sub> для 300 К. Реальные потери в кристалле с учётом дополнительных механизмов при температурах 10 К и 300 К показаны линиями 1<sub>П</sub> и 2<sub>П</sub>, соответственно. Спектры при 10 К ограничены частотой ~450 см<sup>-1</sup> ввиду того, что механизмы поглощения электромагнитного излучения детально исследовались на низкочастотном участке. В области 10-20 см<sup>-1</sup> крупными символами приведены калибровочные значения СБММизмерений. Видно, что вклад дополнительных механизмов в поглощение ТГц-излучения превышает фононный более чем на порядок при 300 К и в 6-7 раз при 10 К.



Рис. 36. Спектры  $\varepsilon''(v)$  для температур 10 К (синие линии) и 300 К (чёрные линии) в ориентации  $E \perp c$ . Тонкими линиями  $1_{\Phi}$  и  $2_{\Phi}$  показан только фононный вклад, толстыми линиями  $1_{\Pi}$  и  $2_{\Pi}$  — полные спектры с учётом всех полос поглощения. Крупные символы калибровочные данные СБММ-измерений. Треугольниками на частотах 97 и 136 см<sup>-1</sup> отмечены полосы, для которых на рис. 37 построены температурные зависимости диэлектрического вклада.

Для составления температурной зависимости диэлектрических вкладов  $\Delta \varepsilon_i(T)$  дополнительных механизмов поглощения излучения для поляризации *E*⊥*c* выбраны две полосы поглощения на частотах 97 и 136 см<sup>-1</sup>, отмеченные стрелками на рис. 36. Чтобы определить диэлектрические вклады этих мод, был выполнен расчёт спектров пропускания и отражения в частотном диапазоне 5-700 см<sup>-1</sup> с привлечением СБММ-данных и учётом всех резонансных и нерезонансных полос при выбранных температурах из диапазона 10-300 К. Полученные данные приведены в табл. 5 и на рис. 37. Аналогично в ориентации  $E \parallel c$  составлена зависимость  $\Delta \varepsilon_i(T)$  для частот 130, 210, 240 см<sup>-1</sup> (табл. 6 и рис. 38). Из полученных данных видно, что при понижении температуры происходит линейное уменьшение диэлектрических вкладов  $\Delta \varepsilon_i$  дополнительных механизмов поглощения. Такое поведение указывает на то, что данные механизмы относятся к двухфононным разностным переходам [46], [47]. Представленная на рис. 37 и 38 температурная эволюция явно выражена на участке выше 80-100 К. Для более низких температур зависимость слабая и лежит в пределах экспериментальной погрешности. Из этого факта наряду с характером зависимости  $\varepsilon''(T)$  (рис. 35, б) следует вывод, что охлаждение кристалла ниже 80–100 К не приводит к заметному снижению поглощения в нём.

В отличие от простых двухатомных ионных кристаллов, рассмотренных в работах [46], [47], монокристалл ZnGeP<sub>2</sub> имеет более сложную структуру фононных ветвей в зоне Бриллюэна за счёт того, что в базисе содержится две формульные единицы Z=2. Это приводит к росту плотности фононных состояний, дополнительным каналам многофононных переходов, что и формирует остаточное ТГц-поглощение при низких температурах [97].

Зависимости диэлектрических модельных вкладов  $\Delta \varepsilon_i(T)$  механизмов поглощения ТГцизлучения, дополнительных к фононным, для ZnGeP<sub>2</sub> в ориентации  $E \perp c$ .

No	Т, К	$\Delta \mathcal{E}_{i,} 10^{-3}$		
		$v = 97 \text{ cm}^{-1}$	$v = 136 \text{ cm}^{-1}$	
1	300	21,00	12,24	
2	250	17,30	10,22	
3	200	13,65	8,20	
4	150	10,33	6,33	
5	100	6,42	4,33	
6	30	5,90	2,55	
7	10	5,32	1,85	



Рис. 37. Температурные зависимости модельных диэлектрических вкладов  $\Delta \varepsilon$  полос ТГцпоглощения в ориентации  $E \perp c$ .

Зависимости диэлектрических модельных вкладов  $\Delta \varepsilon_i(T)$  механизмов поглощения ТГцизлучения, дополнительных к фононным, для ZnGeP<sub>2</sub> в ориентации  $E \parallel c$ .

No	ТК	$\Delta \varepsilon_{i,} 10^{-3}$		
	-,	$v = 130 \text{ cm}^{-1}$	$v = 210 \text{ cm}^{-1}$	$v = 240 \text{ cm}^{-1}$
1	300	1,81	1,42	4,10
2	250	1,70	2,89	3,91
3	200	0,80	3,80	2,08
4	150	0,70	6,00	1,67
5	100	0,16	7,41	0,62
6	30	0,15	7,90	0,78
7	10	0,15	8,42	0,49



Рис. 38. Температурные зависимости модельных диэлектрических вкладов  $\Delta \varepsilon$  полос ТГцпоглощения в ориентации  $E \parallel c$ .

Для применения кристалла ZnGeP<sub>2</sub> в практических целях требуется знать суммарное поглощение излучения в нём. Поглощение плоской электромагнитной волны в материале описывается законом Бугера — Ламберта — Бера:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \,, \tag{41}$$

где d — толщина образца,  $\alpha$  — коэффициент поглощения. По полному набору дисперсионных параметров кристалла с учётом однофононного и многофононного поглощения, были рассчитаны спектры коэффициента поглощения  $\alpha$ (v) для 10 и 300 К (рис. 39). Для облучённого и необлучённого образцов значения  $\alpha$  совпадают в пределах погрешности. В области 10–35 см<sup>-1</sup> крупными символами показаны точные калибровочные значения, полученные из данных СБММ-измерений. На графике также отмечены области реализованной генерации монохроматического [11] и широкополосного сигнала [13]. Определено, что в области генерации как монохроматического, так и широкополосного ТГц-излучения коэффициент поглощения снижается в 3 раза при охлаждении до 10 К. Сопоставление температурной эволюции спектра коэффициента поглощения  $\alpha$ (v) при охлаждении образца от 300 до 10 К с температурной зависимостью мнимой части диэлектрической проницаемости  $\varepsilon''(v)$  позволяет заключить, что эффективное снижение поглощения излучения ТГц-диапазона происходит при уменьшении температуры до величины 80–100 К. При дальнейшем охлаждении остаточное поглощение не изменяется.



Рис. 39. Спектр коэффициента поглощения монокристалла ZnGeP<sub>2</sub> в поляризации **E⊥c**, где крупные символы — калибровочные данные СБММ-измерений, 1 — область реализованной генерации монохроматического сигнала [11], 2 — область реализованной генерации широкополосного сигнала [13].

# 3.4. Заключение к главе 3

В данной главе получены спектры действительной  $\varepsilon'(v)$  и мнимой  $\varepsilon''(v)$  частей диэлектрической проницаемости. Рассчитаны спектры  $\alpha(v)$ , непосредственно отражающие поглощение электромагнитных волн ТГц-ИК-диапазона в исследуемом кристалле. В этих спектрах приведена точная калибровка данными СБММ-измерений, которая однозначно характеризует поглощение в данном материале. Показано, что облучение электронами с энергией 4 МэВ и дозой  $1,8\cdot10^{17}$  см<sup>-2</sup> не приводит к изменению поглощения ТГцизлучения, а охлаждение образца до 80–100 К снижает это поглощение в 3 раза.

### Заключение

В работе получены экспериментальные данные по поглощению электромагнитных волн терагерцового диапазона в нелинейно-оптическом монокристалле  $ZnGeP_2$  с применением методов ЛОВ- и ИК-спектроскопии в широком частотном (5 – 5 000 см<sup>-1</sup>) и температурном диапазонах (10–300 К). На основании анализа экспериментальных данных с применением дисперсионных моделей определены механизмы, ответственные за это поглощение в частотном интервале 5–350 см<sup>-1</sup>, соответствующем области генерации терагерцового сигнала в кристалле при его накачке лазерным излучением. Показано, что облучение электронами не приводит к изменению оптических и диэлектрических характеристик образца в области генерации, а охлаждение образца до 80–100 К снижает коэффициент поглощения в 3 раза. Полученные спектры поглощения и диэлектрические параметры монокристалла ZnGeP<sub>2</sub> являются критически важными при проектировании и разработке устройств генерации как монохроматического, так и широкополосного терагерцового излучения с использованием данного материала.

### Основные выводы

- Впервые проведено методами ТГц- и ИК-спектроскопии экспериментальное исследование механизмов поглощения электромагнитных ТГц-волн в кристалле ZnGeP<sub>2</sub>. Получены спектры пропускания и отражения монокристалла ZnGeP<sub>2</sub>, необлученного и облучённого электронами с энергией 4 МэВ и дозой 1,8·10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup>, в диапазоне частот 5 – 5 000 см<sup>-1</sup> и в интервале температур 10–300 К.
- Доказано, что поглощение электромагнитных волн монокристаллом ZnGeP<sub>2</sub> в диапазоне частот 5–350 см<sup>-1</sup> формируется однофононными и в значительной степени двухфононными разностными процессами.
- Показано, что свободные носители формируют вклад друдевского типа в динамическую проводимость, который на 2–4 порядка ниже вкладов фононной компоненты и двухфононных разностных процессов. Влияние свободных носителей на формирование функции отклика в ТГц-диапазоне пренебрежимо мало.
- 4. Определено путём сопоставления данных для облучённого и необлучённого образцов ZnGeP<sub>2</sub>, что облучение кристалла электронами с энергией 4 МэВ и дозой 1,8·10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup> приводит к уменьшению коэффициента оптического преломления материала на ~1,6%

(диэлектрической проницаемости на ~3%). При этом не обнаружено дополнительных полос поглощения в ТГц-диапазоне, вызванных этим облучением.

 Показано, что эффективное снижение поглощения излучения ТГц-диапазона происходит при охлаждении образца до температуры 80–100 К. При дальнейшем снижении температуры остаточное поглощение не изменяется.

# Список публикаций по теме работы

#### Публикации в рецензируемых журналах

- A1. G.A. Komandin, S.V. Chuchupal, S.P. Lebedev, Y.G. Goncharov, A.F. Korolev, O.E. Porodinkov, I.E. Spektor, A.A. Volkov. BWO Generators for Terahertz Dielectric Measurements // IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology, 2013, V. 3, No. 4, pp. 440-444.
- А2. С.В. Чучупал, Г.А. Командин, Е.С. Жукова, А.С. Прохоров, О.Е. Породинков, И.Е. Спектор, Ю.А. Шакир, А.И. Грибенюков. Механизмы формирования потерь в нелинейно-оптических кристаллах ZnGeP<sub>2</sub> в терагерцевой области частот // Физика твёрдого тела, 2014, Т. 56, № 7, с. 1338-1344.
- А3. С.В. Чучупал, Г.А. Командин, Е.С. Жукова, О.Е. Породинков, И.Е. Спектор, А.И. Грибенюков. Влияние облучения электронами монокристаллов ZnGeP<sub>2</sub> на терагерцевые потери в широком интервале температур // Физика твёрдого тела, 2015, Т. 57, № 8, с. 1467-1472.
- А4. А.С. Ермолов, Г.Н. Измайлов, А.С. Кузьмин, С.П. Лебедев, Ю.А. Митягин, В.Н. Мурзин, С.В. Чучупал. Измерение коэффициентов пропускания образцов новых материалов в субтерагерцовом диапазоне частот // Измерительная техника, 2015, № 2, с. 35-37.

#### Публикации в трудах конференций

- A5. S.V. Chuchupal, G.A. Komandin, A.I. Gribenyukov. The absorption of terahertz electromagnetic waves in non-linear chalcopyrite material ZnGeP<sub>2</sub> // TERA-2012 (20-22 June 2012, Moscow), Abstract Book, p. 77.
- Аб. С.В. Чучупал, Е.С. Жукова, О.Е. Породинков, Г.А. Командин, Ю.А. Шакир, А.И. Грибенюков, Б.П. Горшунов, А.С. Прохоров. Поглощение электромагнитных волн субмиллиметрового и инфракрасного диапазонов в облучённых нелинейно-оптических кристаллах ZnGeP<sub>2</sub> // IX Всероссийский семинар по радиофизике миллиметровых и субмиллиметровых волн (26 февраля 1 марта 2013 г., Нижний Новгород), тезисы докладов, с. 99-100.
- А7. С.В. Чучупал, Е.С. Жукова, О.Е. Породинков, Г.А. Командин, Ю.А. Шакир, А.И. Грибенюков. Взаимодействие электромагнитного излучения терагерцового диапазона с нелинейно-оптическими кристаллами ZnGeP<sub>2</sub> // Сборник трудов участников XIV Всероссийской школы-семинара «Физика и применение микроволн» («Волны-2013»,

20–25 мая 2013 г., Можайск). Секция 7. Взаимодействие электромагнитного излучения с веществом, с. 46-48.

- А8. С.В. Чучупал, Е.С. Жукова, О.Е. Породинков, Г.А. Командин, Ю.А. Шакир, А.И. Грибенюков. Взаимодействие электромагнитного излучения терагерцового диапазона с нелинейно-оптическими кристаллами ZnGeP<sub>2</sub> // Учёные записки физического факультета Московского университета, 2013, № 5, с. 160-162.
- А9. С.В. Чучупал, Г.А. Командин, Е.С. Жукова, О.Е. Породинков, Ю.А. Шакир, А.И. Грибенюков, И.Е. Спектор. Изучение механизмов поглощения в облучённых нелинейно-оптических кристаллах ZnGeP<sub>2</sub> в терагерцовом диапазоне частот // Сборник трудов участников XIV Всероссийской школы-семинара «Волновые явления в неоднородных средах» («Волны-2014», 26–31 мая 2014 г., Можайск). Секция 4. Спектроскопия и томография, с. 22-23.
- А10. С.В. Чучупал. Механизмы взаимодействия терагерцового излучения с нелинейнооптическими кристаллами ZnGeP<sub>2</sub> // Сборник трудов участников XV Всероссийской школы-семинара «Физика и применение микроволн» имени А.П. Сухорукова («Волны-2015», 1–6 июня 2015 г., Москва/Можайск). Секция 4. Радиофотоника, с. 53-54.

# Список цитированной литературы

- 1. Y.-S. Lee. Principles of terahertz science and technology // Springer, N.Y. (2009), 340 p.
- 2. X.-C. Zhang, J. Xu. Introduction to THz Wave Photonics // Springer, N.Y. (2009), 248 c.
- 3. А.Ф. Крупнов. Субмиллиметровая микроволновая спектроскопия газов // Вестник АН СССР, 1978, № 7, с. 18-24.
- С.П. Белов, А.В. Буренин, Л.И. Герштейн, В.П. Казаков, Е.Н. Карякин, А.Ф. Крупнов. Микроволновая газовая спектроскопия в диапазоне 200–870 ГГц // Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики, 1973, Т. 18, № 5, с. 285-288.
- 5. В.Л. Вакс, Е.Г. Домрачева, Е.А. Собакинская, М.Б. Черняева, В.А. Анфертьев, А.В. Семёнова, Ю.С. Шатрова. Нестационарная ТГц-спектроскопия высокого разрешения для решения медико-биологических задач // Журнал радиоэлектроники (электронный журнал), 2014, № 1.
- S. Wang, X.-C. Zhang. Pulsed terahertz tomography // Journal of Physics D: Applied Physics, 2004, V. 37, No. 4, pp. R1-R36.
- R. Piesiewicz, M. Jacob, M. Koch, J. Schoebel, T. Kürner. Performance analysis of future multi-gigabit wireless communication systems at THz frequencies with highly directive antennas in realistic indoor environments // IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2008, V. 14, No. 2, pp. 421-430.
- R.L. Arragwal, B. Lax. Optical Mixing of CO<sub>2</sub> Lasers in the Far-Infrared. Nonlinear Infrared Generation // Topics in Applied Physics, 1977, V. 16, pp. 19-80.
- K. Vijayraghavan, R.W. Adams, A. Vizbaras, M. Jang, C. Grasse, G. Boehm, M.C. Amann, M.A. Belkin. Terahertz sources based on Čerenkov difference-frequency generation in quantum cascade lasers // Applied Physics Letters, 2012, V. 100, No. 25, p. 251104.
- M.I. Bakunov, M.V. Tsarev, E.A. Mashkovich. Terahertz difference-frequency generation by tilted amplitude front excitation // Optics Express, 2012, V. 20, No. 27, pp. 28573-28585.
- V.V. Apollonov, A.I. Gribenyukov, V.V. Korotkova, A.G. Suzdal'tsev, Yu.A. Shakir. Subtraction of the CO<sub>2</sub> laser radiation frequencies in a ZnGeP<sub>2</sub> crystal // Quantum Electronics, 1996, V. 26, No. 5, pp. 469-470.
- R. Ulbricht, E. Hendry, J. Shan, T. F. Heinz, M. Bonn. Carrier dynamics in semiconductors studied with time-resolved terahertz spectroscopy // Reviews of Modern Physics, 2011, V. 83, No. 2, pp. 543-586.

- J.D. Rowley, J.K. Pierce, A.T. Brant, L.E. Halliburton, N.C. Giles, P.G. Schunemann, A.D. Bristow. Broadband terahertz pulse emission from ZnGeP<sub>2</sub> // Optics Letters, 2012, V. 37, No. 5, pp. 788-790.
- G.Kh. Kitaeva. Terahertz generation by means of optical lasers // Laser Physics Letters, 2008, V. 5, No. 8, pp. 559-576.
- В.Г. Воеводин, В.А. Чалдышев. Исследование тройных полупроводников A<sup>2</sup>B<sup>4</sup>C<sub>2</sub><sup>5</sup> // Вестник ТГУ, 2005, Т. 285, № 63, с. 63-73.
- В.В. Войцеховский, А.А. Волков, Г.А. Командин, Ю.А. Шакир. Диэлектрические свойства ZnGeP<sub>2</sub> в дальнем ИК-диапазоне длин волн // Физика твёрдого тела, 1995, Т. 37, № 7, с. 2199-2202.
- Г.А. Верозубова, М.М. Филиппов, А.И. Грибенюков, А.Ю. Трофимов, А.О. Окунев, В.А. Стащенко. Исследование эволюции структурных дефектов в монокристаллах ZnGeP<sub>2</sub>, выращенных методом Бриджмена // Известия Томского политехнического университета, 2012, Т. 321, № 2, с. 121-128.
- V.N. Brudnyi, D.L. Budnitskii, M.A. Krivov, R.V. Masagutova, V.D. Prochukhan, Yu.V. Rud. The electrical and optical properties of 2.0 MeV electron-irradiated ZnGeP<sub>2</sub> // Physica Status Solidi (a), 1978, V. 50, No. 2, pp. 379-384.
- V.N. Brudnyi, V.A. Novikov, A.D. Pogrebnyak, Yu.P. Surov. Positron annihilation in electron-irradiated p-ZnGeP<sub>2</sub> compound // Physica Status Solidi (a), 1984, V. 83, No. 1, pp. K35-K38.
- A.I. Gribenyukov, G.A. Verozubova, A.Yu. Trofimov, A.W. Vere, C. J. Flynn. Native point defect interactions in ZGP crystals under influence of e-beam irradiation // Materials Research Society Symposium Proceedings, 2003, V. 744, pp. M5.40.1- M5.40.6.
- 21. А.И. Ритус, В.Б. Анзин, Г.А. Командин, А.А. Волков. Экспериментальное обнаружение «конфигурационных» мод бистабильных центров в кристаллах CdF<sub>2</sub>:In // Журнал экспериментальной и теоретической физики, 2008, Т. 133, № 2, с. 380-388.
- 22. А.И. Ритус, В.Б. Анзин, А.А. Волков. Фотодиэлектрический эффект и «конфигурационные» моды бистабильных центров в кристалле CdF<sub>2</sub>:Ga // Журнал экспериментальной и теоретической физики, 2008, Т. 134, № 3(9), с. 567-576.
- Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теоретическая физика. Том II. Теория поля // М.: Наука, 1988, 512 с.
- 24. А.И. Ансельм. Введение в теорию полупроводников. // М.: Наука, 1978, 615 с.
- Р. Нокс, А. Голд. Симметрия в твёрдом теле. Пер. с англ. под ред. В.Л. Бонч-Бруевича // М.: Наука, 1970, 424 с.

- B. Szigeti. Polarizability and dielectric constant of ionic crystals // Transactions of the Faraday Society, 1949, V. 45, pp. 155-166.
- B. Szigeti. Compressibility and absorption frequency of ionic crystals // Proceedings of the Royal Society of London A, 1950, V. 204, No. 1076, pp. 51-62.
- H. Kun. On the interaction between the radiation field and ionic crystals // Proceedings of the Royal Society of London A, 1951, V. 208, No. 1094, pp. 352-365.
- М. Борн, Х. Кунь. Динамическая теория кристаллических решёток. Пер. с англ. В.И. Когана под ред. И.М. Лифшица // М.: Издательство иностранной литературы, 1958, 488 с.
- P. Drude. Zur elektronentheorie der metalle // Annalen der Physik, 1900, V. 306, No. 3, pp. 566-613.
- Ч. Киттель. Введение в физику твёрдого тела. Пер. с англ. А.А. Гусева, А.В. Пахнева под ред. А.А. Гусева // М.: Наука, 1978, 791 с.
- Б.П. Горшунов. Терагерцовая спектроскопия материалов с электронными корреляциями // Диссертация на соискание учёной степени доктора физико-математических наук, Москва, 2008, 210 с.
- H. Kun. On the interaction between the radiation field and ionic crystals // Proceedings of the Royal Society of London A, 1951, V. 208, No. 1094, pp. 352-365.
- М. Борн, Х. Кунь. Динамическая теория кристаллических решёток. Пер. с англ. В.И. Когана под ред. И.М. Лифшица // М.: Издательство иностранной литературы, 1958, 488 с.
- A.S. Barker Jr., J.J. Hopfield. Coupled-optical-phonon-mode theory of the infrared dispersion in BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, and KTaO<sub>3</sub> // Physical Review, 1964, V. 135, No. 6A, pp. A1732-A1737.
- J. Petzelt, G.V. Kozlov, A.A. Volkov. Dielectric spectroscopy of paraelectric soft modes // Ferroelectrics, 1987, V. 73, No. 1, pp. 101-123.
- R.H. Lyddane, R.F. Herzfeld. Lattice vibrations in polar crystals. Physical Review, 1939, V.
   54, No. 10, pp. 846-861, 1938.
- R.H. Lyddane, R.G. Sachs, E. Teller. On the polar vibration of alkali halides // Physical Review, 1941, V. 59, No. 8, pp. 673-676.
- T. Kurosawa. Polarization waves in solids // Journal of the Physical Society of Japan, 1961,
   V. 16, No.7, pp. 1298-1308.
- 40. R.P. Lowndes. Influence of lattice anharmonicity on the longitudinal optic modes in cubic ionic solids // Physical Review B, 1970, V. 1, No. 6, pp. 2754-2763.

- A.S. Chaves, S.P.S. Porto. Generalized Lyddane-Sachs-Teller relation // Solid State Communications, 1973, V. 13, No. 7, pp. 865-868.
- H. Takahashi. Extension of the Lyddane-Sachs-Teller and Cochran-Cowley-Kurosawa relationship to a coupled system of many modes with damping // Physical Review B, 1975, V. 11, No. 4, pp. 1636-1638.
- 43. L. Merten, G. Lamprecht. Directional dependence of extraordinary infrared oscillator parameters of uniaxial crystal (I) // Physica Status Solidi (b), 1970, V. 39, No. 2, pp. 573-580.
- 44. M. Lax. Quantum relaxation, the shape of lattice absorption and inelastic neutron scattering lines // Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1964, V. 25, No. 5, pp. 487-503.
- 45. R.A. Cowley. Lattice dynamics of an anharmonic crystal // Advances in Physics, 1963, V.
  12, No. 48, pp. 421-480.
- R. Stolen, K. Dransfeld. Far-infrared lattice absorption in alkali halide crystals // Physical Review, 1965, V. 139, No. 4A, pp. 1295-1303.
- 47. M. Sparks, D.F. King, D.L. Mills. Simple theory of microwave absorption in alkali halides // Physical Review B, 1982, V. 26. No. 12, pp. 6987-7003.
- 48. E. Burstein, F.A. Johnson, R. Loudon. Selection rules for second-order infrared and Raman processes in the Rocksalt structure and interpretation of the Raman spectra of NaCl, KBr, and NaI // Physical Review, 1965, V. 139, No. 4A, pp. A1239-A1245.
- D.R. Bosomworth. Far-infrared optical properties of CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>, and CdF<sub>2</sub> // Physical Review, 1967, V. 157, No. 3, pp. 709-715.
- J.T. Gourley, W.A. Runciman. Multiphonon infrared absorption spectra of MgO and CaO // Journal of Physics C: Solid State Physics, 1973, V. 6, No. 3, pp. 583-592.
- 51. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теоретическая физика. Том VIII. Электродинамика сплошных сред // М.: Наука, 1982, 621 с.
- 52. А.С. Давыдов. Теория твёрдого тела // М.: Наука, 1976, 639 с.
- Физическая акустика. Под ред. У. Мэзона. Пер. с англ. под ред. Л.Д. Розенберга // М.: Наука, 1968, 391 с.
- 54. K.V. Shportko. Optical phonon behaviors in ZnGeP<sub>2</sub> single crystals from temperature dependent far-infrared reflectance spectra // Vibrational Spectroscopy, 2015, Vol. 80, pp. 1-5.
- 55. F. Gervais, B. Piriou. Anharmonicity in several-polar-mode crystals: adjusting phonon selfenergy of LO and TO modes in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> to fit infrared reflectivity // Journal of Physics C: Solid State Physics, 1974, V. 7, No. 13, pp. 2374-2386.
- Р.Дж. Белл. Введение в Фурье-спектроскопию. Пер. с англ. под ред. Г.Н. Жижина // М.: Мир, 1975, 380 с.

- 57. В.А. Вагин. М.А. Гершун, Г.Н. Жижин, К.И. Тарасов. Светосильные спектральные приборы. Под ред. К.И. Тарасова // М.: Наука, 1988, 263 с.
- M.J.E. Golay. A pneumatic infra-red detector // Review of Scientific Instruments, 1947, V. 18, No. 5, pp. 357-362.
- M.H. Lee, R. Guo, A.S. Bhalla. Pyroelectric sensors // Journal of Electroceramics, 1998, V.
   No. 4, pp. 229-242.
- P.L. Richards. Bolometers for infrared and millimeter waves // Journal of Applied Physics, 1994, V. 76, No. 1, pp. 1-24.
- 61. P. Jacquinot. How the search for a throughput advantage led to Fourier transform spectroscopy // Infrared Physics, 1984, V. 24, No. 2-3, pp. 99-101.
- 62. P. B. Fellgett. Theory of infra-red sensitivities and its application to investigations of stellar radiation in the near infra-red // 1949, PhD thesis.
- J. Connes, P. Connes. Near-infrared planetary spectra by fourier spectroscopy. I. Instruments and results // Journal of the Optical Society of America, 1966, V. 56, No. 7, pp. 896-910.
- 64. G. Kozlov, A. Volkov. Coherent source submillimeter wave spectroscopy // Topics in Applied Physics, 1998, V. 74. pp. 51-109.
- A.A. Volkov, Yu.G. Goncharov, G.V. Kozlov, S.P. Lebedev, A.M. Prokhorov. Dielectric measurements in the submillimeter wavelength region // Infrared Physics, 1985, V. 25, No. 1/2, pp. 369-373.
- 66. А.А. Волков, А.С. Прохоров. Панорамная диэлектрическая спектроскопия твёрдого тела // Известия ВУЗов. Радиофизика, 2003, Т. 46, № 8-9, с. 1-10
- 67. A.A.Volkov, G.V.Kozlov, A.M.Prokhorov. Progress in submillimeter spectroscopy of solid state // Infrared Physics, 1989, V. 29, No. 2-4, pp. 747-752.
- 68. Б.П. Горшунов, А.А. Волков, А.С. Прохоров, И.Е. Спектор. Методы терагерцовойсубтерагерцовой ЛОВ-спектроскопии проводящих материалов // Физика твёрдого тела, 2008, Т. 50, № 11, с. 1921-1932.
- Е.М. Гершензон, М.Б. Голант, А.А. Негирев, К.С. Савельев. Лампы обратной волны миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов волн. Под ред. Н.Д. Девяткова // М.: Радио и связь, 1985.
- Ю.Г. Альтшулер, А.С. Татаренко. Лампы малой мощности с обратной волной // М.: Советское радио, 1963, 296 с.
- М.Б. Голант, З.Т. Алексеенко, З.С. Короткова, Л.А. Лунина, А.А. Негирев, О.П. Петрова, Т.Б. Реброва. Широкодиапазонные генераторы субмиллиметрового диапазона волн // Приборы и техника эксперимента, 1969, № 3, с. 231-232.

- 72. В.Б. Анзин, Ю.Г. Гончаров, Г.А. Гусев, С.П. Лебедев, Г.А. Командин О.Е. Породинков, И.Е. Спектор. Унифицированный источник терагерцового излучения на основе ламп обратной волны // Приборы и техника эксперимента, 2009, № 3, с. 1-5.
- М. Борн, Э. Вольф. Основы оптики. Пер. с англ. под ред. Г.П. Мотулевич // М.: Наука, 1973, 720 с.
- 74. В.Б. Анзин, Ю.Г. Гончаров, Г.А. Гусев, Г.А. Командин, С.П. Лебедев, О.Е. Породинков, И.Е. Спектор. Автоматизированный источник питания ламп обратной волны // Приборы и техника эксперимента, 2009, № 1, с. 174-175.
- A.A. Volkov, B.P. Gorshunov, A.A. Irisov, G.V. Kozlov, S.P. Lebedev. Electrodynamic properties of plane wire grids // International Journal of Infrared and Millimeter Waves, 1982, V. 3, No. 1, pp. 19-43.
- 76. В.Б. Анзин, С.П. Лебедев, Г.И. Мирзоянц, С.Н. Ситкин. Криостат для субмиллиметрового спектрометра «Эпсилон» // Препринт ИОФАН № 161, Москва, 1985, 13 с.
- А.А. Волков, Ю.Г. Гончаров, Г.В. Козлов, С.П. Лебедев. Диэлектрические измерения и свойства твёрдых тел на частотах 10<sup>11</sup>−10<sup>12</sup> Гц // Труды ИОФАН, 1990, Т. 25, с. 3-51.
- M.C. Nuss, J. Orenstein. Terahertz Time-Domain spectroscopy // Topics in Applied Physics, V. 74. Millimeter and submillimeter spectroscopy of solids. Edited by G. Grüner. Springer, 1998, pp. 7-50.
- 79. B. Ferguson, D. Abbott. De-noising techniques for terahertz responses of biological samples // Microelectronics Journal, 2001, V. 32, No. 12, pp. 943-953.
- S.P. Mickan, J. Xu, J. Munch, X.-C. Zhang, D. Abbott. The limit of spectral resolution in THz time-domain spectroscopy // Proceedings of SPIE (The International Society for the Optics and Photonics), 2004, V. 5277, pp. 54-64.
- 81. В.Н. Брудный, В.Г. Воеводин, С.Н. Гриняев. Глубокие уровни собственных точечных дефектов и природа «аномального» оптического поглощения в ZnGeP<sub>2</sub> // Физика твёрдого тела, 2006, Т. 48, № 11, с. 1949-1961.
- 82. Д.Н. Никогосян. Кристаллы для нелинейной оптики // Квантовая электроника, 1971, Т. 4, № 1, с. 5.
- S. Limpijumnong, W.R.L. Lambrecht, B. Segall. Electronic structure of ZnGeP<sub>2</sub>: detailed study of the band structure near the fundamental gap and its associated parameters // Physical Review B, 1999, V. 60, No. 11, pp. 8087-8096.
- N.C. Giles, L. Bai, M.M. Chirila, N.Y. Garces, K.T. Stevens. Infrared absorption band associated with native defects in ZnGeP<sub>2</sub> // Journal of Applied Physics, 2003, V. 93, No. 11, pp. 8975-8991.

- 85. И.С. Горбань, В.А. Горыня, В.И. Луговой, И.И. Тычина. Комбинационное рассеяние в кристаллах ZnGeP<sub>2</sub> // Физика твёрдого тела, 1975, Т. 17, № 9, с. 2631-2634.
- Ю.Ф. Марков, В.С. Григорьева, Б.С. Задохин, Т.В. Рыбакова. Колебательный спектр и оптические постоянные монокристаллов ZnGeP<sub>2</sub> // Оптика и спектроскопия, 1974, Т. 36, № 1, с. 163-166.
- G.A. Verozubova, A.O. Okunev, A.I. Gribenyukov, A.Yu. Trofimiv, E.M. Trukhanov, A.V. Kolesnikov. Growth and defect structure of ZnGeP<sub>2</sub> crystals // Journal of Crystal Growth, 2009, V. 312, No. 8, pp. 1122-1126.
- В.Г. Воеводин, Г.М. Головин, А.И. Грибенюков, В.С. Морозов. О выращивании кристаллов ZnGeP<sub>2</sub> методом Чохральского // Электронная техника. Серия 6: Материалы, 1984, № 2 (187), с. 67-68.
- А.А. Вайполин, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Т.Н. Ушакова. Электронные свойства кристаллов ZnGeP<sub>2</sub>, полученных методом твёрдофазных реакций // Физика и техника полупроводников, 1999, Т. 33, № 12, с. 1411-1415.
- Г.А. Верозубова, А.И. Грибенюков, Ю.П. Миронов. Синтез тройного полупроводникового соединения ZnGeP<sub>2</sub> // Неорганические материалы, 2007, Т. 43, № 10, с. 1164-1169.
- 91. A.I. Gribenyukov. Preparation of ZnGeP<sub>2</sub> for nonlinear optical applications: melt and homoepitaxial vapour growth // The Third Intermediate Report on Partner Agreement #2051/ EOARD #00-7041: "ZnGeP<sub>2</sub> melt and vapor growth: technology and properties of the grown crystals", Tomsk, Russia, 2003.
- 92. A.I. Gribenyukov, G.A. Verozubova, A.Yu. Trofimov, N.T. Yunda. Formation of uniform point defect distribution in ZnGeP<sub>2</sub> single crystals at fast e-beam irradiation // Proceedings of 6th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows, 23-28 September 2002, Tomsk, Russia, pp. 311-314.
- 93. В.А. Котельников. О пропускной способности «эфира» и проволоки в электросвязи (репринт оригинальной статьи) // Успехи физических наук, 2006, Т. 176, № 7, с. 762-770.
- 94. Г.А. Командин, О.Е. Породинков, И.Е. Спектор, А.А. Волков. Многофононное поглощение в монокристалле MgO в терагерцевом диапазоне // Физика твёрдого тела, 2009, Т. 51, № 10, с. 1928-1932.
- 95. Г.А. Командин, О.Е. Породинков, И.Е. Спектор, Ю.Н. Поливанов, С.Н. Орлов, В.А. Маслов. Электродинамические характеристики оксида бериллия в субмиллиметровом инфракрасном диапазоне // Физика твёрдого тела, 2015, Т. 57, № 12, с. 2319-2328.

- 96. В.С. Григорьева, Ю.Ф. Марков, Т.В. Рыбакова. Комбинационное рассеяние в монокристаллах ZnGeP<sub>2</sub> // Физика твёрдого тела, 1975, Т. 17, № 7, с. 1993-1995.
- 97. G.A. Komandin, E.S. Zhukova, V.I. Torgashev, A.V. Boris, A.A. Boris, E.A. Motovilova, A.S. Prokhorov, L.S. Kadyrov, B.P. Gorshunov, M. Dressel. Terahertz-infrared spectra of rare-earth scandate DyScO<sub>3</sub> single crystal // Journal of Applied Physics, 2013, V. 114, p. 024102.

## Благодарности

Выражаю глубокую благодарность моему научному руководителю — ведущему научному сотруднику отдела субмиллиметровой спектроскопии д.ф.-м.н. Г.А. Командину за умелое и чуткое руководство, регулярные научные дискуссии и конструктивную критику при проведении исследований и подготовке публикаций и материалов диссертации.

Выражаю благодарность заведующему отделом субмиллиметровой спектроскопии д.ф.м.-н., профессору А.А. Волкову за влияние, определившее тематику диссертационной работы.

Выражаю благодарность учёному секретарю отдела субмиллиметровой спектроскопии О.Е. Породинкову, заведующему лабораторией экспериментальных методов субмиллиметровой спектроскопии И.Е. Спектору, исполняющему обязанности заведующего кафедрой фотоники и физики микроволн физического факультета МГУ А.Ф. Королёву за помощь в устранении недочётов работы.

Выражаю благодарность старшему научному сотруднику конструкторскотехнологической лаборатории ИМКЭС А.И. Грибенюкову за предоставленные кристаллы ZnGeP<sub>2</sub> и ценные замечания при подготовке публикаций.