

УДК 535.24, 548.5

## МУЛЬТИСПЕКТРАЛЬНЫЙ УЗКОПОЛОСНЫЙ ИСТОЧНИК ТЕРАГЕРЦЕВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО КРИСТАЛЛА RbAP И ПЕРЕСТРАИВАЕМОГО ФИЛЬТРА ИЗ МЕТАМАТЕРИАЛА

© 2024 г. А. С. Синько<sup>a, b, \*</sup>, Н. Н. Козлова<sup>b</sup>, В. Л. Маноменова<sup>b</sup>, Е. Б. Руднева<sup>b</sup>,  
А. Э. Волошин<sup>b, c, d</sup>, Н. Е. Новикова<sup>b</sup>, Ф. А. Кожевников<sup>a</sup>, М. Р. Конникова<sup>a, b</sup>, А. П. Шкуринов<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 19991 Россия

<sup>b</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, 123182 Россия

<sup>c</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, 125047 Россия

<sup>d</sup>Национальный исследовательский технологический университет “МИСИС”, Москва, 119049 Россия

\*e-mail: as.sinjko@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 12.07.2024 г.

После доработки 15.09.2024 г.

Принята к публикации 15.09.2024 г.

В работе исследуется новый тип источника терагерцевого излучения на базе молекулярного кристалла гидрофталата рубидия (RbAP) и перестраиваемого метаматериала, выполняющего функцию фильтра. Высокая добротность колебательного отклика решетки кристалла RbAP в терагерцевом диапазоне частот позволяет осуществлять генерацию узкополосного терагерцевого излучения одновременно на нескольких частотах с высокой спектральной яркостью и пиковой мощностью. Возбуждение кристалла осуществляется одиночными фемтосекундными лазерными импульсами. Переключение между отдельными сгенерированными спектральными линиями реализуется с помощью планарного метаматериала, линии поглощения которого зависят от поляризации падающего на него излучения. Разработанный источник позволяет осуществлять динамическую перестройку спектральной линии излучения, что делает его более универсальным и эффективным по сравнению с традиционными узкополосными источниками, такими как, например, квантовые каскадные лазеры.

**Ключевые слова:** терагерцевое излучение, молекулярный кристалл, планарный метаматериал, терагерцевая спектроскопия, нелинейно-оптическая генерация.

DOI: 10.31857/S1028096024120028, EDN: QXJBKE

### ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день терагерцевое излучение уже имеет огромное количество приложений, из которых можно выделить спектроскопию среды, вращательный и колебательный резонансный отклик, которой попадает в терагерцевый диапазон частот [1], 2D- и 3D-визуализацию материалов [2, 3], неинвазивную медицинскую диагностику [4].

В последние годы узкополосные терагерцевые источники становятся востребованными в различных областях фотоники, таких как: создание

компактных лазеров на свободных электронах, где использование терагерцевого диапазона частот открывает путь к более высокой напряженности поля для ускорения и торможения электронов со значительным превышением порога повреждения в зависимости от центральной частоты и длительности импульса [5]; разработка узкополосных источников для повышения эффективности частотно-селективной терагерцевой резонансной нелинейной спектроскопии [6].

Для получения узкополосного излучения в нелинейно-оптических кристаллах применяются методы квазифазового согласования (например,

периодически поляризованный ниобат лития). Особенностью таких методов является большая чувствительность к качеству создаваемой структуры. Альтернативой является использование монокристаллических нелинейных сред в схемах с генерацией терагерцевого излучения на разностной частоте, для которых существенной сложностью выступает выбор источников возбуждающего излучения с высокими требованиями к стабильности центральной частоты и к ширине линии. Другими источниками узкополосного терагерцевого излучения являются квантово-каскадные лазеры и лазеры на свободных электронах, а также газовые лазеры. Расширение ряда доступных узкополосных перестраиваемых источников терагерцевого излучения является важной прикладной задачей.

Среди всех твердотельных кристаллических материалов наибольшими значениями нелинейно-оптических коэффициентов обладают молекулярные кристаллы. Кристаллы солей фталевой кислоты  $C_6H_4COOH \cdot COOM$  ( $M = K, Rb, Na, Cs, Tl, NH_4$ ) ( $MAP$ ) достаточно давно и успешно используются в качестве электрооптических модуляторов [7–9], анализаторов [10], а также эффективных монохроматоров мягкого рентгеновского излучения [11, 12]. Наибольшее распространение получили кристаллы гидрофталата калия (КАР). Данные кристаллы, а также и другие кристаллы этого семейства (гидрофталаты рубидия, таллия, цезия и так далее) исследовались разными группами в разное время: были изучены их параметры комбинационного рассеяния [13, 14], нелинейно-оптические [15, 16], акустооптические [17] и пьезоэлектрические [8, 9] свойства. Однако на сегодняшний день кристаллы кислых солей фталевой кислоты практически не изучены в терагерцевом диапазоне частот. Ранее в работах [18, 19], посвященных исследованию молекулярного кристалла GUNP, мы показали возможность создания на основе такого кристалла когерентного добротного источника узкополосного терагерцевого излучения, для которого в роли накачки выступают одиночные сверхкороткие импульсы лазерного излучения. В качестве важного критерия возможности узкополосной генерации терагерцевого излучения в кристалле было предложено наличие колебательных фононных мод, обладающих высокой добротностью, что необходимо для преобладания процессов генерации над процессами диссипации, а также их одновременная ИК- и КР-активность, что предопределяет отсутствие центра симметрии в структуре кристалла. Экспериментально было получено [18, 19], что в источнике, удовлетво-

ряющем выбранным критериям, удастся создать терагерцевое излучение с энергией в импульсе, превышающей энергию излучения стандартного терагерцевого квантово-каскадного лазера [20, 21] при сопоставимой ширине спектральной линии. Таким образом, нецентросимметричные молекулярные кристаллы априори являются потенциальными источниками терагерцевого излучения. Под выбранные критерии прекрасно подходят многие кристаллы гидрофталатов щелочных металлов. Например, в кристаллах КАР были обнаружены добротные колебательные моды на частотах в ТГц-диапазоне [13], а также продемонстрированы нелинейные эффекты третьего порядка [14]. Возможность генерации терагерцевого излучения в гидрофталатах щелочных металлов впервые была продемонстрирована на примере кристалла NaAP [22], однако никаких особенностей, связанных с фононным откликом в данном спектральном диапазоне, обнаружено не было. Начиная цикл работ по изучению кристаллов гидрофталатов щелочных металлов, в качестве первого объекта исследования мы выбрали кристалл гидрофталата рубидия  $C_6H_4COOH \cdot COORb$  (RbAP).

Кристаллы группы MAP являются полурганическими молекулярными кристаллами, состоящими из органического аниона орто-фталевой кислоты и катиона щелочного металла, что делает это семейство кристаллов в некоторой степени родственными кристаллу GUNP. В то же время кристаллы MAP принадлежат ромбической сингонии и в зависимости от сорта катиона  $M^+$  относятся к разным пространственным группам симметрии: точечная группа симметрии гидрофталатов калия и рубидия —  $mm2$  (пр. гр.  $P2_1ca$ ), а гидрофталатов цезия и аммония —  $mmm$  (пр. гр.  $Pbca$ ). Правила отбора для тензоров ИК-поглощения и комбинационного рассеяния, связанные с симметрией колебаний решетки и симметрией самой среды, позволяют однозначно связать свойства центросимметричности и ИК-/КР-активности колебаний решетки. Центросимметричные кристаллические системы обладают колебательными модами, которые не могут быть одновременно ИК- и КР-активными. В то же время нецентросимметричные системы могут обладать колебательными модами с одновременной ИК- и КР-активностью [23, 24]. Таким образом, нецентросимметричный молекулярный кристалл с высокой добротностью фононных резонансов не просто среда, обладающая квадратичной нелинейной восприимчивостью, но и потенциальный источник узкополосного терагерцевого излучения, работа которого обуславливается колебательной динамикой решетки.

Дизайн структуры молекулярного кристалла является комплексной проблемой. Точное прогнозирование одночастотного режима узкополосной генерации в таких кристаллах, соответственно, является отдельной задачей.

Одним из перспективных вариантов выделения нужной частоты терагерцевой волны может быть использование планарных метаструктур в качестве фильтрующих элементов (назовем их метафильтрами). Действительно, если в случае, например, кристалла GUNP [18, 19] в каждом выделенном направлении источник проявляет только одну колебательную моду в диапазоне 0.2–2 ТГц, то это совсем не гарантирует, что и для других узкополосных молекулярно-кристаллических источников с фемтосекундной лазерной накачкой ожидается одночастотный режим генерации. Мы это увидим на примере объекта настоящего исследования — кристалла RbAP. В таком случае создание и использование метаструктур для подавления отдельных линий генерации и пропускания требуемых линий является оптимальным решением. Научные направления, связанные с созданием искусственных оптических структур, используемых в терагерцевом диапазоне, активно развиваются в последние годы [25–28]. Важным преимуществом такого метафильтра будет возможность его спектральной перестройки, которая может происходить за счет чувствительности метафильтра к поляризации терагерцевого импульса [29], внешней лазерной или электрической накачки и последующей инжекции свободных носителей заряда в область зазора метаструктуры, а также за счет фазового перехода диэлектрических пленок, выступающих в качестве подложки для метаструктуры [30, 31].

В этой работе впервые демонстрируется возможность генерации узкополосного терагерцевого излучения в молекулярном кристалле RbAP, возбуждаемого сверхкороткими одиночными лазерными импульсами. Предлагается новый тип узкополосного источника, в котором впервые используется пассивный перестраиваемый метафильтр для выделения сгенерированных в RbAP спектральных линий излучения. Спектр пропускания планарного метафильтра зависит от поляризации падающей волны. Использование перестраиваемого метафильтра в сочетании с мультиспектральными узкополосными источниками на базе молекулярных кристаллов открывает путь к разработке нового класса перестраиваемых узкополосных источников терагерцевого излучения.

## МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

### *Рост кристаллов*

Для выращивания кристаллов гидрофталата рубидия использовали соль  $C_6H_4COOH \cdot COORb$  марки ОСЧ и трижды дистиллированную воду. Кристаллы выращивали методом снижения температуры на неподвижных платформах в стандартных ростовых установках объемом 1.5 л. Кристаллизационные растворы предварительно перегревали и фильтровали через фильтр с диаметром пор 10 мкм для очистки от механических примесей. Контроль и поддержание температуры осуществляли с помощью ПИД-регулятора с точностью  $\pm 0.02^\circ C$ .

### *Методы исследования оптических и терагерцевых свойств кристаллов*

Для исследования спектральных характеристик пропускания выращенных кристаллов в УФ-видимом-БИК диапазоне используется автоматический спектрофотометр Shimadzu UV-Vis-NIR UV-3600, позволяющий регистрировать спектры пропускания образцов в диапазоне длин волн 185–3300 нм.

В экспериментах по исследованию спектральных свойств пропускания в терагерцевом диапазоне частот кристаллов гидрофталатов щелочных металлов также использовался терагерцевый спектрометр TeraSmart (© MenloSystems) с антеннами © Fraunhofer IIS в качестве приемников и источников. Отличительной особенностью данного спектрометра является использование полупроводниковых антенн с волоконной лазерной накачкой. По техническому паспорту спектральный диапазон данной установки составляет более 6 ТГц, динамический диапазон более 100 дБ, частотное разрешение менее 1.2 ТГц. Из-за особенностей оптического отклика полупроводниковой подложки антенн на частоте ~4 ТГц присутствует провал в спектре терагерцевого импульса, из-за чего реальный спектральный диапазон было принято считать в пределах 0.2–3.6 ТГц.

Объект исследования помещают в цельнометаллическую медную оправу. Оправа крепится на холодный палец криостата замкнутого цикла, способного охлаждать исследуемые образцы до криогенных температур ниже 10 К. Криостат состоит из холодной головы RDK-408D2 (© SHI Cryogenics Group), никелированного отражательного экрана, внешнего колпака и имеет две ступени охлаждения. В экране и колпаке имеются отверстия-окна.

Для контроля температуры образца к оправе и медному постаменту прикрепляются крем-

ниевые диодные датчики температуры (© Lake Shore Cryotronics). На оправу помещается откалиброванный датчик модели DT-670-CU, а на постамент — модели DT-670-SD, отличающиеся формой и способом крепления. Заявленный диапазон измеряемых температур для обеих моделей составляет 1.4–500 К, а точность — 22 мК в заданном диапазоне температур. Для достижения лучшего теплового контакта между головой, постаментом и оправой устанавливается индиевая прокладка. Внутри медного постамента помещен резистивный нагреватель, управляемый системным блоком, считывающим показания температурных датчиков. Температура образца устанавливается с помощью резистивного нагревателя с ПИД-регулятором с точностью 0.2 К при фиксированной мощности охладителя.

Для уменьшения поглощения терагерцевого излучения водяными парами путь терагерцевого луча проложен в камере, заполненной газобразным азотом или сухим воздухом.

Для изучения свойств генерируемого в исследуемых образцах терагерцевого излучения используется терагерцевый эмиссионный спектрометр, работающий на тех же принципах, что и ТГц-спектрометр с временным разрешением (THz-TDS) [32], где источником излучения выступает сам объект исследования (принципиальная схема может быть найдена во вспомогательных материалах [18]). Фемтосекундный оптический регенеративный титан-сапфировый усилитель SpitfirePro (© Spectra Physics) используется в качестве источника лазерных импульсов с центральной длиной волны 803 нм, длительностью импульсов 120 фс и частотой повторения 1 кГц. Поляризация возбуждающего излучения контролируется при помощи комбинации призмы Глана—Тейлора и пластинки  $\lambda/2$ . Поляризация терагерцевого излучения — при помощи сетчатого полиэтиленового терагерцевого поляризатора. Образцы кристаллов также помещаются в гелиевый криостат замкнутого цикла, позволяющий контролировать их температуру. В качестве детектора терагерцевых импульсов используется электрооптический кристалл (110) ZnTe толщиной 1 мм, позволяющий детектировать терагерцевое излучение в диапазоне от 0.1 до 2.5 ТГц, более высокие частоты остаются недоступными ввиду невыполнения условия фазового синхронизма.

Альтернативным методом детектирования терагерцевого излучения с целью определения его мощностных характеристик является использование в качестве приемника терагерцевых импульсов акустооптической ячейки Голя, ко-

торая чувствительна к излучению в терагерцевом и ИК-диапазоне.

### Создание метаструктур

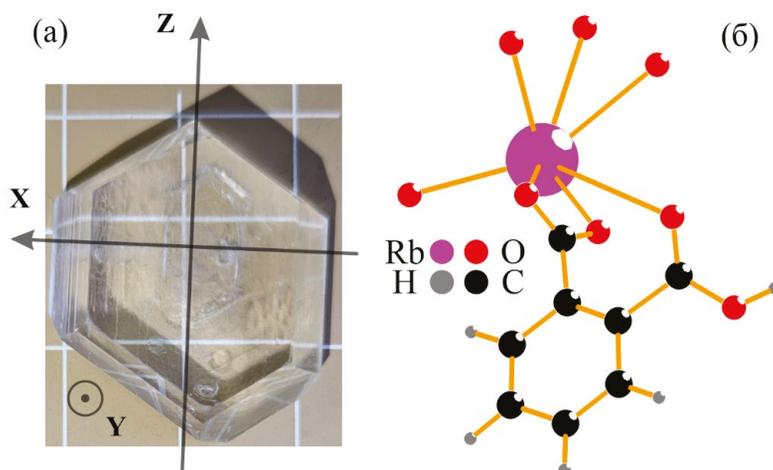
На кремниевую подложку методом центрифугирования наносили фоторезист s1805 с толщиной слоя 950 нм. Сушка образца проводилась при температуре 110°C в течение 3 мин. Топологию структуры создавали методом безмасочной лазерной литографии. На пластине со сформированной маской фоторезиста формировали слой алюминия толщиной 150 нм методом электронно-лучевого испарения (ВАК 501 EVATEC). Часть слоя алюминия снимали в ацетоне при температуре 70°C в течение 20 мин в ультразвуковой ванне.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Рост и структура кристалла

Кристаллы гидрофталатов рубидия  $C_6H_4COOH \cdot COORb$  и калия  $C_6H_4COOH \cdot COOK$  являются изотипными [9, 33], поэтому обладают рядом схожих свойств, обусловленных аналогичной кристаллической структурой. Кристалл RbAP относится к полярному нецентросимметричному классу  $mm2$  ромбической сингонии. Для привязки кристаллофизической системы координат была выбрана пространственная группа симметрии  $Pca2_1$  (№ 29), ранее установленная в [34, 35], что отличается от некоторых работ, в которых ранее выбирались нестандартные представления пр. гр.  $P2_1ab$  [33, 36] и  $P2_1ca$  [37]. Габитус выращенного кристалла RbAP аналогичен габитусу кристалла KAP. Он представлена на рис. 1а, где также указаны направления осей кристаллофизической системы координат выбранной пространственной группы. Кристалл уплощен в направлении [010]. За кристаллофизическую ось  $Z$  принимается направление [001], которое является полярным [9], как и для KAP [8]. Нормаль к совершенной плоскости спайности (010) принимается в кристаллах RbAP за ось  $Y$ .

Структура кристаллов гидрофталата рубидия хорошо известна. Структурные единицы — щелочные катионы  $Rb^+$  и анионы *орто*-фталевой кислоты (рис. 1б). Особенность структуры — гофрированные слои катионов в плоскости  $ac$ . Гофрирование возникает вследствие связывания катионов в слое винтовой осью  $2_1$ . Ионная связь  $Rb-O$  (длины связей 2.78–3.26 Å) обеспечивает высокую подвижность ионов Rb в структуре. В структуре есть две плоскости спайности. Плоскость (100) является плоскостью несовершенной спайности. Она проявляется при



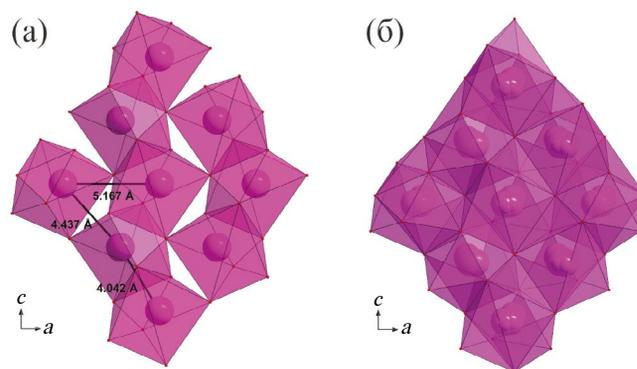
**Рис. 1.** Габитус кристалла RbAP и кристаллофизическая система координат  $XYZ$ , соответствующая кристаллографической  $abc$  (а). Независимая область элементарной ячейки RbAP и четыре ближайших атома кислорода из окружения атома Rb (б).

высоких температурах [38] и больших деформациях [39] в отличие от плоскости совершенной спайности (010), которая проходит между слоями *орто*-фталевой кислоты, связанными силами Ван-дер-Ваальса. Плоскость (100) проходит между углеродными кольцами слоя молекул кислоты и пересекает связи Rb–O и водородные связи. Для разрушения этой плоскости помимо ван-дер-ваальсовых связей, характеризующихся низкой энергией, следует разорвать водородные и ионные связи, энергия которых значительно выше. В недавнем исследовании монокристаллов гидрофталата рубидия при 295 и 85 К [40] установлено, что атомы рубидия разупорядочены относительно своих основных кристаллографических позиций. При комнатной температуре ( $a = 10.0546(1)$ ,  $b = 13.0564(2)$ ,  $c = 6.5592(1)$  Å,  $V = 861.07(2)$  Å<sup>3</sup>) тепловые смещения атомов настолько велики, что невозможно локализовать дополнительные позиции атомов Rb на разностных картах Фурье электронной плотности. В результате рентгеноструктурного исследования при 85 К ( $a = 10.0165(1)$ ,  $b = 12.9722(1)$ ,  $c = 6.4899(1)$  Å,  $V = 843.26(1)$  Å<sup>3</sup>) установлено, что 96% атомов Rb заселяют базовые кристаллографические позиции, а 4% распределены по пяти дополнительным позициям, находящимся на расстояниях  $\sim 0.4$ – $0.5$  Å от основных позиций. Расщепление позиций “увеличивает” подвижность ионов Rb в структуре. В нерасщепленной модели при комнатной температуре полиэдры в направлении оси  $a$  соединяются вершинами, а вдоль полярной оси  $c$  – гранями (минимальное расстояние Rb–Rb 4.042 Å) (рис. 2а). В полученной при 85 К расщепленной

модели (рис. 2б) все полиэдры соединяются гранями, расстояния между катионами рубидия сокращаются – минимальное расстояние 3.78 Å. Такая конфигурация атомов облегчает их перескоки в плоскости  $ac$  в пределах гофрированного слоя.

В кристалле присутствует небольшое количество вакансий как в позициях атомов рубидия, так и кислорода. Однако в силу низкой заселенности дополнительных позиций атомов рубидия и малых величин пиков остаточной электронной плотности вблизи позиций атомов кислорода не удается точно определить концентрацию вакансий методом рентгеноструктурного анализа.

Следует также отметить, что структурная модель может быть уточнена в рамках ангармонического приближения параметров атом-



**Рис. 2.** Решетка атомов рубидия в проекции на плоскость  $ac$  при (а) 295 и (б) 85 К [40].

ных смещений. Математически она дает тот же результат, что и модель расщепления атомных позиций, но менее привлекательна, поскольку на разностных картах Фурье сохраняются пики остаточной электронной плотности, которые невозможно интерпретировать. Вследствие разупорядочения расположения ионов Rb структуре RbAP частота и амплитуда тепловых смещений (тепловых колебаний) атомов в основной и расщепленной позициях могут различаться, что может привести к различному резонансному возбуждению этих групп атомов под действием излучения.

#### Оптические свойства пропускания кристаллов

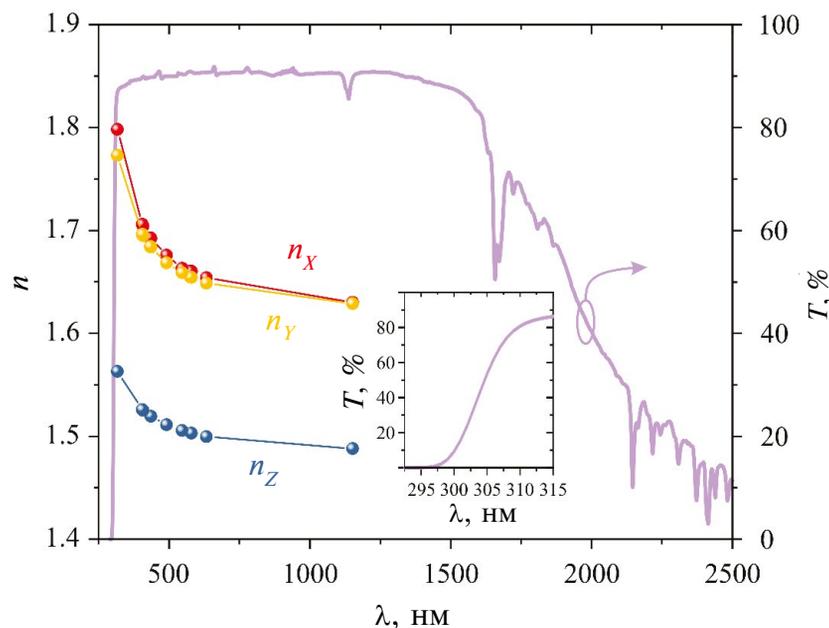
Пропускание  $b$ -среза образца кристалла RbAP в видимом и БИК-диапазонах длин волн исследовалось в неполяризованном свете. Полученный спектр пропускания в диапазоне 280–2500 нм изображен на рис. 3. Кристалл RbAP обладает линиями поглощения на длинах волн  $\sim 1135$  и  $1665$  нм. Данные особенности коррелируют с аналогичными, наблюдаемыми ранее для кристалла KAP [8,14]. Длина волны края полосы поглощения составляет 299 нм. Ширина запрещенной зоны Таука для прямого перехода определена на уровне  $4.16$  эВ.

#### Терагерцевые свойства пропускания

Для получения данных о пропускании в терагерцевом диапазоне частот применяли метод TDS. Для обработки использовался программный пакет Teralyzer (© MenloSystems), в результате были получены спектры поглощения и преломления для выделенных направлений  $Z$  и  $X$  кристалла RbAP. Исследования проводились при температурах образца в диапазоне  $7.2$ – $293$  К.

В связи с большим поглощением в области фоновых резонансов в кристалле RbAP в качестве образцов при  $293$  К использовался набор тонких пластин (010) толщиной  $30$ – $65$  мкм. Поглощение для выделенного направления  $Z$  при температуре  $293$  К характеризуется тремя пиками в диапазоне частот  $0.2$ – $2.6$  ТГц (рис. 4б).

Для исследования температурной динамики использовался образец толщиной  $625$  мкм при  $293$  К. При охлаждении кристалла первый и третий пики раздваиваются (рис. 4а). В спектре поглощения при разных температурах наблюдается асимметрия пиков. Так, например, при  $293$  К наилучшая аппроксимация экспериментальных данных (табл. 1) достигается при использовании для моделирования первого и второго пиков функции Брейта–Вигнера–Фано (БВФ):



**Рис. 3.** Коэффициент пропускания  $T$  кристалла RbAP в УФ, видимом и БИК-диапазонах длин волн в неполяризованном свете (толщина образца составляла  $826$  мкм) (вставка изображает спектр пропускания в диапазоне длин волн от  $297.5$  до  $315$  нм) и коэффициенты преломления  $n_x$ ,  $n_y$ ,  $n_z$  для трех выделенных направлений [9].

$$\alpha = H \frac{\left(1 + \frac{\nu - \nu_c}{q\gamma/2}\right)^2}{1 + \left(\frac{\nu - \nu_c}{\gamma/2}\right)^2},$$

где  $\nu_c$  — центральная частота резонанса,  $q$  — параметр асимметрии и  $\gamma$  — постоянная затухания.

Асимметрия пиков (резонанс Фано [41]) в спектрах поглощения, рассеяния и комбинационного рассеяния может проявляться за счет множества факторов и эффектов. В общем случае так называемый эффект Фано обусловлен интерференцией дискретных состояний системы, например, колебательных уровней, с вырожденным состоянием континуума, например электронной зоной проводимости. Он может наблюдаться как в линейном, так и в нелинейном режимах и проявляться во многих областях физики. Если мы рассматриваем не наноразмерные структуры, а твердотельные структуры, то, например, в [42] дискретное состояние трехмерного топологического изолятора  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  представляется оптической фононной модой, а континуум состояний включает переходы из нижней валентной зоны в пустые состояния в верхней валентной зоне. Это отражается в искажении лоренцевской формы линии в спектре пропускания на частоте фононного резонанса  $\sim 50 \text{ см}^{-1}$ . В [43] показано, что КР- и ИК-активные колебания кристаллической решетки хингидрона когерентно связываются посредством нелинейного электрон-фононного взаимодействия, создавая асимметричные формы линий, характерные для интерференции Фано, но в отсутствие континуума состояний. Также распространенным случаем является взаимодействие экситонов с фононами в твердом теле, как, например, в [44], где в кристаллах  $\text{ZnO}$  в спектре фотолуминесценции наблюдалось резонансное взаимодействие экситонов и фононов, а также интерференция типа Фано экситонных поляронов и фононной подсистемы.

Ранее в [45] было показано, что в кристалле КАР, изотипном кристаллу  $\text{RbAP}$ , механизмом, определяющим перенос заряда в кристаллической системе в диапазоне температур 5–450 К, является туннелирование маленьких поляронов (радиус которых меньше постоянных решетки). Подобный механизм переноса заряда распространен в молекулярных кристаллах [46, 47]. В [48] наблюдалось разупорядочение катионов в структуре КАР, а также было обнаружено, что в позициях атомов калия имеются вакансии. Таким образом, статистическое заселение позиций атомами калия приводит к появлению дополнительных возможных путей миграции ионов в структуре по сравнению с моделью без расщепления позиций калия. То есть при комнатной температуре носителями заряда также являются ионы калия. В кристалле  $\text{RbAP}$ , как было отмечено выше, катионы  $\text{Rb}$  также разупорядочены. В [40] были измерены температурные зависимости параметров решетки кристаллов  $\text{RbAP}$  в интервале температур 85–295 К при охлаждении и последующем нагревании. В областях 100–150 и 230–270 К на зависимостях обнаружены особенности. Наиболее ярко они проявляются в случае параметра  $a$ . Можно предположить, что подобное поведение параметров связано с реакцией решетки атомов рубидия на внешние воздействия — с различием в усилиях на сжатие и растяжение химической связи, в частности ионной связи  $\text{Rb}-\text{O}$ . Отклонения от линейной зависимости можно объяснить сменой типа носителей заряда: в интервале до 100 К преобладает электронная проводимость (поляронная); в области 100–150 К усиливаются колебания атомов рубидия, и проводимость становится смешанной; в области 230–270 К и выше преимущественной становится ионная проводимость. Следует отметить, что анизотропия температурных деформаций в кристалле  $\text{RbAP}$  коррелирует с анизотропией пьезоэлектрических деформаций растяжения/сжатия, вызванных активацией пьезоэлектрических модулей  $d_{31}$ ,  $d_{32}$  и  $d_{33}$  в электрическом поле [40]. Пьезоэлектриче-

**Таблица 1.** Параметры аппроксимации пиков поглощения для оси  $Z$  при температуре 293 К

Номер пика	$\nu_c$ , ТГц	$\gamma$ , ТГц	$q$
1-й пик БВФ	$1.433 \pm 0.003$	$0.162 \pm 0.008$	$-11 \pm 2$
2-й пик БВФ	$1.777 \pm 0.002$	$0.184 \pm 0.004$	$8 \pm 1$
3-й пик Лоренц	$2.342 \pm 0.001$	$0.315 \pm 0.002$	—
4-й пик Лоренц	$2.830 \pm 0.003$	$0.32 \pm 0.01$	—
5-й пик Лоренц	$3.105 \pm 0.005$	$0.35 \pm 0.02$	—

ские деформации происходят преимущественно в плоскости  $ac$ , наиболее сильные — в направлении  $[100]$ , т.е. перпендикулярно плоскости несовершенной спайности  $(100)$ . Таким образом, в температурном интервале 85–295 К вклад разных групп атомов в динамику решетки кристаллов RbAP различен. Ниже 100 К в кристалле образуется континуум состояний, связанных с полярной проводимостью. Выше 270 К основной вклад вносят ионы рубидия, которые разупорядочены относительно своих базовых позиций пр. гр.  $Pca2_1$ .

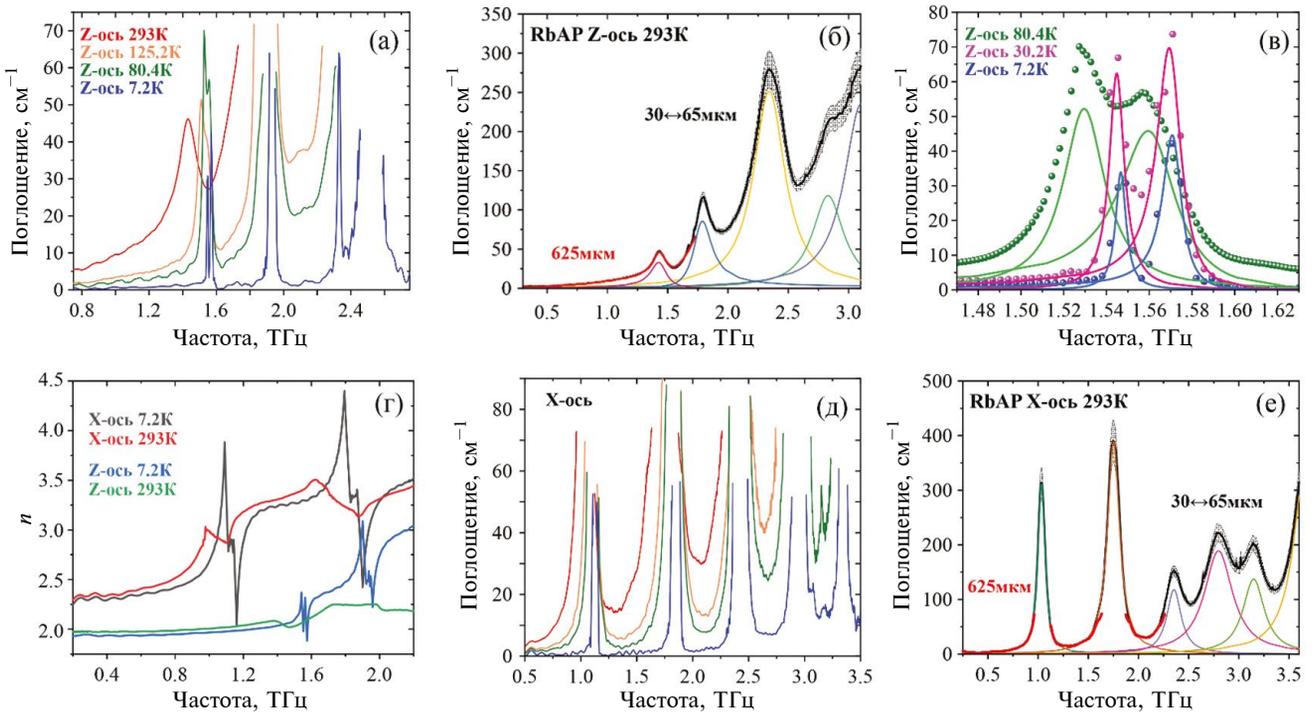
Таким образом, асимметрия пиков поглощения в терагерцевом диапазоне частот может быть следствием интерференции дискретных состояний фононных колебаний и континуума состояний полярной проводимости решетки, а также различного резонансного возбуждения катионов рубидия, заселяющих основные и дополнительные кристаллографические позиции.

Из-за ограничений динамического диапазона спектрометра и минимально допустимой в криостате толщины кристалла в температурных экспериментах полностью удалось прописать только двойной пик в области частот 1.4–1.6 ТГц (рис. 4в). Пик в области 1.5 ТГц расщепляется при охлаждении, а аппроксимируем мы его двумя пиками с помощью функций Лоренца и БВФ (табл. 2). Так удается с наилучшей схожимостью учесть ненулевое, почти постоянное поглощение на низких частотах относительно двойного пика, резкое возрастание поглощения в первом пике, а также резкое падение поглощения до почти нулевого значения после второго пика.

Поглощение для выделенного направления  $X$  при комнатной температуре (рис. 4е, табл. 3) характеризуется пятью фононными линиями в спектральном диапазоне 0.2–3.4 ТГц, смещающимися в высокочастотную область при охлаждении образца (рис. 4д). Также при температурах ниже 200 К наблюдается асимметрия некоторых

**Таблица 2.** Параметры аппроксимации первых двух пиков поглощения для оси  $Z$

$T$ , К	Номер пика	$\nu_c$ , ТГц	$\gamma$ , ТГц	$q$
7.2	1-й пик Лоренц	$1.5467 \pm 0.0004$	$0.0059 \pm 0.0007$	—
	2-й пик БВФ	$1.5712 \pm 0.0003$	$0.0108 \pm 0.0006$	$-12 \pm 1$
10.3	1-й пик Лоренц	$1.5467 \pm 0.0003$	$0.0059 \pm 0.0005$	—
	2-й пик БВФ	$1.5705 \pm 0.0003$	$0.0110 \pm 0.0006$	$-12 \pm 1$
15.0	1-й пик Лоренц	$1.5465 \pm 0.0003$	$0.0068 \pm 0.0005$	—
	2-й пик БВФ	$1.5701 \pm 0.0003$	$0.0118 \pm 0.0006$	$-13 \pm 2$
19.9	1-й пик Лоренц	$1.5460 \pm 0.0003$	$0.0077 \pm 0.0004$	—
	2-й пик БВФ	$1.5701 \pm 0.0002$	$0.0122 \pm 0.0006$	$-13 \pm 2$
25.2	1-й пик Лоренц	$1.5455 \pm 0.0002$	$0.0089 \pm 0.0004$	—
	2-й пик БВФ	$1.5697 \pm 0.0002$	$0.0130 \pm 0.0004$	$-12 \pm 1$
30.2	1-й пик Лоренц	$1.5448 \pm 0.0003$	$0.0086 \pm 0.0004$	—
	2-й пик БВФ	$1.5699 \pm 0.0003$	$0.0138 \pm 0.0006$	$-11 \pm 1$
40.0	1-й пик Лоренц	$1.5432 \pm 0.0003$	$0.0121 \pm 0.0006$	—
	2-й пик БВФ	$1.5693 \pm 0.0003$	$0.019 \pm 0.001$	$-10 \pm 1$
80.4	1-й пик Лоренц	$1.5295 \pm 0.0002$	$0.0239 \pm 0.0005$	—
	2-й пик БВФ	$1.5612 \pm 0.0003$	$0.032 \pm 0.001$	$-10 \pm 1$
125.2	1-й пик Лоренц	$1.5087 \pm 0.0007$	$0.046 \pm 0.002$	—
	2-й пик БВФ	$1.5513 \pm 0.0012$	$0.046 \pm 0.004$	$-7 \pm 1$



**Рис. 4.** Коэффициент поглощения по полю RbAP для оси Z, измеренный (а) на образце толщиной 625 мкм при температурах от 293 до 7.2 К, (б) на образце толщиной 625 мкм (красная линия) и наборе образцов в диапазоне толщин 30–65 мкм (черная линия со стандартным отклонением) при комнатной температуре. Цветные кривые представляют собой аппроксимацию пиков резонансов функциями Лоренца и БВФ (в). Приближенная область пиков на частотах ~1.5–1.6 ТГц для коэффициента поглощения по полю вдоль оси Z. Три экспериментальных точечных набора данных при низких температурах показывают расщепление пика на частоте ~1.5–1.6 ТГц. Линии представляют собой аппроксимацию пиков функциями Лоренца и БВФ (г). Коэффициент преломления RbAP, измеренный на образце толщиной 625 мкм при температурах от 293 до 7.2 К. (д, е) Коэффициент поглощения по полю кристалла RbAP для оси X. Экспериментальные данные и соответствующая аппроксимация аналогичны данным для оси Z из (а, б).

**Таблица 3.** Параметры аппроксимации пиков поглощения для оси X при температуре 293 К

	$\nu_c$ , ТГц	$\gamma$ , ТГц
1-й пик Лоренц	$1.0335 \pm 0.0002$	$0.0856 \pm 0.0007$
2-й пик Лоренц	$1.7515 \pm 0.0002$	$0.1476 \pm 0.0007$
3-й пик Лоренц	$2.354 \pm 0.001$	$0.175 \pm 0.004$
4-й пик Лоренц	$2.797 \pm 0.001$	$0.342 \pm 0.004$
5-й пик Лоренц	$3.147 \pm 0.001$	$0.261 \pm 0.005$
6-й пик Лоренц	$3.663 \pm 0.002$	$0.290 \pm 0.004$

пиков поглощения, что больше всего проявляется при температуре 7.2 К (рис. 4д).

На рис. 4г изображены коэффициенты преломления для осей Z и X при температурах 293 и 7.2 К. В выделенном направлении Z при температуре

7.2 К в области двойного пика на ~1.6 ТГц ниже значение коэффициента преломления было определено на уровне 1.88. Экстраполяцией данных в область низких частот было получено, что показатель преломления на нулевой частоте при охлаждении кристалла от 293 до 7.2 К в направ-

лении  $Z$  изменяется от  $1.97 \pm 0.02$  до  $1.93 \pm 0.02$ , а в направлении  $X$  от  $2.32 \pm 0.02$  до  $2.29 \pm 0.02$  соответственно.

### *Генерация терагерцевого излучения в кристаллах RbAP*

Как уже ранее было сказано, кристалл RbAP, благодаря отсутствию центра симметрии и наличию фононных колебательных мод в терагерцевом диапазоне частот, является потенциальным источником узкополосного терагерцевого излучения. Для точечной группы  $mm2$  кристалла RbAP правила отбора [23] позволяют утверждать, что три из четырех типов мод колебаний в кристалле одновременно будут ИК- и КР-активными ( $A_1$ ,  $B_1$ ,  $B_2$ , но не  $A_2$ ). С учетом результатов исследования пропускания терагерцевого излучения кристалла RbAP, показывающего похожие свойства с кристаллом GUNP [18], мы предположили, что процесс генерации терагерцевого излучения при фемтосекундной лазерной накачке будет в значительной мере определяться колебательной подсистемой молекулярного кристалла.

Генерация ТГц-излучения в кристаллах RbAP производилась в схеме нормального падения и детектирования на пропускание. Длина волны возбуждающего лазерного излучения была 803 нм, длительность импульса 120 фс. Эксперименты проводились при температурах образца в диапазоне от 7.2 до 293 К. Временные профили сгенерированных в образцах RbAP импульсов регистрировались времяразрешающим методом импульсной терагерцевой спектроскопии. Для изучения временных профилей и спектров генерируемого терагерцевого излучения была выбрана энергия импульса накачки на образце 390 мкДж.

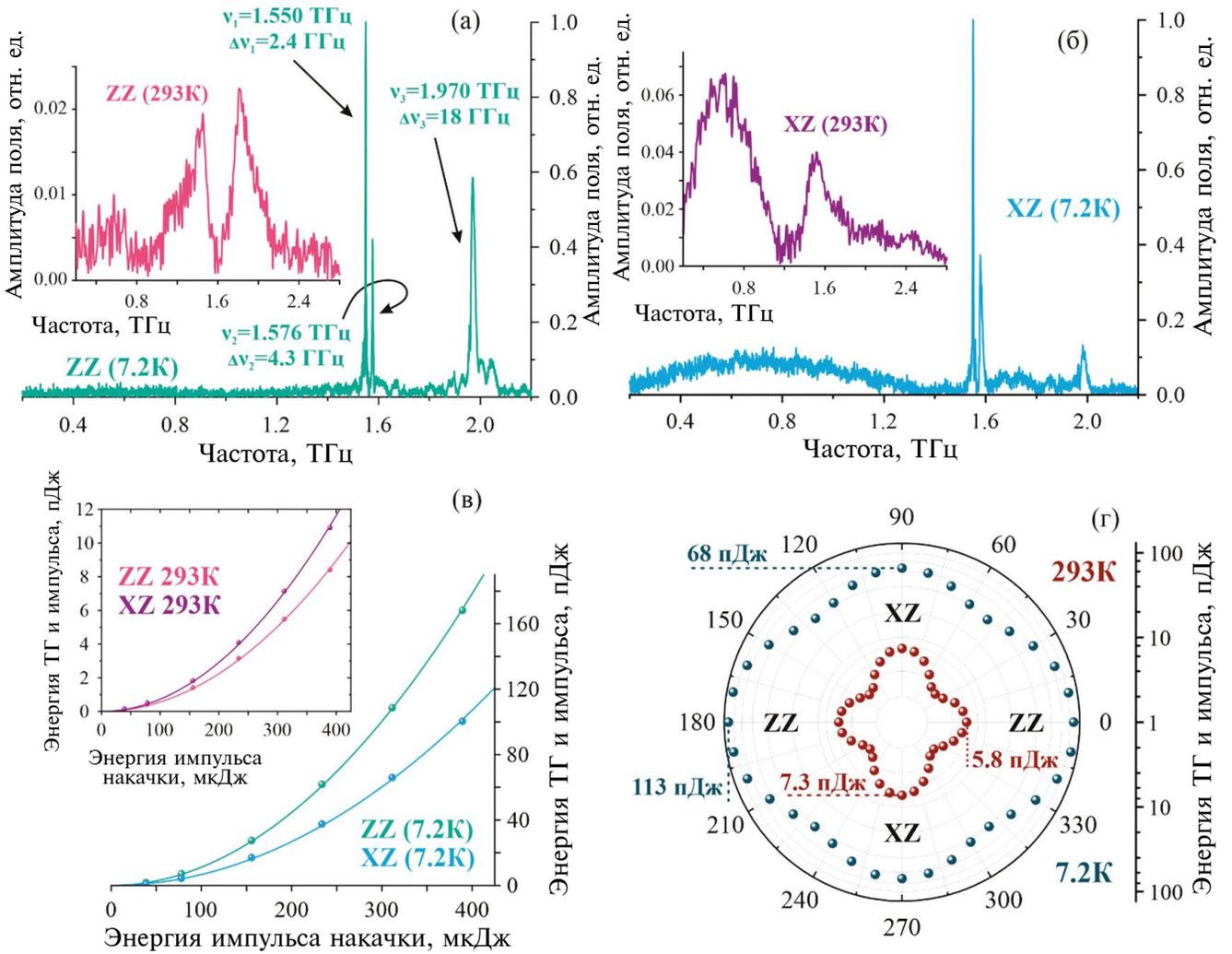
Полученные данные после обработки позволяют исследовать спектральные особенности генерации терагерцевого излучения для разных выделенных направлений в кристалле и при разных температурах образца. На рис. 5а изображены спектры излучения, сгенерированного в кристалле RbAP в случае ориентации поляризации лазерного излучения и ТГц-анализатора вдоль выделенного направления  $Z$  (конфигурация  $ZZ$ ). Представлены данные для температур 7.2 и 293 К. При температуре 7.2 К в спектральном диапазоне 0.2–2.2 ТГц наблюдаются три линии генерации. Выделяется первый пик на центральной частоте, ширина которого составляет 2.4 ТГц. При нагревании кристалла первые две линии генерации сливаются в одну. Этот процесс обусловлен аналогичным поведением коэффициента поглощения для оси  $Z$  в области  $\sim 1.5$  ТГц, поскольку при нагревании образца также наблюдалось

слияние двух пиков поглощения в один (наблюдаются аналогичные особенности коэффициента преломления в данной спектральной области). На рис. 5б тот же набор данных, что и для рис. 5а, однако здесь возбуждающее лазерное излучение поляризовано вдоль оси  $X$  (конфигурация  $XZ$ ). Качественно полученные спектры генерации не сильно отличаются от  $ZZ$ -случая, однако в случае  $XZ$  амплитуда третьего пика значительно уменьшается. Также стоит выделить наблюдаемую в области 0.2–1.2 ТГц широкополосную генерацию. Это связано с тем, что дисперсия показателя преломления, а также сам показатель преломления в случае оси  $X$  на длине волны лазерного возбуждения 803 нм больше ( $\sim 1.64$ ), чем в случае оси  $Z$  ( $\sim 1.49$ ) [9] (рис. 3). Соответственно, генерация короткого импульса терагерцевого излучения будет происходить эффективнее при ориентации поляризации накачки вдоль оси  $X$ , так как в этом случае групповая скорость лазерного импульса будет значительно ближе к фазовой скорости терагерцевого, чем в ортогональном случае.

Важным результатом также является тот факт, что при ориентации терагерцевого поляризатора вдоль оси  $X$  сигнал генерации оказался пренебрежимо малым. С одной стороны, это объясняется большим по сравнению с осью  $Z$  коэффициентом преломления для выделенного направления  $X$  на ТГц-частотах, что дает свой вклад в дефазировку импульса накачки и сгенерированного излучения. Однако также этот результат может быть определен элементами тензора квадратичной нелинейно-оптической восприимчивости, что будет рассмотрено далее.

На рис. 5в, г изображены результаты исследования зависимостей энергии сгенерированного в кристалле RbAP терагерцевого излучения от энергии и поляризации возбуждающего лазерного излучения. Общей особенностью является то, что при 7.2 К энергия терагерцевого импульса больше в конфигурации  $ZZ$ , чем в  $XZ$ . При комнатной температуре картина обратная, и уже конфигурация  $XZ$  становится более эффективной. В настоящей работе была достигнута максимальная энергия сгенерированного терагерцевого излучения 170 пДж при энергии накачки 390 мкДж, рис. 5в. Однако в экспериментах не преследовалась цель получить максимальную эффективность, поэтому с учетом возможности увеличения энергии накачки до порога лазерного разрушения можно ожидать потенциально большую эффективность генерации терагерцевого излучения.

Полученная на рис. 5в кривая с хорошей схожимостью аппроксимируется квадратичной зависимостью, что согласуется с квадратичным нелиней-



**Рис. 5.** Спектры сгенерированного терагерцевого излучения в кристалле RbAP при температурах 7.2 и 293 К для двух конфигураций поляризации: детектирующий поляризатор вдоль оси Z, а поляризация лазера накачки вдоль (а) оси Z или (б) оси X. Для конфигураций ZZ и XZ спектры при всех температурах нормировались на данные для 7.2 К. Зависимость энергии генерируемого терагерцевого излучения от (в) энергии импульса возбуждающего лазера (г) азимутального угла поляризации лазерного излучения относительно оси Z. Пунктирными линиями указаны значения энергии в максимумах при условии, что энергия накачки составляла 310 мкДж.

но-оптическим механизмом генерации терагерцевого излучения. Амплитуда терагерцевого поля, с одной стороны, прямо пропорциональна второй производной по времени от возбуждаемой лазерным импульсом в среде нелинейной поляризации:  $E_{\text{THz}} \propto \frac{\partial^2 P^{(2)}}{\partial t^2}$ . С другой стороны, немаловажную роль в анизотропной поглощающей среде играют условия фазового согласования для той или иной поляризационной конфигурации, так что в первом приближении амплитуда терагерцевого поля пропорциональна нециклическому множителю, определяемому коэффициентом преломления и поглощения на терагерцевых частотах и в спектральной области накачки [18, 19]:

$$\epsilon_{\text{THz}} \propto \frac{1}{n_{\text{THz}} \sqrt{(n_{\text{THz}} - n_g^{\text{laser}})^2 + \kappa_{\text{THz}}^2}},$$

где  $\kappa_{\text{THz}}$  — коэффициент экстинкции. Нелинейный процесс фемтосекундного оптического выпрямления может быть выражен через нелинейную диэлектрическую поляризацию, которую можно задать как

$$P_i^{(2)\text{THz}}(\Omega) = \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)}(\Omega; \omega_1, -\omega_2) E_j(\omega_1) E_k^*(\omega_2) + c.c.$$

Поскольку ширина запрещенной зоны кристалла RbAP (рис. 3) больше энергии возбуждающего фотона (1.54 эВ), основным процессом мож-

но считать колебательно-резонансное оптическое выпрямление. Также из-за отсутствия поглощения на возбуждающих длинах волн фемтосекундного лазерного импульса мы можем переставить два последних индекса в  $\chi_{ijk}^{(2)}(\Omega; \omega_1, -\omega_2)$  без изменения тензорного элемента, поэтому тензор нелинейной восприимчивости второго порядка исследуемого кристалла можно описать в упрощенном виде как:

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Стоит отметить, что условие Клейнмана в нашем случае не выполняется, так как в терагерцевом диапазоне частот наблюдаются сильные фононные резонансы, которые и играют решающую роль в процессе генерации терагерцевого излучения. Исходя из этого общий вид элементов тензора нелинейно-оптической восприимчивости в случае генерации в фононно-резонансной среде можно представить в виде [19]:

$$\chi^{(2)}(\Omega) = \chi^e \left( 1 + \frac{\zeta}{\Omega_0^2 - \Omega^2 - i\Omega\Gamma} \right),$$

где коэффициент  $\zeta = \chi^R / \chi^e$  обозначает отношение вклада процессов комбинационного рассеяния (связанного с колебаниями решетки) к электронному (связанного с быстрыми процессами электронного механизма нелинейности),  $\Omega_0$  — центральная круговая частота резонанса,  $\Gamma$  — параметр затухания колебаний решетки на частоте  $\Omega_0$ .

В рассматриваемой конфигурации эксперимента, когда волновой вектор лазерного луча направлен вдоль оси  $Y$ , мы можем получить выражения для компонент возбуждаемой нелинейной поляризации:

$$\begin{cases} P_1^{(2)\text{THz}} = d_{15}E_1E_3^* + c. c., \\ P_2^{(2)\text{THz}} = 0, \\ P_3^{(2)\text{THz}} = d_{31}E_1E_1^* + d_{33}E_3E_3^* + c. c., \end{cases}$$

где индексы 1, 2, 3 соответствуют направлениям  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ .

Напомним, что экспериментально при генерации сигнал терагерцевого излучения вдоль выделенного направления  $X$  не наблюдался. На этот результат могут влиять два фактора: малое значение элемента тензора  $d_{15}$ , определяющего нелинейную поляризацию, вторая производная которой в свою очередь определяет терагерцевое поле вдоль оси  $X$ ;

большой коэффициент преломления вдоль направления  $X$  на терагерцевых частотах ( $\sim 2.3$ ), что приводит к ухудшению фазового согласования.

На рис. 5г представлена зависимость энергии терагерцевого импульса, детектируемого вдоль оси  $Z$ , от азимутального угла ( $\alpha$ ) отклонения поляризации излучения накачки от оси  $Z$  (за  $0^\circ$  принимается поляризационная конфигурация  $ZZ$ ). Если представить в плоскости  $XZ$  компоненты поля лазерного излучения в виде  $E_1 = E_{fs} \sin \alpha$ ,  $E_3 = E_{fs} \cos \alpha$ , то для возбуждаемой нелинейной поляризации вдоль направления  $Z$  можно записать упрощенное выражение в зависимости от азимутального угла  $\alpha$ :

$$P_3^{(2)\text{THz}}(\alpha) = (d_{31} \sin^2 \alpha + d_{33} \cos^2 \alpha) |E_{fs}|^2 + c. c. = (d_{31} + (d_{33} - d_{31}) \cos^2 \alpha) |E_{fs}|^2 + c. c.$$

Полученная зависимость в случае прозрачной изотропной среды привела бы к зависимости энергии терагерцевого импульса от азимутального угла  $\alpha$  типа “бабочки”, когда функция имеет два минимума и два максимума. Из рис. 5г видно, что при любой температуре экспериментально полученная зависимость имеет четыре локальных максимума для поляризационных конфигураций  $XZ$  и  $ZZ$ , а также четыре локальных минимума для промежуточных позиций. Этот феномен объясняется вкладом анизотропии и фазового согласования, так как приведенная ранее формула:

$$\epsilon_{\text{THz}} \propto \frac{1}{n_{\text{THz}} \sqrt{(n_{\text{THz}} - n_g^{\text{laser}})^2 + k_{\text{THz}}^2}},$$

зависит от группового коэффициента преломления на длине волны лазерного излучения. Таким образом, за счет ранее объясненной широкополосной компоненты в спектре терагерцевого излучения для конфигурации  $XZ$  и появляется дополнительный локальный максимум на зависимости от азимутального угла  $\alpha$ . Это также объясняет тот факт, что при нагреве до комнатной температуры генерация в конфигурации  $XZ$  становится более эффективной, чем в конфигурации  $ZZ$  (рис. 5в,г): быстрая электронная нелинейность  $\chi^e$  практически не зависит от температуры, в отличие от колебательного вклада в нелинейность  $\frac{\chi^R}{\Omega_0^2 - \Omega^2 - i\Omega\Gamma}$ , который сильно ослабевает при

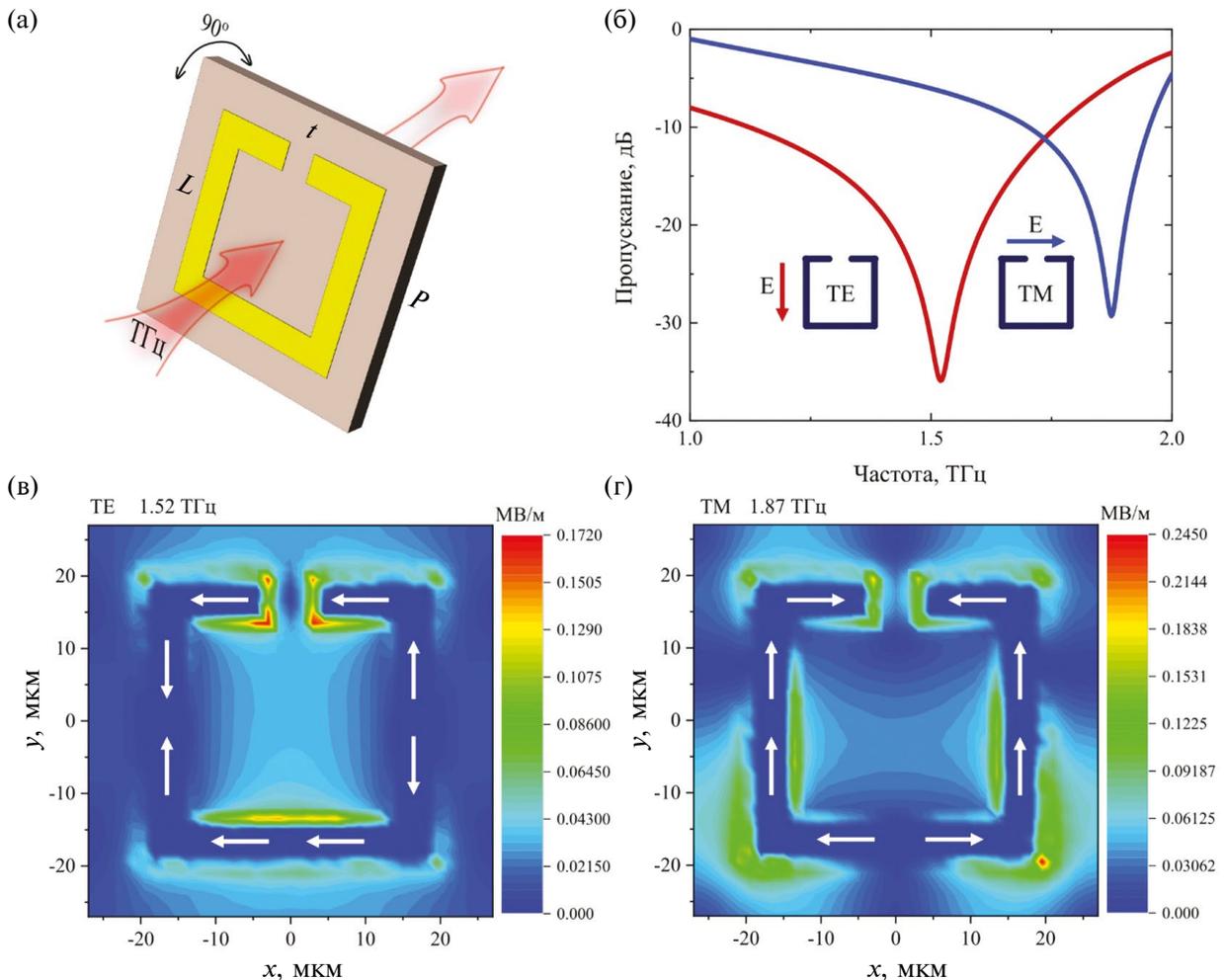
нагреве за счет уширения пиков поглощения и соответствующего уменьшения добротности возбуждаемых колебаний решетки.

### Спектральная фильтрация излучения с использованием планарных метаструктур

Для выделения спектральной линии генерации излучения кристалла RbAP разработана планарная терагерцевая метаструктура типа split ring resonator (SRR) [49]. Расчет электромагнитных параметров метаструктуры произведен в пакете CST Studio Suite. На рис. 6а представлена одиночная ячейка метаструктуры с соответствующими размерами:  $P = 42$  мкм,  $L = 30$  мкм,  $t = 4.5$  мкм, ширина проводника равна 4.5 мкм. В качестве подложки выбран высокоомный кремний толщиной 380 мкм с действительной частью диэлектрической проницаемости  $\epsilon = 11.9$ , проводящий слой выполнен из алюминия толщиной 150 нм.

На рис. 6б изображена модельная зависимость амплитуды пропускания ТГц-поля от частоты для разработанной периодической структуры типа

SRR. Такая структура является поляризационно селективной, т.е. резонансные характеристики зависят от ориентации падающего электрического поля относительно плеча зазора SRR (рис. 6б). В диапазоне от 1 до 2 ТГц наблюдаются два дипольных резонанса, один на частоте 1.52 ТГц для TE (transverse electric) поляризации, второй на частоте 1.87 ТГц для TM (transverse magnetic) поляризации. Наличие таких резонансов обусловлено тем, что падающее электрическое ТГц-поле возбуждает плазменные колебания электронов проводимости на поверхности элементов SRR, параллельных падающему полю, создавая набор диполей, осциллирующих на характерных резонансных частотах. Также для этой структуры существует LC-резонанс на частоте 0.66 ТГц, однако в настоящей работе он не рассматривается. На рис. 6в–г представлено распределение электрического поля на поверхности элементарной



**Рис. 6.** Принципиальная схема одиночной ячейки ТГц-метаструктуры типа SRR (а). Модельные спектры амплитуды пропускания для двух поляризаций падающего ТГц-излучения: TE (красная) и TM (синяя) (б). Распределение электрического поля на поверхности элементарной ячейки метаструктуры на резонансных частотах 1.52 ТГц (TE) (в) и 1.87 ТГц (г).

ячейки метаструктуры на резонансных частотах 1.52 ТГц (ТЕ) (рис. 6в) и 1.87 ТГц (ТМ) (рис. 6г). Максимальное значение напряженности электрического поля составило 0.17 и 0.25 МВ/м для резонансной частоты 1.52 и 1.87 ТГц соответственно. Также рассчитаны значения FWHM максимумов пропускания и показатель добротности  $Q = \omega_0 / \text{FWHM}$ . Для резонанса на частоте 1.52 ТГц FWHM = 0.23 и  $Q = 6.6$ , для резонанса на частоте 1.87 ТГц FWHM = 0.12 и  $Q = 15.6$ .

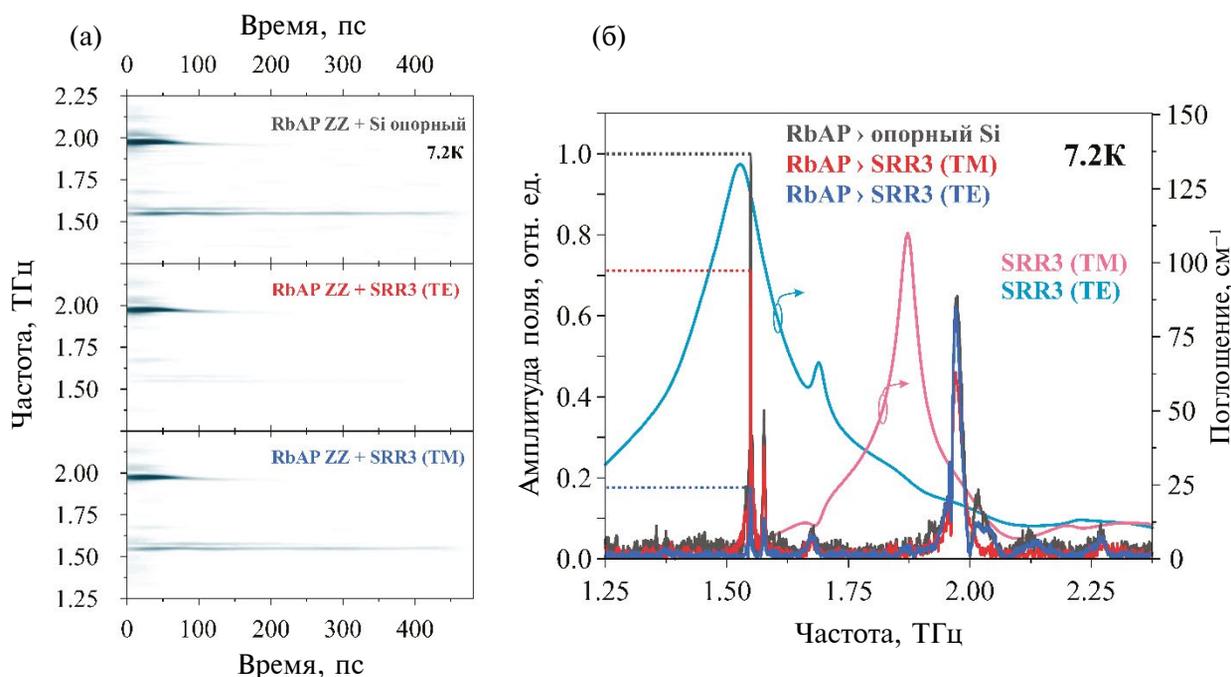
Сгенерированное в кристалле RbAP при температуре 7.2 К терагерцевое излучение пропускать через двумерный метаматериал SRR3. Так как резонансы поглощения в таком метаматериале зависят от взаимной ориентации структуры и поляризации ТГц-импульса, подобная комбинация мультиспектрального узкополосного источника и метафильтра может позволить селективное переключение между дискретными спектральными линиями излучения.

На рис. 7в, г представлены результаты для метафильтра SRR. В качестве характеристики подавления спектральных линий было взято изменение интеграла под кривой спектрального пика интенсивности выбранной линии генера-

ции. Были получены следующие результаты. При поляризации излучения вдоль зазора (ТЕ) первый пик на центральной частоте 1.55 ТГц подавляется на 97% (или в 31 раз), второй пик на 1.576 ТГц — на 93% (или в 13 раз), а третий пик на 1.97 ТГц — на 20% (или в 1.2 раза). В то же время при поляризации излучения перпендикулярно зазору (ТМ) первый пик подавляется на 46% (или в 1.8 раза), второй пик — на 45% (или в 1.8 раза), а третий пик — на 51% (или в 2 раза).

## ВЫВОДЫ

Продемонстрирован новый нелинейный кристалл RbAP для генерации узкополосного терагерцевого излучения с высокой спектральной яркостью. При возбуждении кристалла одиночными ультракороткими лазерными импульсами ширина на полувысоте одной из линий генерации составляла 2.4 ТГц на центральной частоте 1.55 ТГц. Обычно при низких температурах кристалл RbAP демонстрирует три линии генерации в диапазоне частот 0.2–2.2 ТГц. Мы экспериментально продемонстрировали возможность подавления отдельных спектральных линий путем фильтрации излучения с помощью пере-



**Рис. 7.** Спектрохронография опорного сигнала в конфигурации ZZ при температуре кристалла 7.2 К и отфильтрованного сигнала для двух ортогональных ориентаций метаструктуры SRR3 в соответствии с поляризацией терагерцевого импульса (а). Спектры опорного и отфильтрованного терагерцевого излучения кристалла RbAP в конфигурации ZZ и коэффициенты поглощения для метаструктуры SRR3 (б).

страиваемых метафилтров. Выбранная структура разрезного кольцевого резонатора метафилтра с поляризационно-чувствительным пропусканием позволила добиться подавления первой линии на частоте 1.55 ТГц на 97% с одновременным подавлением третьей линии на частоте 1.97 ТГц всего на 20%.

В итоге можно сказать, что связка молекулярно-кристаллического источника с метаматериалом-фильтром демонстрирует конкурентное преимущество в задачах получения оптимальных спектральных и энергетических параметров. Исследование открывает новые возможности для изучения применения молекулярных кристаллов в фотонных технологиях, что потенциально может привести к разработке более сложных и универсальных терагерцевых устройств.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” в части подготовки и характеризации образцов и в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова в части теоретического исследования генерации терагерцевого излучения, поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Соглашения от 27.05.2022 № 075-15-2022-830 в части проведения экспериментов по спектроскопии и генерации терагерцевого излучения.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dexheimer S.L.* (ed.) *Terahertz Spectroscopy: Principles and Applications*. Boca Raton: CRC press, 2017.
2. *Jansen C., Wietzke S., Peters O., Scheller M., Vieweg N., Salhi M., Krumbholz N., Jördens C., Hochrein T., Koch M.* // *Appl. Opt.* 2010. V. 49. № 19. P. E48.
3. *Fukunaga K.* // *THz Technology Applied to Cultural Heritage in Practice*. Tokyo: Springer, 2016.
4. *Smolyanskaya O.A., Chernomyrdin N.V., Konovko A.A., Zaytsev K.I., Ozheredov I.A., Cherkasova O.P., Nazarov M.M., Guillet J.-P., Kozlov S.A., Kistenev Yu. V., Coutaz J.-L., et al.* // *Prog. Quantum Electron.* 2018. V. 62. P. 1.
5. *Nanni E.A., Huang W.R., Hong K.-H., Ravi K., Fallahi A., Moriena G., Dwayne Miller R., Kärtner F.X.* // *Nat. Commun.* 2015. V. 6. № 1. P. 8486.
6. *Udina M., Cea T., Benfatto L.* // *Phys. Rev. B.* 2019. V. 100. № 16. P. 165131.

7. *Kejalakshmy N., Srinivasan K.* // *J. Phys. D Appl. Phys.* 2003. V. 36. № 15. P. 1778.
8. *Беликова Г.С., Беляев Л.М., Головей М.П., Пусаревский Ю.В., Сильвестрова И.М., Турская Т.И.* // *Кристаллография*. 1974. Т. 19. № 3. С. 566.
9. *Беляев Л.М., Беликова Г.С., Гильварг А.Б., Сильвестрова И.М.* // *Кристаллография*. 1969. Т. 14. № 4. С. 645.
10. *Barsukova M., Belikova G., Belyaev L., Boiko V., Gil'varg A., Pikuz S., Faenov A., Chugunov A.* // *Instrum. Exp. Tech.* 1980. V. 23. № 4. P. 1028.
11. *Shujun Z., Jihua X., Zhilin X., Wenhao W.* // *Nucl. Fusion Plasma Phys.* 1993. V. 13. № 1. P. 61.
12. *Yamashita K., Watanabe M., Matsudo O., Yamazaki J., Hatsukade I., Ishigami T., Takahama S., Tamura K., Ohtani M.* // *Rev. Sci. Instrum.* 1992. V. 63. № 1. P. 1217.
13. *Mavrin B.N., Koldaeva M.V., Zakalyukin R.M., Turskaya T.N.* // *Opt. Spectrosc.* 2006. V. 100. P. 862.
14. *Kaminskii A.A., Bagayev S.N., Dolbinina V.V., Voloshin E.A., Rhee H., Eichler H.J., Hanuza J.* // *Laser Phys. Lett.* 2009. V. 6. № 7. P. 544.
15. *Benedict J.B., Wallace P.M., Reid P.J., Jang S.-H., Kahr B.* // *Adv. Mater.* 2003. V. 15. № 13. P. 1068.
16. *Enculescu M., Neumann R.* // *J. Nanosci. Nanotechnol.* — 2011. V. 11. № 5. P. 3943.
17. *Khan M.D.S., Narasimhamurthy T.S.* // *J. Mater. Sci. Lett.* 1982. V. 1. № 6. P. 268.
18. *Sinko A., Solyankin P., Kargovsky A., Manomenova V., Rudneva E., Kozlova N., Sorokina N., Minakov F., Kuznetsov S., Nikolaev N., Nikolay Surovtsev, Илья Ozheredov, Alexey Voloshin & Alexander Shkurinov* // *Sci. Rep.* 2021. V. 11. № 1. P. 23433.
19. *Sinko A.S., Surovtsev N.V., Kargovsky A.V., Nikolaev N.A., Manomenova V.L., Kozlova N.N., Rudneva E.B., Voloshin A.E., Shkurinov A.P.* // *IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol.* 2023. V. 13. № 5. P. 526.
20. *Jin Y., Reno J. L., Kumar S.* // *Optica.* 2020. V. 7. № 6. P. 708.
21. *Khalatpour A., Paulsen A.K., Deimert C., Wasilewski Z.R., Hu Q.* // *Nat. Photon.* 2021. V. 15. № 1. P. 16.
22. *Yadav S., Kumari M., Nayak D., Moona G., Sharma R., Vijayan N., Jewariya M.* // *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.* 2022. V. 31. № 02. P. 2230001.
23. *Kroumova E., Aroyo M.I., Perez-Mato J.M., Kirov A., Capillas C., Ivantchev S., Wondratschek H.* // *Ph. Transit.* 2003. V. 76. № 1–2. P. 155.
24. *Колесов Б.А.* *Прикладная КР-спектроскопия.* / Отв. ред. Н.В. Суровцев, СО РАН, Новосибирск: Ин-т неорганической химии, 2018. 397 с.
25. *Lu M., Li W., Brown E. R.* // *Opt. Lett.* 2011. V. 36. № 7. P. 1071.
26. *Paul O., Beigang R., Rahm M.* // *Opt. Express.* 2009. V. 17. № 21. P. 18590.
27. *Li D., Huang H., Xia H., Zeng J., Li H., Xie D.* // *Results Phys.* 2018. V. 11. P. 659.
28. *Sreekanth K. V., Han S., Singh R.* // *Adv. Mater.* — 2018. V. 30. № 21. P. 1706696.
29. *Wu Y., Chen S., Zhou S., Liao S.* // *Proc. IEEE IWS.* — IEEE, 2019. P. 1.

30. *Chen Z., Ma X., Zhang B., Zhang Y., Niu Z., Kuang N., Chen W., Li L., Li S.* // *China Commun.* 2019. V. 16. № 2. P. 1.
31. *Wang L., Zhang Y., Guo X., Chen T., Liang H., Hao X., Hou X., Kou W., Zhao Y., Zhou T., Liang S., Yang Z.* // *Nanomater.* 2019. V. 9. № 7. P. 965.
32. *Koch M., Mittleman D.M., Ornik J., Castro-Camus E.* // *Nat. Rev. Methods Primers.* 2023. V. 3. № 1. P. 48.
33. *Smith R. A.* // *Acta Crystallogr. B.* 1975. V. 31. № 9. P. 2347.
34. *Furmanova N.G., Okhrimenko T.M., Eremina T.A., Kuznetsova V.A., Malakhova L.F.* // *J. Struct. Chem.* 1994. V. 35. № 5. P. 697.
35. *Srinivasan B.R., Dhuri S.N., Narvekar K.U.* // *Indian J. Chem. A (IJCA).* 2020. V. 59. № 12. P. 1785.
36. *Okaya Y.* // *Acta Crystallogr.* 1965. V. 19. № 6. P. 879.
37. *Novikova N.E., Lisovenko D.S., Sizova N.L.* // *Crystallogr. Rep.* 2018. V. 63. P. 438.
38. *Регель В.Р., Сизова Н.Л.* // *Актуальные вопросы физики микровдавливания. АН МССР, ШТИИ-ца, Кишинев: Ин-т прикл. Физики.* 1989. 194 с.
39. *Регель В.Р., Сизова Н.Л., Беликова Г.С., Турская Т.Н.* // *Физика твердого тела.* 1999. Т. 41. № 2. С. 265.
40. *Novikova N.E., Kulikov A.G., Verin I.A., Smirnova E.S., Pisarevskii Y.V.* Anisotropy of lattice deformation of rubidium acid phthalate single crystals under the influence of electric field and temperature. [Submitted to *J. Alloys Compd.*]
41. *Fano U.* // *Phys. Rev.* 1961. V. 124. № 6. P. 1866.
42. *Tung L.-C., Yu W., Cadden-Zimansky P., Miotkowski I., Chen Y., Smirnov D., Jiang Z.* // *Phys. Rev. B.* 2016. V. 93. № 8. P. 085140.
43. *Rury A. S., Sorenson S. A., Dawlaty J. M.* // *J. Phys. Chem. C.* 2016. V. 120. № 38. P. 21740.
44. *Xu S.J., Xiong S.J., Shi S.L.* // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 123. № 22. P. 221105.
45. *Filipič C., Levstik I., Levstik A., Hadži D.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2016. V. 55. № 8. P. 081203.
46. *Chang B.K., Zhou J.-J., Lee N.-E., Bernardi M.* // *Npj Comput. Mater.* 2022. V. 8. № 1. P. 63.
47. *McCall R.P., Roe M.G., Ginder J.M., Kusumoto T., Epstein A.J., Asturias G.E., Scherr E.M.*, // *Synth. Met.* 1989. V. 29. № 1. P. 433.
48. *Petrenko A., Novikova N., Blagov A., Kulikov A., Pisarevskii Y., Verin I., Kovalchuk M.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2021. V. 54. № 5. P. 1317.
49. *Pendry J.B., Holden A.J., Robbins D.J., Stewart W.J.* Magnetism from conductors and enhanced nonlinear phenomena // *IEEE Trans. Microw. Theory Techn.* 1999. V. 47. № 11. P. 2075.

## NARROWBAND MULTISPECTRAL TERAHERTZ RADIATION SOURCE ON THE BASE OF RbAP MOLECULAR CRYSTAL AND METAMATERIAL TUNABLE FILTER

**A. S. Sinko<sup>1,2,\*</sup>, N. N. Kozlova<sup>2</sup>, V. L. Manomenova<sup>2</sup>, E. B. Rudneva<sup>2</sup>, A. E. Voloshin<sup>2,3,4</sup>,  
N. E. Novikova<sup>2</sup>, Ph. A. Kozhevnikov<sup>1</sup>, M. R. Konnikova<sup>1,2</sup>, A. P. Shkurinov<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 19991 Russia*

<sup>2</sup>*National Research Center “Kurchatov Institute”, Moscow, 123182 Russia*

<sup>3</sup>*Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, 125047 Russia*

<sup>4</sup>*National University of Science and Technology “MISIS”, Moscow, 119049 Russia*

\*e-mail: [as.sinjko@physics.msu.ru](mailto:as.sinjko@physics.msu.ru)

The paper investigates a new type of terahertz radiation source based on a molecular crystal of rubidium hydrophthalate (RbAP) and a tunable metamaterial that performs the function of a filter. The high  $Q$ -factor of the vibrational response of the RbAP crystal lattice in the terahertz frequency range allows the generation of narrowband terahertz radiation simultaneously at several frequencies with high spectral brightness and peak power. The crystal is excited by single femtosecond laser pulses. Switching between the individual generated spectral lines is realized using a planar metamaterial, the absorption lines of which depend on the polarization of the radiation incident on it. The developed source allows for dynamic restructuring of the spectral line of radiation, which makes it more versatile and efficient compared to traditional narrow-band sources, such as, for example, quantum cascade lasers.

**Keywords:** terahertz radiation, molecular crystal, planar metamaterial, terahertz spectroscopy, nonlinear optical generation.