

# ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ZnGeP<sub>2</sub> В ДАЛЬНЕМ ИК-ДИАПАЗОНЕ ДЛИН ВОЛН

*В.В.Войцеховский, А.А.Волков, Г.А.Командин, Ю.А.Шакир*

Институт общей физики Российской академии наук,

117942, Москва, Россия

(Поступило в Редакцию 1 ноября 1994 г.)

ZnGeP<sub>2</sub> — тройной полупроводник типа A<sup>II</sup>B<sup>IV</sup>C<sub>2</sub><sup>V</sup>, имеющий структуру халькопирита (группа симметрии  $D_{2d}^{12}$ , восемь атомов в элементарной ячейке, отсутствует центр симметрии). Кристаллы ZnGeP<sub>2</sub> выдерживают резкие перепады температур, обладают высоким порогом разрушения под действием излучения. Важной особенностью ZnGeP<sub>2</sub> является наличие в его спектрах поглощения широких окон прозрачности в дальней инфракрасной области спектра, что позволяет получать генерацию как суммарной частоты излучения на длинах волн 10.6 и 1.06  $\mu\text{m}$  [1], так и разностной частоты в области  $\nu < 110 \text{ cm}^{-1}$  [2].

Экспериментально оптические свойства ZnGeP<sub>2</sub> исследовались методами комбинационного рассеяния света [3,4] и спектроскопии ИК-отражения [5,6]. В последнем случае на частотах ниже  $\sim 150 \text{ cm}^{-1}$ , т.е. там, где знание параметров ZnGeP<sub>2</sub> особенно важно для дифференциального смешения частот, данные оказались противоречивыми (табл. 1).

В настоящей работе мы выполнили исследование диэлектрических свойств ZnGeP<sub>2</sub> в диапазоне частот  $10 \div 600 \text{ cm}^{-1}$  при комнатной температуре. Использовались две измерительные установки: лабораторный ЛОВ-спектрометр<sup>1</sup> «Эпсилон» [7] и промышленный инфракрасный фурье-спектрометр «Bruker IFS-113v». На частотах, меньших  $250 \text{ cm}^{-1}$ , записывались спектры пропускания плоскопараллельных пластинок ZnGeP<sub>2</sub> толщиной  $\sim 0.5 \text{ mm}$ , на более высоких частотах — спектры отражения от полированных плоских поверхностей толстых буль. Все измерения проводились для двух ортогональных ориентаций вектора электрического поля относительно кристаллографических осей кристалла:  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  и  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ .

Кривые пропускания пластинок ZnGeP<sub>2</sub> на частотах ниже  $120 \text{ cm}^{-1}$  представляли собой осциллирующие кривые, типичные для прозрачных образцов, в которых проходящее излучение многократно отражается от граней (рис. 1). По периоду осцилляций и их размаху по формулам Френеля для прохождения плоской электромагнитной волны через плоскопараллельный слой диэлектрика рассчитывались действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости [8]. В диапазоне частот  $10 \div 17 \text{ cm}^{-1}$  в наших измерениях эти величины составили  $\epsilon' = 11.6 \pm 0.1$  ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ ),  $\epsilon'' = 11.4 \pm 0.1$  ( $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ ) и  $\epsilon'' = 0.010 \pm 0.003$  (для обеих поляризаций).

<sup>1</sup> ЛОВ — лампа обратной волны.

Таблица 1

Частоты ИК-активных мод в ZnGeP<sub>2</sub>  
(в см<sup>-1</sup>) по данным разных авторов

E    c			E ⊥ c		
[5]	[6]	Наст. раб.	[5]	[6]	Наст. раб.
-	-	-	80	-	-
-	-	120	-	142.5	141.5
-	-	-	202	205	202
348	326.5	345	330	326	327
-	-	-	370	365	368
392	364.5	397	385	387	386

На основе всей совокупности данных по пропусканию и отражению нами моделировалась панорама частотного поведения  $\epsilon'(\nu)$  и  $\epsilon''(\nu)$  в диапазоне частот 10–600 см<sup>-1</sup>. Использовалась модель независимых гармонических осцилляторов с затуханием  $\epsilon(\nu) = \epsilon_\infty + \sum \Delta\epsilon_j \nu_j^2 / (\nu_j^2 - \nu^2 - i\nu\gamma_j)$ , параметры которой ( $\Delta\epsilon_j$  — диэлектрический вклад осциллятора,  $\nu_j$  — частота и  $\gamma_j$  — затухание) методом наименьших квадратов подгонялись под эксперимент. В качестве привязок для спектров отражения на низких и высоких частотах использовались данные соответственно наших же субмиллиметровых и инфракрасных измерений ( $\epsilon' = 9.68$  (E || c) и  $\epsilon'' = 9.44$  (E ⊥ c) для  $\nu = 943$  см<sup>-1</sup>). Полученные параметры осцилляторов и значение  $\epsilon_\infty$  приведены в табл. 2, а спектры действительной и мнимой частей диэлектрической функции представлены на рис. 2.

Выше 200 см<sup>-1</sup> данные настоящей работы по  $\epsilon'(\nu)$  и  $\epsilon''(\nu)$  хорошо согласуются с данными [5,6]. В то же время наши спектры демонстри-

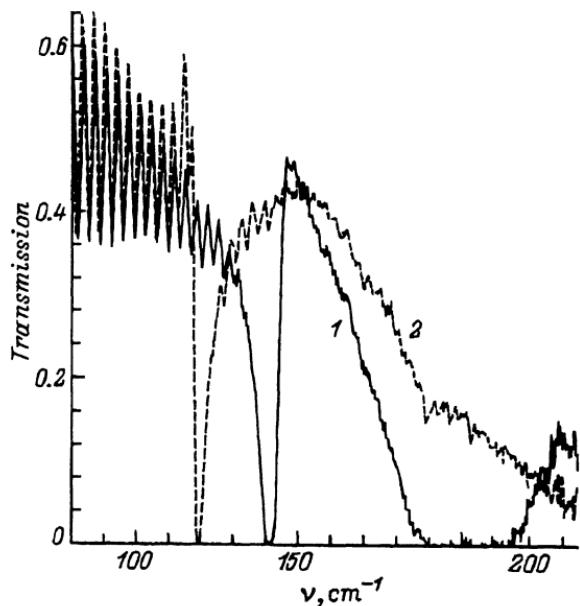


Рис. 1. ИК-спектры пропускания ZnGeP<sub>2</sub> толщиной 0.405 мм для ориентаций E ⊥ c (1) и E || c (2).

Таблица 2

Параметры модели ИК-активных мод в ZnGeP<sub>2</sub>

E    c			E ⊥ c		
$\nu_0$ , cm <sup>-1</sup>	$\Delta\epsilon$	$\gamma$ , cm <sup>-1</sup>	$\nu_0$ , cm <sup>-1</sup>	$\Delta\epsilon$	$\gamma$ , cm <sup>-1</sup>
120	0.02	0.55	141.5	0.025	0.72
			202	0.18	4.3
345	1.15	5.5	327	0.34	6.0
			368	0.64	2.3
397	0.48	7.4	386	0.5	3.0
$\sum \Delta\epsilon_j = 1.65$			$\sum \Delta\epsilon_j = 1.69$		
$\epsilon_\infty = 9.96$			$\epsilon_\infty = 9.73$		
$\epsilon'(\nu \sim 13 \text{ cm}^{-1}) = 11.6$			$\epsilon'(\nu \sim 13 \text{ cm}^{-1}) = 11.4$		
$\epsilon'(\nu \sim 1886 \text{ cm}^{-1}) = 9.93$ [9]			$\epsilon'(\nu \sim 1886 \text{ cm}^{-1}) = 9.68$ [9]		

П р и м е ч а н и е.  $\nu_0$  — частота,  $\Delta\epsilon$  — диэлектрический вклад,  $\gamma$  — затухание.

рут новые пики поглощения на частотах  $120 \text{ cm}^{-1}$  ( $E \parallel c$ ) и  $141 \text{ cm}^{-1}$  ( $E \perp c$ ), которые до сих пор либо вообще не наблюдались в ZnGeP<sub>2</sub> [5], либо наблюдались лишь частично (для поляризации  $E \perp c$ ) [6]. Наличия линии поглощения на частоте  $80 \text{ cm}^{-1}$  [5] наши измерения не подтвердили.

Провалы в зависимости  $\epsilon''(\nu)$  на рис. 2 отчетливо определяют окна прозрачности ZnGeP<sub>2</sub> в дальней ИК-области:  $\nu < 110 \text{ cm}^{-1}$  и  $\nu \approx 220-300 \text{ cm}^{-1}$ . Величины двулучепреломления на этих участках составляют, по нашим данным, соответственно  $\Delta\nu \sim 0.03$  и  $\sim 0.3$ . Интересно, что наблюдаемый в эксперименте частотный ход  $\epsilon''$  на самых

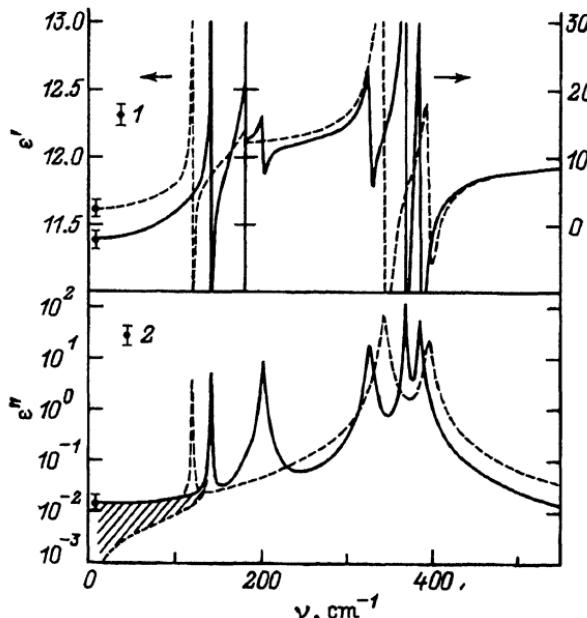


Рис. 2. Диэлектрические спектры  $\epsilon'(\nu)$  и  $\epsilon''(\nu)$  ZnGeP<sub>2</sub>, рассчитанные из спектров ИК-отражения.

Сплошная линия —  $E \perp c$ , пунктир —  $E \parallel c$ , 1, 2 — данные субмиллиметровых измерений. Штриховкой показан вклад в  $\epsilon'$  свободных носителей.

низких частотах резко не соответствует модельным длинноволновым хвостам ИК-пиков поглощения (разница заштрихована). Здесь, очевидно, основной вклад в поглощение вносят свободные носители. С учетом современных возможностей выращивания полупроводниковых материалов с заданным уровнем концентрации свободных носителей можно надеяться, что потери в ZnGeP<sub>2</sub> в субмиллиметровой области спектра могут быть снижены на порядок (заштрихованная область на рис. 2 тогда бы исчезла).

В нижней части табл. 2 приведен суммарный диэлектрический вклад всех наблюдавшихся нами ИК-мод. Он с высокой точностью ( $\pm 0.03$ ) для обеих поляризаций соответствует разности величин  $\epsilon_0$  и  $\epsilon$  на частоте 1886 см<sup>-1</sup> (область высокой прозрачности и малой дисперсии). Это означает, что полученную в настоящей работе картину диэлектрических свойств ZnGeP<sub>2</sub> в диапазоне 10–600 см<sup>-1</sup> можно считать исчерпывающей.

Авторы выражают благодарность А.И. Грибенюкову за предоставленные кристаллы и С.П. Лебедеву за помощь в проведении измерений в субмиллиметровом диапазоне.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 93-02-16110) и Фонда Дж. Сороса.

### Список литературы

- [1] Boyd G.D., Gandrud W.B., Buehler E. Appl. Phys. Lett. **18**, 446 (1974).
- [2] Boyd G.D., Bridges T.J., Patel C.K.N., Buehler E. Appl. Phys. Lett. **21**, 553 (1972).
- [3] Bettini M., Miller A. Phys. Stat. Sol. (b) **66**, 579 (1974).
- [4] Григорьева В.С., Марков Ю.Ф., Рыбакова Т.В. ФТТ **17**, 7, 1993 (1975).
- [5] Miller A., Holah G.D., Clark W.C. J. Phys. Chem. Sol. **36**, 685 (1975).
- [6] Марков Ю.Ф., Григорьева В.С., Задохин Б.С., Рыбакова Т.В. Опт. и спектр. **36**, 1, 163 (1974).
- [7] Volkov A.A., Gonchrov Yu.G., Kozlov G.V., Lebedev S.P., Prokhorov A.M. Infrared Phys. **25**, 369 (1985).
- [8] Волков А.А., Гончаров Ю.Г., Козлов Г.В., Лебедев С.П. Тр. ИОФАН **25**, 3 (1990).