

# 太赫兹时域光谱技术研究 S 掺杂 GaSe 晶体的电导率特性\*

李高芳<sup>1)</sup> 殷文<sup>1)</sup> 黄敬国<sup>2)</sup> 崔昊杨<sup>1)</sup> 叶烱静<sup>1)</sup>  
高艳卿<sup>2)</sup> 黄志明<sup>2)†</sup> 褚君浩<sup>2)</sup>

1) (上海电力大学 电子与信息工程学院, 上海 200090)

2) (中国科学院上海技术物理研究所 红外物理国家重点实验室, 上海 200083)

(2022 年 7 月 30 日收到; 2022 年 12 月 3 日收到修改稿)

本文采用透射式太赫兹时域光谱技术研究 0.3—2.5 THz 范围内本征 GaSe, S 掺杂质量分数为 2.5 % GaSe(GaSe: S(2.5%)) 和 S 掺杂质量分数为 7% GaSe(GaSe: S(7%)) 晶体的电导率特性, 并利用 Drude-Smith-Lorentz 模型对复电导率进行拟合. 研究发现 GaSe 晶体的电导率实部随 S 掺杂浓度的增大而减小, 主要是由于 S 掺杂使 GaSe 晶体的费米能级逐渐向电荷中性能级转移, 载流子浓度下降引起的. 本征 GaSe 和 GaSe: S(2.5%) 在约 0.56 THz 处有明显的晶格振动峰, 而 GaSe: S(7%) 在 0.56 THz 附近无晶格振动峰, 这主要是由于 S 掺杂提高了晶体的结构硬度, 减弱了晶体的层间刚性振动. 且 3 个样品均在约 1.81 THz 处存在明显的窄晶格振动峰, 强度随 S 掺杂浓度的增大先减小再增大, 主要是由于 S 掺杂降低了 GaSe 的局部结构缺陷, 减弱了窄晶格振动峰强度, 而过量的 S 掺杂生成  $\beta$  型 GaS 晶体, 进而增加晶体的局部结构缺陷, 窄晶格振动峰强度随之增强. GaSe 晶体约在 1.07 THz 和 2.28 THz 处的宽晶格振动峰强度随 S 掺杂浓度的增大而减弱甚至消失, 主要是由于 S 掺杂产生替位杂质 (S 取代 Se) 和 GaS 间隙杂质, 降低了基频声子振动强度, 从而减弱了晶体二阶声子差模引起的晶格振动. 结果表明, S 掺杂可以有效抑制 GaSe 晶体的晶格振动, 降低电导率, 减少在 THz 波段的功率损耗. 此研究为低损耗 THz 器件的设计和制作提供重要的数据支撑和理论依据.

**关键词:** 太赫兹时域光谱, S 掺杂硒化镓, 电导率, Drude-Smith-Lorentz 模型

**PACS:** 78.20.-e, 78.20.Ci, 78.40.Fy, 63.20.-e

**DOI:** 10.7498/aps.72.20221548

## 1 引言

III-VI 族层状半导体<sup>[1]</sup> 是一类具有通式 MX (M = Ga, In; X = S, Se, Te) 的分层金属硫属元素化合物, 由于其优异的非线性光学性质, 广泛应用于光开关器件<sup>[2]</sup>、光化学电极<sup>[3]</sup> 和太赫兹辐射<sup>[4]</sup> 等新兴领域中. GaSe 晶体作为典型的 III-VI 族层状半导体<sup>[5]</sup>, 具有较大的非线性系数 ( $d_{22} = 54$  pm/V), 较宽的透光范围 (0.62—20  $\mu\text{m}$ ), 较低

的吸收系数 ( $\alpha < 1 \text{ cm}^{-1}$ ) 和较大的双折射率 ( $\Delta n = 0.34$ ) 等优异的光学性质<sup>[6]</sup>, 使其在 THz 辐射源<sup>[7-9]</sup>、光电探测器<sup>[10]</sup>、气体传感器<sup>[11]</sup> 和高效太阳能电池<sup>[12]</sup> 等领域具有广阔的应用前景.

然而, 由于弱的层间范德瓦耳斯力作用, 本征 GaSe 晶体硬度较低, 且存在大量的结构缺陷<sup>[13]</sup>, 加剧了对太赫兹 (terahertz, THz) 波的吸收<sup>[14]</sup>, 限制了其在 THz 波产生和传输中的应用. 通过掺杂不仅可以增强 GaSe 晶体的机械性能, 而且能够改善其结构缺陷, 提高光学性质<sup>[15]</sup>. Ku 等<sup>[14]</sup> 制备了

\* 国家自然科学基金 (批准号: 62205194, 52177185) 和上海市自然科学基金 (批准号: 17ZR1411500) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zmlhuang@mail.sitp.ac.cn

不同 Te 掺杂浓度 (质量分数为 0.01%—2.07%) 的 GaSe 晶体, 发现 Te 掺杂 GaSe 晶体的硬度比本征 GaSe 晶体提高 25%, 且 Te 掺杂质量分数为 0.07% GaSe 晶体利用光整流法辐射的 THz 效率比本征 GaSe 晶体增强 20%. Huang 等<sup>[16]</sup> 研究发现 Al 掺杂质量分数为 0.13 % GaSe 晶体硬度是本征 GaSe 晶体的 2.6 倍, 在 0.83—14  $\mu\text{m}$  范围内吸收系数低至  $0.1\text{ cm}^{-1}$ . Rak 等<sup>[17]</sup> 研究发现 In 掺杂质量分数为 3% GaSe 晶体的显微硬度比本征 GaSe 晶体增大至少  $6.2\text{ kg/mm}^2$ , 在 2—18  $\mu\text{m}$  范围内吸收系数低至  $0.1\text{ cm}^{-1}$ , 且晶体在 5—10  $\mu\text{m}$  范围内透过率比本征 GaSe 晶体提高至少 10%.

相比于 Al, Te 和 In 等低浓度掺杂, 高浓度的 S 掺杂可大幅改善 GaSe 晶体缺陷, 提高晶体光学性质. Huang 等<sup>[18]</sup> 制备的 S 掺杂质量分数为 2.38% GaSe 晶体硬度比本征 GaSe 晶体提高 34%, 且该晶体在 0.62—12.5  $\mu\text{m}$  范围内的红外透过率比本征 GaSe 略高. Molloy 等<sup>[19]</sup> 利用太赫兹时域光谱 (terahertz time-domain spectroscopy, THz-TDS) 技术分析了不同 S 掺杂浓度 (质量分数分别为 1.1%, 2.5%, 5%, 7%, 11 %) GaSe 晶体在 THz 波段的吸收系数, 研究发现 S 掺杂质量分数为 2.5% GaSe 晶体的 o 波吸收系数最小, S 掺杂质量分数为 11% GaSe 晶体的 e 波吸收系数最小. Guo 等<sup>[6]</sup> 研究发现在 S 掺杂质量分数为 0.05%—11% 时, 随着 S 掺杂浓度的增大, GaSe 晶体的短波吸收边明显蓝移, 有效消除了近红外激光泵浦的二阶非线性光子吸收. Kokh 等<sup>[20]</sup> 制备了不同 S 掺杂浓度的 GaSe 晶体, 发现 S 掺杂质量分数为 3% GaSe 晶体在 0.3—4 THz 范围内的吸收系数比本征 GaSe 下降了 3 倍.

本课题组前期对不同 S 掺杂浓度 GaSe 晶体进行了窄带和宽带 THz 辐射的研究. 首先, 利用共线差频法研究了 S 掺杂 GaSe 晶体的窄带 THz 辐射, 发现 S 掺杂质量分数为 2.5% GaSe (GaSe: S(2.5%)) 晶体在 1.62 THz 处输出的最大峰值功率为 21.8 W, 比本征 GaSe 晶体在相同频率的输出功率提高了 45%<sup>[21]</sup>. 其次, 利用光整流法研究了本征和 S 掺杂 GaSe 晶体的宽带 THz 辐射, 发现 GaSe: S(2.5%) 晶体的 THz 辐射峰值比本征 GaSe 晶体提高了 28.3%<sup>[22]</sup>.

本文利用 THz-TDS 技术研究 0.6—2.5 THz 范围内本征 GaSe, GaSe: S(2.5%) 和 S 掺杂质量

分数为 7% GaSe (GaSe: S(7%)) 晶体的电导率特性, 发现其电导率实部随 S 掺杂浓度的增大而减小, 且本征 GaSe 和 GaSe: S(2.5%) 在约 0.56 THz 处有明显的晶格振动峰, 而 GaSe: S(7%) 在 0.56 THz 附近无晶格振动峰; 同时观察到 3 个样品均在约 1.81 THz 处存在明显的窄晶格振动峰, 强度随 S 掺杂浓度的增大先减小再增大, 且本征 GaSe 晶体在 1.07 THz 和 2.28 THz 处出现明显的宽晶格振动峰, GaSe: S(2.5%) 晶体仅在 1.07 THz 处出现微弱的宽晶格振动峰, 而 GaSe: S(7%) 晶体未出现宽晶格振动峰, 并利用 Drude-Smith-Lorentz 模型对复电导率进行拟合. 此研究为低损耗 THz 器件的设计和制作提供重要的数据支撑和理论依据.

## 2 实验设备

实验采用透射式 THz-TDS 技术测量不同 S 掺杂浓度 GaSe 晶体在 THz 波段的光谱特性. 该实验使用的是英国剑桥 Teraview 公司生产的型号为 TeraPulse 4000 的 THz 脉冲光谱仪, 设备光源采用中心波长为 780 nm 的飞秒光纤激光器, 产生和探测 THz 波的实验装置均采用低温生长的 GaAs 光电导天线.

基于光电导天线产生和探测的透射式 THz-TDS 系统光路示意图如图 1 所示, 主要由飞秒光纤激光器、THz 产生装置、THz 探测装置和时间延迟系统等部分组成, 飞秒激光和 THz 波均为水平偏振. 飞秒光纤激光器产生的脉冲激光被分束器分为抽运光和探测光, 抽运光经凸透镜聚焦在 GaAs 光电导天线上, 产生光生载流子, 被外电场加速辐射出 THz 脉冲. THz 脉冲被第一个离轴抛物镜准直、第 2 个离轴抛物镜聚焦于被测样品上, 透过样品后将载有样品信息的 THz 波与探测波共同作用在 THz 探测装置上. 利用探测光路上的光学延迟系统调整抽运光和探测光之间的时间延迟, 最终获得不同样品的 THz 时域光谱.

实验所用的样品是利用改进的垂直 Bridgman 法生长的本征 GaSe(GaSe), GaSe: S(2.5%) 和 GaSe: S(7%) 晶体<sup>[19,23]</sup>. 首先把按化学计量的 Ga 和 Se 以及不同掺杂需要的 S 进行称重, 分别放入真空石英安瓿中重熔, 获得不同 S 掺杂浓度的 GaSe 多晶. 在真空环境下将 GaSe 多晶密封在退火处理后的石英安瓿中, 借助旋转系统使 GaSe 多晶在高温区内

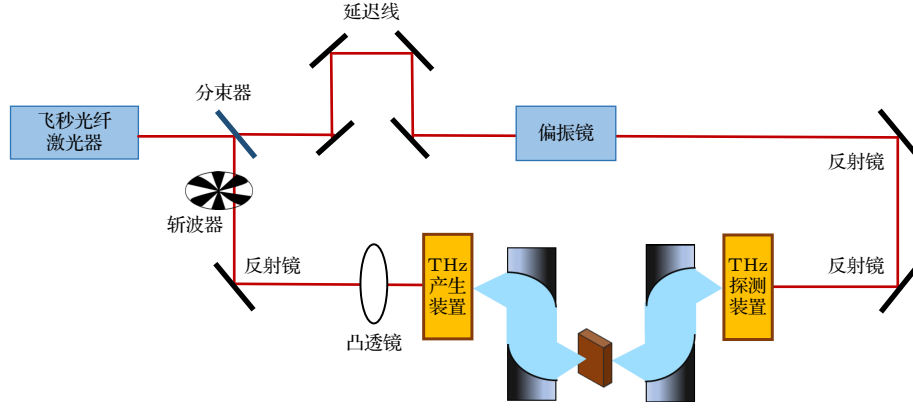


图 1 透射式 THz-TDS 系统实验装置示意图

Fig. 1. Schematic diagram of experimental setup of transmission THz-TDS system.

均匀融化, 然后石英安瓿瓶以一定速率轴向移动, 依次通过梯度区、低温区, 最终冷却析出单晶的 GaSe 晶体. 3 个样品均是  $\epsilon$  型、 $z$  轴切向, 表面无涂层且未进行抛光处理, 厚度分别为 0.55 mm, 0.59 mm 和 0.58 mm, 横向尺寸均为  $1.5 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$ . 整个实验在充满  $\text{N}_2$ 、湿度为 3.8% 的室温环境下进行.

### 3 数据处理

由电磁场理论<sup>[24]</sup>知道, 透过样品前的 THz 电场强度  $\tilde{E}_r(\omega)$  和透过样品后的 THz 电场强度  $\tilde{E}_s(\omega)$  的比值可表示为

$$\tilde{T}(\omega) = \frac{\tilde{E}_s(\omega)}{\tilde{E}_r(\omega)} = A(\omega) e^{-i\phi(\omega)}, \quad (1)$$

其中,  $A(\omega)$  为透射光强度和入射光强度在频域上的比值,  $\phi(\omega)$  为相位差, 是透过样品的相位  $\varphi_s(\omega)$  和参考相位  $\varphi_r(\omega)$  之差.

样品的复电导率  $\tilde{\sigma}(\omega)$  可表示为

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega), \quad (2)$$

其中,  $\sigma_1(\omega)$  是复电导率的实部,  $\sigma_2(\omega)$  是复电导率的虚部.

复电导率和复介电常数之间满足关系式<sup>[25]</sup>:

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon(\infty) + \frac{i\tilde{\sigma}(\omega)}{\omega\epsilon_0}, \quad (3)$$

其中,  $\epsilon(\infty) = 7.443$  是 GaSe 的高频介电常数<sup>[26]</sup>,  $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$  是自由空间介电常数.

复介电常数可表示为

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega), \quad (4)$$

其中,  $\epsilon_1(\omega)$  为复介电常数实部,  $\epsilon_2(\omega)$  为复介电常数虚部.

结合 (2) 式—(4) 式, 复电导率的实部和虚部可分别表示为

$$\sigma_1(\omega) = \omega\epsilon_0\epsilon_2, \quad (5)$$

$$\sigma_2(\omega) = [\epsilon(\infty) - \epsilon_1(\omega)]\omega\epsilon_0, \quad (6)$$

复介电常数和复折射率满足关系式<sup>[25]</sup>:

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) = \tilde{n}(\omega)^2 = [n(\omega) + i\kappa(\omega)]^2. \quad (7)$$

其中,  $n(\omega)$  为复折射率实部,  $\kappa(\omega)$  为复折射率虚部. 则复介电常数的实部和虚部分别表示为

$$\epsilon_1(\omega) = n(\omega)^2 - \kappa(\omega)^2, \quad (8)$$

$$\epsilon_2(\omega) = 2n(\omega)\kappa(\omega). \quad (9)$$

且吸收系数和复折射率虚部满足关系式<sup>[27]</sup>:

$$\alpha(\omega) = 2\omega\kappa(\omega)/c, \quad (10)$$

其中,  $c$  是真空中光速.

结合 (9) 式和 (10) 式, 得到吸收系数和复介电函数的关系为

$$\alpha(\omega) = \omega\epsilon_2(\omega)/cn(\omega). \quad (11)$$

因此, 复电导率的实部和虚部可分别表示为

$$\sigma_1(\omega) = 2\epsilon_0\omega n(\omega)\kappa(\omega), \quad (12)$$

$$\sigma_2(\omega) = \epsilon_0\omega [\epsilon(\infty) - n(\omega)^2 + \kappa(\omega)^2], \quad (13)$$

由 (12) 式和 (13) 式可以看出, 样品的复电导率除了与高频介电常数  $\epsilon(\infty)$  和自由空间介电常数  $\epsilon_0$  有关外, 只与复折射率的实部和虚部有关.

### 4 实验结果和分析

为了研究不同 S 掺杂浓度对 GaSe 晶体电导率的影响, 首先测得 3 个样品的 THz 时域光谱, 并

经傅里叶变换后计算出 3 个样品的折射率 (复折射率实部) 和消光系数 (复折射率虚部), 最后由 (12) 式和 (13) 式计算出不同 S 掺杂浓度 GaSe 晶体的复电导率. 用 Ref 表示  $N_2$  环境中的 THz 参考信号.

首先测量 3 个样品的 THz 时域光谱, 并经傅里叶变换得到其频谱图. 图 2(a) 为实验测得的  $N_2$  环境中的 THz 参考信号和 3 个样品的 THz 时域光谱. 从图 2(a) 可以看出, 3 个样品的 THz 时域光谱的主脉冲较参考信号有较大的时间延迟 (约 4 ps 左右), 且由于 3 个样品的厚度和掺杂浓度不同, 与 THz 参考信号的延迟时间也不同, 由图 2(a) 的插图可以清晰看出, GaSe 的 THz 时域光谱与 THz 参考信号的时间延迟最小, GaSe: S(2.5%) 的 THz 时域光谱与参考信号的时间延迟最大. 图 2(b) 所示为 3 个样品 THz 时域光谱经傅里叶变换后的频谱图, 从图 2(b) 可以看出, 透过 3 个样品的电场强度比参考信号明显降低.

图 2(c) 是 3 个样品的透射率频谱图, 从图中可以看出 3 个样品的透射率均随频率的增大而减小, GaSe 整体透过率最小, GaSe: S(2.5%) 整体透过率最大. 且 GaSe 在 0.54 THz 和 1.79 THz 处有明显的窄透射谷, 在 1.07 THz 和 2.28 THz 处有明显的宽透射谷; GaSe: S(2.5%) 在 0.57 THz 和 1.81 THz 处有明显的窄透射谷, 在 1.07 THz 处有微弱的宽透射谷; GaSe: S(7%) 在 1.86 THz 处有明显的窄透射谷, 无宽透射谷. 这里需要说明的是, 3 个样品的窄透射谷频率略有区别, 且 3 个窄透射谷的频率差与 THz 光谱的分辨率相比拟, 因此, 3 个样品窄透射谷频率的差异可以忽略不计, 分别取平均值和中间值 0.56 THz 和 1.81 THz 作为样品窄透射谷的频率点.

接下来分别计算出 3 个样品的折射率和消光系数, 如图 3(a) 和 (b) 所示. 由图 3(a) 所示的折射率频谱图可以看出, 3 个样品的折射率均随频率的增大而增大, 且 GaSe: S(2.5%) 的折射率比 GaSe 略大, 而 GaSe: S(7%) 的折射率比 GaSe 的略小. 为了解释折射率随 S 掺杂浓度的变化原因, 测量了 3 个样品的 X 射线衍射 (XRD) 图和 (004) 晶面的摇摆曲线, 如图 3(c) 和 (d) 所示. 从图 3(c) 的  $10^\circ$ — $80^\circ$  范围内的 XRD 图可以看出样品均无其他杂相, 结晶为六方  $\epsilon$ -GaSe 结构 (空间群为  $P6_3m2$ ), 图中的衍射峰均为 (00 $l$ ) 峰. 从图 3(d) 的 (004) 晶

面的摇摆曲线可知 GaSe 的半高宽约为  $0.101^\circ$ , GaSe: S(2.5%) 的半高宽比 GaSe 的小, 约为  $0.090^\circ$ , 这说明对 GaSe 进行 S 掺杂可以减少结构缺陷, 增

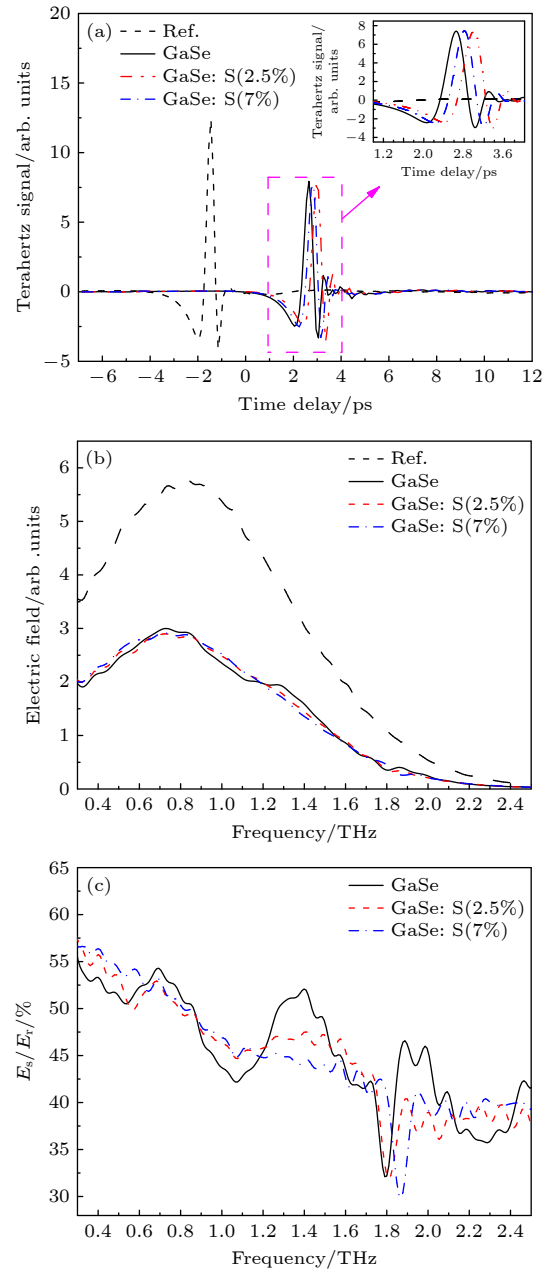


图 2 (a) 参考信号、GaSe、GaSe: S(2.5%) 和 GaSe: S(7%) 的 THz 时域光谱图, 插图是 3 个样品 THz 时域光谱主峰的放大图; (b) 参考信号、GaSe、GaSe: S(2.5%) 和 GaSe: S(7%) 的 THz 频谱图; (c) GaSe、GaSe: S(2.5%) 和 GaSe: S(7%) 在 THz 波段的透射率

Fig. 2. (a) THz time-domain spectra of the reference signal GaSe, GaSe: S(2.5%), and GaSe: S(7%), the illustration is a magnified view of the main peak of THz time-domain spectrum of three samples; (b) THz spectra of the reference signal GaSe, GaSe: S(2.5%), and GaSe: S(7%); (c) transmissivity of GaSe, GaSe: S(2.5%), and GaSe: S(7%) in THz band.



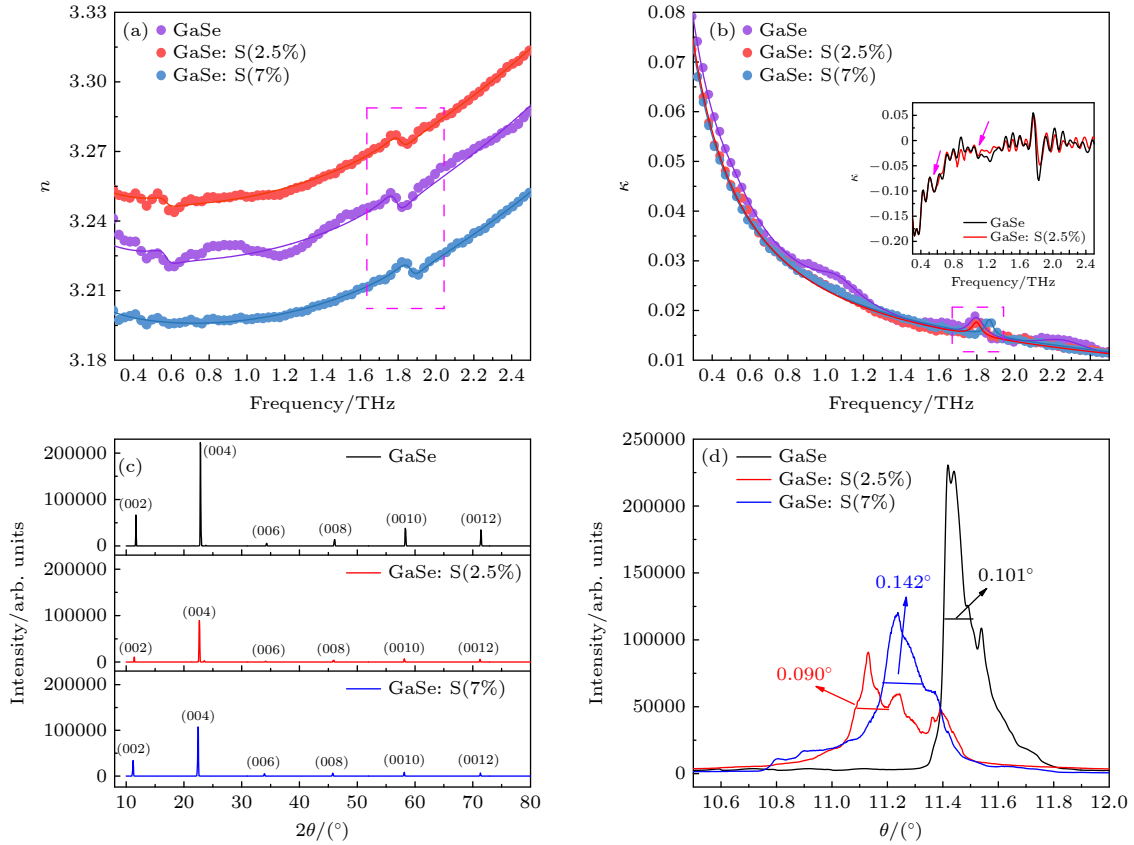


图3 (a) GaSe、GaSe: S(2.5%) 和 GaSe: S(7%) 在 THz 波段的折射率; (b) GaSe、GaSe: S(2.5%) 和 GaSe: S(7%) 在 THz 波段的消光系数 (实线是折射率和消光系数的拟合结果), 插图是 GaSe 和 GaSe: S(2.5%) 消光系数的一阶导数; (c) GaSe、GaSe: S(2.5%) 和 GaSe: S(7%) 的 XRD 图; (d) GaSe、GaSe: S(2.5%) 和 GaSe: S(7%) (004) 晶面的摇摆曲线图

Fig. 3. (a) Refractive indexes of GaSe, GaSe: S(2.5%), and GaSe: S(7%) in THz band; (b) extinction coefficients of GaSe, GaSe: S(2.5%), and GaSe: S(7%) in THz band (the solid lines are the results of refractive index and extinction coefficient fittings), the illustration is a first-order derivative of GaSe and GaSe: S(2.5%) extinction coefficients; (c) the X-ray diffraction pattern of GaSe, GaSe: S(2.5%), and GaSe: S(7%); (d) the rocking curve of the (004) face of GaSe, GaSe: S(2.5%), and GaSe: S(7%).

大晶体结构密度<sup>[19]</sup>, 使得 GaSe: S(2.5%) 的折射率增大. GaSe: S(7%) 的半高宽比 GaSe 和 GaSe: S(2.5%) 的大, 约为  $0.142^\circ$ , 可能是由于过量的 S 掺杂使 S 原子取代 Se 形成 GaS 而重整晶体结构, 减小了晶格常数, 使得 GaSe: S(7%) 的折射率减小<sup>[28–30]</sup>.

消光系数表征晶体在 THz 波段光能的衰减, 从图 3(b) 可以看出, 在大部分频段 GaSe: S(2.5%) 和 GaSe: S(7%) 的消光系数明显小于 GaSe, 说明在这些频段内 S 掺杂减弱了 GaSe 晶体对 THz 的吸收. 由图 3(a) 和 (b) 的紫色虚线框可以看出 3 个样品均在约 1.81 THz 附近存在拐点, 这与窄透射谷的频率一致. 另外, 从图 3(a) 的折射率频谱图可以明显看出, 约在 0.56 THz 处, GaSe 和 GaSe: S(2.5%) 存在拐点, 而 GaSe: S(7%) 不存在拐点. 从图 3(b) 的消光系数频谱图中观察到, GaSe 在 1.07 THz 和 2.28 THz 存在两个弱的宽峰. 图 3(b) 的插图是

GaSe 和 GaSe: S(2.5%) 消光系数的一阶求导数, 从插图可以看出 GaSe 的消光系数在约 0.56 THz 处存在拐点, 而 GaSe: S(2.5%) 的消光系数除在约 0.56 THz 处存在拐点外, 在 1.07 THz 处还存在一个非常弱的拐点 (如插图中的紫色箭头所指处), 这与 GaSe: S(2.5%) 的透射率谱一致. 图 3(a) 和 (b) 中实线是 3 个样品复折射率的拟合结果, 具体拟合公式和参数将在电导率分析部分给出.

为进一步分析 3 个样品透射率频谱图在 0.56 THz, 1.07 THz, 1.81 THz 和 2.28 THz 附近 4 个明显透射谷的情况, 由 (10) 式计算出 3 个样品的吸收系数如图 4 所示. 从图 4 可以看出, 3 个样品的吸收系数均随频率的增大而增大, 且 GaSe: S(2.5%) 吸收系数在大部分频率点比 GaSe 和 GaSe: S(7%) 小, 而 GaSe: S(7%) 的吸收系数略大于 GaSe: S(2.5%), 略小于 GaSe, 这与文献<sup>[19]</sup>报道的相一致. 与图 2(c) 的透射率频谱图相对应,

GaSe 在 0.56 THz 和 1.79 THz 处有明显的窄吸收峰, 在 1.07 THz 和 2.28 THz 处有明显的宽吸收峰; GaSe: S(2.5%) 在 0.56 THz 和 1.81 THz 处有明显的窄吸收峰, 在 1.07 THz 处有微弱的宽吸收峰; GaSe: S(7%) 在 1.86 THz 处有明显的窄吸收峰, 无宽吸收峰. 这里需要说明的是, 3 个样品的窄吸收峰频率略有区别, 且 3 个窄吸收峰的频率差与 THz 光谱的分辨率相比拟, 因此, 3 个样品窄吸收峰频率的变化可以忽略不计, 取中间值 1.81 THz 作为 3 个样品窄吸收峰的频率. 图 4 中实线是 3 个样品吸收系数的拟合结果, 具体拟合公式和参数将在电导率分析部分给出.

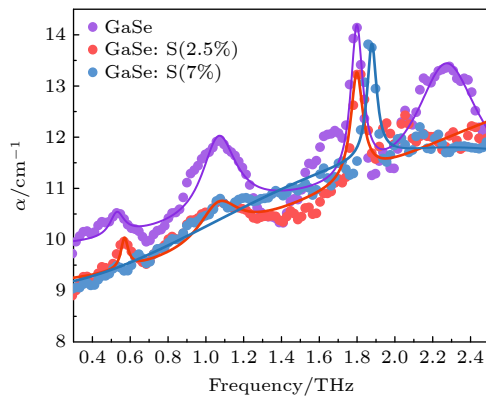


图 4 GaSe, GaSe: S(2.5%) 和 GaSe: S(7%) 在 THz 波段的吸收系数 (实线是吸收系数的拟合结果)

Fig. 4. Absorption coefficients of GaSe, GaSe: S(2.5%), and GaSe: S(7%) in THz band (the solid lines are the results of absorption coefficients fittings).

这些吸收峰主要是由基频声子和二阶声子差模的晶格振动引起的 [19,31–35], 0.56 THz 处的窄吸收峰是层间刚性振动引起的, 1.81 THz 处的窄吸收峰是层内基频声子振动引起的, 1.07 THz 处的宽吸收峰是纵向光学声子谐振与层内基频声子的二阶声子差模的晶格振动引起的, 2.28 THz 处的宽吸收峰是层内基频声子与层间振动的二阶声子差模的晶格振动引起的 [33–35]. 0.56 THz 处的窄吸收峰强度随 S 掺杂浓度的增大而减小, 主要是由于掺杂提高了晶体的结构硬度, 减弱了晶体的层间刚性振动 [31]. GaSe: S(2.5%) 在 1.81 THz 处的窄吸收峰强度最小主要是由于 S 掺杂降低了 GaSe 的局部结构缺陷, 减弱了层内基频声子的振动强度, 减少了对 THz 波的吸收. 而 GaSe: S(7%) 的窄吸收峰强度小于 GaSe, 但略高于 GaSe: S(2.5%), 是由于 GaSe: S(7%) 中存在一部分过量的 S 生成

β 型 GaS 晶体 [29], 晶体的局部结构缺陷相比于 GaSe: S(2.5%) 增加, 对 THz 波的吸收也随之略有增强. 随着 S 掺杂浓度的增大, GaSe 晶体宽吸收峰强度减弱甚至消失, 主要是由于 S 掺杂产生替位杂质 (S 取代 Se) 和间隙杂质 (GaS) [29], 降低了基频声子的振动强度, 从而减弱了晶体二阶声子差模引起的晶格振动.

然后, 根据复折射率和复电导率的关系, 计算出不同 S 掺杂浓度 GaSe 晶体在 0.3–2.5 THz 波段复电导率的频谱图, 如图 5 所示. 由图 5(a) 的电导率实部频谱图可以看出, 不同 S 掺杂浓度 GaSe 晶体的电导率实部均随频率的增大而增大, 且 S 掺杂浓度越高, 电导率实部越小, 即 GaSe 的电导率实部最大, GaSe: S(7%) 的电导率实部最小. 同时观察到 3 个样品的电导率实部均在约 1.81 THz 处存在明显的窄晶格振动峰, 且 GaSe 在约 0.56 THz 处出现窄晶格振动峰, 在 1.07 THz 和 2.28 THz 处出现明显的宽晶格振动峰; GaSe: S(2.5%) 在约 0.56 THz 处出现窄晶格振动峰, 在 1.07 THz 处出现微弱的宽晶格振动峰; GaSe: S(7%) 未出现宽晶格振动峰. 从图 5(b) 的电导率虚部频谱图可以看出, 3 个样品的电导率虚部平坦无峰存在, 均为负值, 且均随频率的增大而减小 (绝对值增大).

为进一步分析 S 掺杂浓度对 GaSe 晶体电导率的影响, 需选用合适的模型拟合复电导率. 常见的电导率拟合模型有 Drude 模型、Drude-Smith 模型和 Lorentz 模型 [36–37], Drude 模型是用来描述振荡电场加速的自由载流子电导率的简单模型 [37], 该模型假设每个载流子的散射事件都是完全动量随机化的, 典型的曲线特征是电导率实部在接近零频率处最大, 随着频率的增大而减小, 虚部在接近零频率处过原点并随着频率的增大而增大. 图 5 中不同 S 掺杂浓度 GaSe 晶体的电导率实部均随频率的增大而增大, 虚部为负值且随着频率的增大而减小, 故 Drude 模型不能很好地应用于 GaSe 晶体复电导率的拟合. Drude-Smith 模型是当晶体边界或一维导电分子边缘发生载流子散射时, 完全动量随机散射的假设不再适用, 引入一个速度参数持续因子  $c_1$  来描述微观系统的恢复力或反向散射现象 [37]. Drude-Smith 模型典型的曲线特征是电导率实部在零频率处最小, 随着频率的增加而增大, 虚部为负值且随频率的增加而减小, 与不同 S 掺杂浓度 GaSe 晶体复电导率的曲线变化趋势大致相同.

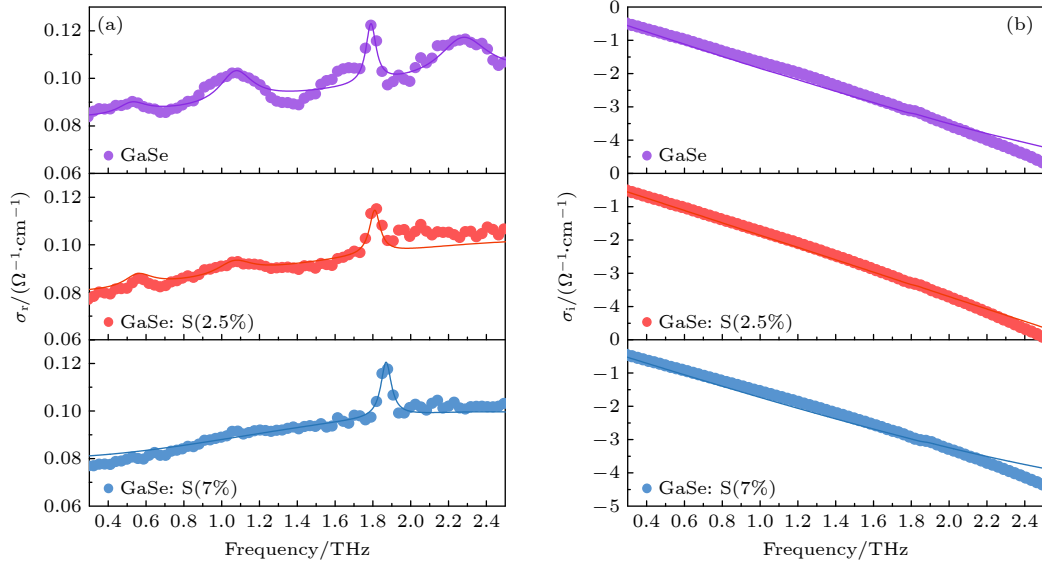


图 5 (a) GaSe、GaSe: S(2.5%) 和 GaSe: S(7%) 在 THz 波段的电导率实部; (b) GaSe、GaSe: S(2.5%) 和 GaSe: S(7%) 在 THz 波段的电导率虚部 (实线是 Drude-Smith-Lorentz 模型拟合结果)

Fig. 5. (a) The real part of conductivity of GaSe, GaSe: S(2.5%), and GaSe: S(7%) in THz band; (b) the imaginary part of conductivity of GaSe, GaSe: S(2.5%), and GaSe: S(7%) in THz band (the solid lines are the results of an improved Drude-Smith-Lorentz model fitting).

Lorentz 模型是用来描述电导率的响应来自自由限制环境或强电子-空穴库仑吸引导致完全局域或束缚在激子中的电荷载流子, 体现晶格振动效应, 其典型的曲线特征是存在明显的晶格振动峰, 且不同 S 掺杂浓度 GaSe 晶体复电导率曲线也存在多处振动峰。

通过以上对电导率拟合模型的分析, 并考虑到晶体中存在电子碰撞效应和晶格振动效应, 因此采用 Drude-Smith-Lorentz 模型 [38,39] 对 GaSe 晶体电导率进行拟合, 其复介电常数的表达式为:

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon(\infty) + \sum_{j=1}^j \frac{S_j \omega_{oj}^2}{\omega_{oj}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_j} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + \frac{i}{\tau})} \left( 1 + \frac{c_1}{1 - i\omega\tau} \right),$$

式中  $S_j$  是晶格振动强度,  $\omega_{oj}$  是晶格振动频率,  $\Gamma_j$  是声子弛豫速率,  $\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m^*}}$  是等离子体频率,  $e = -1.6 \times 10^{-19}$  C 为电子电荷,  $m^* = 0.011m$  ( $m = 9.1 \times 10^{-31}$  kg) 是载流子的有效质量 [25],  $N$  为载流子浓度,  $\tau$  为载流子恢复过程的复合时间,  $c_1$  为微观系统的恢复力或反向散射度。结合 (8) 式—(11) 式, 得到折射率的拟合式为  $n(\omega) = \text{Re}\sqrt{\tilde{\varepsilon}(\omega)}$ , 消光系数的拟合式为  $\kappa(\omega) = \text{Im}\sqrt{\tilde{\varepsilon}(\omega)}/2$ , 吸收系数的拟合式为  $\alpha(\omega) = \text{Im}\sqrt{\tilde{\varepsilon}(\omega)} \cdot \omega/c$ 。再由 (3) 式中复

电导率和复介电常数关系式得到 Drude-Smith-Lorentz 模型复电导率的拟合式为 [38,39]

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \sum_{j=1}^j \frac{\omega \varepsilon_0 S_j \omega_{oj}^2}{\omega \Gamma_j + i(\omega_{oj}^2 - \omega^2)} + \frac{\varepsilon_0 \omega_p^2 \tau}{1 - i\omega\tau} \left( 1 + \frac{c_1}{1 - i\omega\tau} \right). \quad (14)$$

式 (14) 中的晶格振动频率  $\omega_{oj}$  由图 5(a) 中电导率实部的晶格振动峰值频率所决定。GaSe 有 4 个晶格振动频率, 分别是 0.56 THz, 1.07 THz, 1.81 THz 和 2.28 THz; GaSe: S(2.5%) 有 3 个晶格振动频率, 分别是 0.56 THz, 1.07 THz 和 1.81 THz; GaSe: S(7%) 只在 1.81 THz 处有一个晶格振动频率。结合图 5 中的复电导率变化规律, 将这些晶格振动频率数据分别应用于复电导率的拟合中。

最后, 采用 Drude-Smith-Lorentz 模型对复折射率、吸收系数和复电导率进行拟合, 得到不同 S 掺杂浓度 GaSe 晶体的等离子体频率  $\omega_p$ 、载流子恢复过程的复合时间  $\tau$  和系统的恢复力或反向散射度  $c_1$  的值及其平均值, 如图 6 所示。从图 6(a) 可以看出, 随 S 掺杂浓度的增大, 等离子体频率向低频移动, 载流子恢复过程的复合时间不断增长。从图 6(a) 的拟合结果的平均值可知 GaSe: S(7%) 的等离子体频率最小, 约为 1.32 THz, 载流子恢复过程的复合时间最大, 约为 43.43 fs。GaSe 晶体的



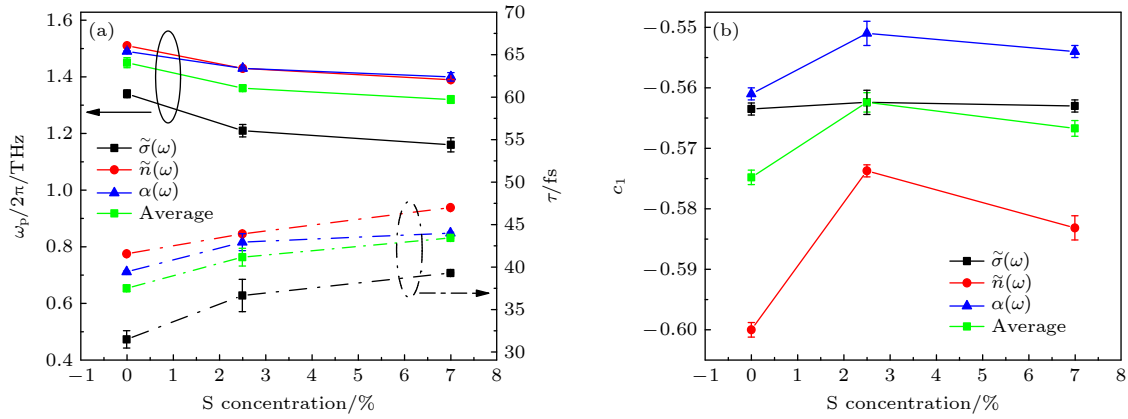


图 6 (a) GaSe, GaSe: S(2.5%) 和 GaSe: S(7%) 的复折射率、吸收系数和复电导率在 Drude-Smith-Lorentz 模型下的等离子体频率和载流子恢复过程的复合时间及其平均值; (b) GaSe, GaSe: S(2.5%) 和 GaSe: S(7%) 分别的复折射率、吸收系数和复折射率在 Drude-Smith-Lorentz 模型下的系统的恢复力或反向散射度  $c_1$  及其平均值

Fig. 6. (a) The values of the plasma frequency, the complex time of the carrier recovery process and their average for GaSe, GaSe: S(2.5%), and GaSe: S(7%) under the Drude-Smith-Lorentz model of complex conductivity, complex refractivity and absorption coefficient; (b) the values of the recovery force or backscattering degree of the system and the average for GaSe, GaSe: S(2.5%), and GaSe: S(7%) under the Drude-Smith-Lorentz model of complex conductivity, complex refractivity and absorption coefficient.

等离子体频率随 S 掺杂浓度的增大向低频移动, 由  $\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m^*}}$  可知 GaSe 晶体的载流子浓度随 S 掺杂浓度的增大而下降, 这主要是由于随着 S 掺杂浓度的增大, GaSe 晶体的费米能级逐渐向电荷中性能级转移引起的 [40–42]. 随着 S 掺杂浓度的增大, GaSe 晶体的载流子浓度下降, 使载流子碰撞程度减弱, 因此, 随着 S 掺杂浓度的增大, 载流子恢复过程的复合时间逐渐增长. 从图 6(b) 可以看出, GaSe 的反向散射度  $c_1$  最小, 且随 S 掺杂浓度的增大,  $c_1$  先增大后减小, 主要是因为 S 掺杂产生替位杂质 (S 取代 Se) 和间隙杂质 (GaS) [29], 增加了散射中心, 使载流子反向散射度增强, 而 S 掺杂浓度的继续增大, 载流子浓度明显降低, 导致载流子反向散射度略有下降.

电导率实部  $\sigma_r$  与晶体的载流子浓度  $N$  和迁移率  $\mu$  的乘积有关 [43], 即  $\sigma_r = Nq\mu$ , 且晶体的迁移率  $\mu = q\tau/m^*$ , 可得到  $\sigma_r = Nq\mu = \omega_p^2 \epsilon_0 \tau$ , 因此, 电导率实部与等离子体频率  $\omega_p$  的平方和载流子恢复过程的复合时间  $\tau$  的乘积有关. 将图 6 中的拟合参数代入式  $\sigma_r = \omega_p^2 \epsilon_0 \tau$  计算可知, 随着 S 掺杂浓度的增大, 晶体的电导率不断降低, 即 GaSe 的电导率实部最大, GaSe: S(7%) 的电导率实部最小. 这主要是由于 S 掺杂产生替位杂质 (S 取代 Se) 和间隙杂质 (GaS) [29], 使晶体的费米能级逐渐向电荷中性能级转移 [39,41], 载流子浓度下降引起的.

同时, 利用 Drude-Smith-Lorentz 模型拟合复折射率、吸收系数和复电导率也得到了不同 S 掺杂浓度 GaSe 晶体的晶格振动强度  $S_j$  和声子驰豫速率  $\Gamma_j$  及其平均值, 如表 1—表 4 所示. 并把表 1—表 3 的拟合结果取平均值, 得到晶格振动强度  $S_j$  和声子驰豫速率  $\Gamma_j$  的值, 如表 4 所示. 一般而言, 声子驰豫速率随晶格振动强度的增大而减小, 本工作拟合结果同样符合此规律. 从表 4 可以看出, 在 1.07 THz 和 2.28 THz 处, 随着 S 掺杂浓度的增大, 宽晶格振动峰强度逐渐减弱甚至消失, 这主要是由于 S 掺杂产生替位杂质 (S 取代 Se) 和 GaS 间隙杂质, 降低了基频声子振动强度, 从而减弱了晶体二阶声子差模引起的晶格振动. 在 0.56 THz 处, 窄晶格振动峰随 S 掺杂浓度的增大而减小甚至消失主要是由于 S 掺杂提高了晶体的结构硬度, 减弱了晶体的层间刚性振动 [31]. 在 1.81 THz 处, GaSe 的窄晶格振动峰强度最大, 其次是 GaSe: S(7%), GaSe: S(2.5%) 最小. GaSe: S(2.5%) 的窄晶格振动峰强度最小主要是由于 S 掺杂降低了 GaSe 的局部结构缺陷, 减弱了窄晶格振动峰强度. 而 GaSe: S(7%) 的窄晶格振动峰强度小于 GaSe, 但略高于 GaSe: S(2.5%), 这主要是由于 GaSe: S(7%) 中存在一部分过量的 S 生成  $\beta$  型 GaS 晶体 [29], 晶体的局部结构缺陷相比于 GaSe: S(2.5%) 增大, 窄晶格振动峰强度也随之略有增大.



表 1 复折射率的晶格振动强度和声子弛豫速率的拟合结果

Table 1. The fitting results of lattice vibration intensity and phonon relaxation rate of the complex refractivity.

物理参数	GaSe	GaSe: S(2.5%)	GaSe: S(7%)
$\omega_{o1}/\text{THz}$	0.56	0.56	
$S_1/(\text{arb. units})$	0.0016	0.0015	
$\Gamma_1/\text{THz}$	0.0411	0.0413	
$\omega_{o2}/\text{THz}$	1.07	1.07	
$S_2/(\text{arb. units})$	0.0112	0.0011	
$\Gamma_2/\text{THz}$	0.2882	0.6270	
$\omega_{o3}/\text{THz}$	1.81	1.81	1.81
$S_3/(\text{arb. units})$	0.0010	0.0008	0.0009
$\Gamma_3/\text{THz}$	0.0412	0.0647	0.0573
$\omega_{o4}/\text{THz}$	2.28		
$S_4/(\text{arb. units})$	0.0042		
$\Gamma_4/\text{THz}$	0.3631		

表 3 复电导率的晶格振动强度和声子弛豫速率的拟合结果

Table 3. The fitting results of lattice vibration intensity and phonon relaxation rate of the complex conductivity.

物理参数	GaSe	GaSe: S(2.5%)	GaSe: S(7%)
$\omega_{o1}/\text{THz}$	0.56	0.56	
$S_1/(\text{arb. units})$	0.0055	0.0052	
$\Gamma_1/\text{THz}$	1.1491	1.1495	
$\omega_{o2}/\text{THz}$	1.07	1.07	
$S_2/(\text{arb. units})$	0.0044	0.0020	
$\Gamma_2/\text{THz}$	1.3296	1.3936	
$\omega_{o3}/\text{THz}$	1.81	1.81	1.81
$S_3/(\text{arb. units})$	0.0009	0.0007	0.0008
$\Gamma_3/\text{THz}$	0.4122	0.4385	0.4245
$\omega_{o4}/\text{THz}$	2.28		
$S_4/(\text{arb. units})$	0.0018		
$\Gamma_4/\text{THz}$	1.9465		

## 5 小 结

综上所述, 本文利用 THz-TDS 技术, 研究了 0.6—2.5 THz 范围内 GaSe, GaSe: S(2.5%) 和 GaSe: S(7%) 晶体的电导率特性, 并用 Drude-Smith-Lorentz 模型对其复电导率进行拟合. 研究发现电导率实部均随频率的增大而增大, 且随 S 掺杂浓度的增大而减小, 这主要是由于 S 掺杂产生替位杂质 (S 取代 Se) 和间隙杂质 (GaS), 使晶体的费米

表 2 吸收系数的晶格振动强度和声子弛豫速率的拟合结果

Table 2. The fitting results of lattice vibration intensity and phonon relaxation rate of the absorption coefficient.

物理参数	GaSe	GaSe: S(2.5%)	GaSe: S(7%)
$\omega_{o1}/\text{THz}$	0.56	0.56	
$S_1/(\text{arb. units})$	0.0039	0.0021	
$\Gamma_1/\text{THz}$	0.4112	0.4513	
$\omega_{o2}/\text{THz}$	1.07	1.07	
$S_2/(\text{arb. units})$	0.0081	0.0039	
$\Gamma_2/\text{THz}$	0.2229	0.2213	
$\omega_{o3}/\text{THz}$	1.81	1.81	1.81
$S_3/(\text{arb. units})$	0.0003	0.0001	0.0002
$\Gamma_3/\text{THz}$	0.0766	0.0787	0.0777
$\omega_{o4}/\text{THz}$	2.28		
$S_4/(\text{arb. units})$	0.0048		
$\Gamma_4/\text{THz}$	0.4012		

表 4 晶格振动强度和声子弛豫速率多次拟合结果各自的平均值

Table 4. The averages value of lattice vibration intensity and phonon relaxation rate from multiple fitting results.

物理参数	GaSe	GaSe: S(2.5%)	GaSe: S(7%)
$\omega_{o1}/\text{THz}$	0.56	0.56	
$S_1/(\text{arb. units})$	0.0037	0.0029	
$\Gamma_1/\text{THz}$	0.5338	0.5474	
$\omega_{o2}/\text{THz}$	1.07	1.07	
$S_2/(\text{arb. units})$	0.0079	0.0023	
$\Gamma_2/\text{THz}$	0.6136	0.7473	
$\omega_{o3}/\text{THz}$	1.81	1.81	1.81
$S_3/(\text{arb. units})$	0.0007	0.0005	0.0006
$\Gamma_3/\text{THz}$	0.1767	0.1940	0.1865
$\omega_{o4}/\text{THz}$	2.28		
$S_4/(\text{arb. units})$	0.0036		
$\Gamma_4/\text{THz}$	0.9036		

能级逐渐向电荷中性能级转移, 载流子浓度下降引起的. 本征 GaSe 和 GaSe: S(2.5%) 在约 0.56 THz 处有明显的晶格振动峰, 而 GaSe: S(7%) 在 0.56 THz 附近无晶格振动峰, 这主要是由于 S 掺杂提高了 GaSe 晶体的结构硬度, 减弱了晶体的层间刚性振动. 同时观察到这 3 个样品在约 1.81 THz 处均存在明显的窄晶格振动峰, 且 GaSe 晶体在 1.07 THz 和 2.28 THz 处有明显的宽晶格振动峰, GaSe: S(2.5%) 晶体仅在 1.07 THz 出现微弱的宽晶格振动峰, 而

GaSe: S(7%) 晶体在 0.6—2.5 THz 范围内未出现宽晶格振动峰. 随着 S 掺杂浓度的增大, GaSe 晶体宽晶格振动峰强度减弱甚至消失, 主要是由于 S 掺杂产生替位杂质和间隙杂质, 降低了基频声子振动强度, 从而减弱了晶体二阶声子差模引起的晶格振动. 1.81 THz 处窄晶格振动峰强度随 S 掺杂浓度的增大先减小再增大, 主要是由于 S 掺杂降低了 GaSe 的局部结构缺陷, 减弱了窄晶格振动峰强度, 而过量的 S 掺杂生成  $\beta$  型 GaS 晶体, 进而增加晶体的局部结构缺陷, 窄晶格振动峰强度随之增强. 结果表明, S 掺杂可以有效抑制 GaSe 晶体的晶格振动, 降低载流子浓度, 减小电导率, 减少在 THz 波段的功率损耗. 此研究为低损耗 THz 器件的设计和制作提供重要的数据支撑和理论依据.

感谢俄罗斯托木斯克国立大学西伯利亚物理技术研究所 Yury Adreev 教授的讨论.

## 参考文献

- [1] Du H, Chen Q, Liu T, He Y, Jin Y R 2022 *Mater. Rep.* **36** 24 (in Chinese) [杜辉, 陈巧, 刘婷, 贺毅, 金应荣 2022 材料导报 **36** 24]
- [2] Liao Y L, Shan Y X, Wu L M, Xiang Y J, Dai XY 2020 *Adv. Opt. Mater.* **8** 1901862
- [3] Sotodeian M, Marandi M 2021 *Sol. Energy* **221** 418
- [4] Kim S J, Kang B J, Puc U, Kim W T, Jazbinsek M, Rotermund F, Kwon O P 2021 *Adv. Opt. Mater.* **9** 2101019
- [5] Niranjani M K 2021 *Phys. Rev. B* **103** 195437
- [6] Guo J, Xie J J, Li D J, Yang G L, Chen F, Wang C R, Zhang L M, Andreev Y M, Kokh K A, Lanski G V, Svetlichnyi V A 2015 *Light-Sci. Appl.* **4** e362
- [7] Sheng W, Tang F, Zhang Z L, Chen Y P, Peng X Y, Sheng Z M 2021 *Opt. Express* **29** 8676
- [8] Song Q Y, Yuan X M, Lin Q G, Zhong H Z, Zeng X K, Cai Y, Lu X W, Zheng M J, Cao W H, Xu S X 2021 *Opt. Express* **29** 43379
- [9] Sato Y, Nakajima M, Tang C, Watanabe K, Tanabe T, Oyama Y 2020 *Opt. Express* **28** 20888
- [10] Sorifi S, Moun M, Kaushik S, Singh R 2020 *ACS Appl. Electron. Mater.* **2** 670
- [11] Zhao Y F, Fuh H R, Coileain C O, et al. 2020 *Adv. Mater. Technol-US* **5** 1901085
- [12] Chen J H, He X J, Sa B S, Zhou J, Xu C, Wen C L, Sun Z M 2019 *Nanoscale* **11** 6431
- [13] Liu J, Li J W, Gu L X, Wu H, et al. 2022 *Appl. Surf. Sci.* **586** 152774
- [14] Ku S A, Chu W C, Luo C W, et al. 2012 *Opt. Express* **20** 5029
- [15] Bejani M, Pulci O, Barvestani J, Vala A S, Bechstedt F, Cannuccia E 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 124003
- [16] Huang C B, Mao M S, Wu H X, Wang Z Y, Ni Y B 2017 *J. Cryst. Growth* **483** 318
- [17] Rak Z, Mahanti S D, Mandal K C, Fernelius N C 2010 *Phys. Rev. B* **82** 155203
- [18] Huang C B, Ni Y B, Wu H X, Wang Z Y, Xiao R C, Qi M 2015 *J. Inorg. Mater.* **30** 887
- [19] Molloy J F, Naftaly M, Andreev Y, Kokh K, Lanski G, Svetlichnyi V 2014 *Opt. Mater. Express* **4** 2451
- [20] Kokh K A, Molloy J F, Naftaly M, et al. 2015 *Mater. Chem. Phys.* **154** 152
- [21] Huang J G, Huang Z M, Tong J C, Ouyang C, Chu J H, Andreev Y, Kokh K, Lanski G, Shaiduko A 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 081104
- [22] Li G F, Huang R J, Huang J G, Zhang W J, Cui H Y, Xia N H, Huang Z M, Chu J H, Ma H Z 2021 *Appl. Phys. Express* **14** 072004
- [23] Molloy J F, Naftaly M, Andreev Y M, Lanski G V, Lapin I N, Potekae A I, Kokh K A, Shabalina A V, Shaiduko A V, Svetlichnyi V A 2014 *Crystengcomm* **16** 1995
- [24] Liu Q C, Zhang Q, Li G L, He X Y, Deng H, Shang L P 2021 *Acta Opt. Sin.* **41** 238 (in Chinese) [刘泉澄, 张祺, 李桂琳, 何向阳, 邓琥, 尚丽平 2021 光学学报 **41** 238]
- [25] Yu B L, Zeng F, Kartazayev V, Alfano R R 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 182104
- [26] Palik E D 1998 *Handbook of Optical Constants of Solids* (Vol. 3) (San Diego: Academic Press) pp473–477
- [27] Huang K, Han R Q 1988 *The Physics of Solids* (Beijing: Higher Education Press) p440 (in Chinese) [黄昆, 韩汝琦 1988 固体物理学 (北京: 高等教育出版社) 第440页]
- [28] Naftaly M, Molloy J F, Andreev Y M, Kokh K A, Lanski G V, Svetlichnyi V A 2015 *Opt. Express* **23** 32820
- [29] Manfredotti C, Mancini A M, Rizzo A, Murri R, Vasaneli L 1978 *Phys. Status Solidi A* **48** 293
- [30] Ma T H, Li Z Q, Zhang H C, Zhu C Q, Lei Z T, Yang C H 2021 *Mater. Today Commun.* **27** 102212
- [31] Yoshida J, Nakashima S, Mitsuishi A 1973 *Phys. Stat. Sol.* **59** 655
- [32] Kuroda N, Ueno O, Nishina Y 1987 *Phys. Rev. B Condens. Matter.* **35** 3860
- [33] Zhang D W, Lv Z H, Sun L, Shao Z Z, Yuan J M 2008 *33rd International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves* Pasadena, CA September 15–19, 2008 p267
- [34] Molas M R, Tyurnina A V, Zolyomi V, Ott A K, Terry D J, Hamer M J, Yelgel C, Babinski A, Nasibulin A G, Ferrari A C, Falko V I, Gorbachev R 2021 *Faraday Discuss.* **227** 163
- [35] Niranjani M K 2021 *Physical Review B* **103** 195437
- [36] Willis K J, Hagness S C, Knezevic I 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 122113
- [37] Jensen S A 2014 *Ph. D. Dissertation* (Van der Waals-Zeeman Institute) pp32–37
- [38] Das A C, Bhattacharya S, Jewariya M, Prabhu S S, Mandal K C, Ozaki T, Datta P K 2017 *IEEE J. Sel. Top. Quant.* **23** 8400707
- [39] Jin Z M, Peng Y, Fang Y Q, et al. 2022 *Light-SCI Appl.* **11** 209
- [40] Brudnyi V N, Kosobutsky A V, Sarkisov S Y 2010 *Semiconductors* **44** 1158
- [41] Atuchin V V, Bereznaya S A, Beisel N F, et al. 2014 *Mater. Chem. Phys.* **146** 12
- [42] Stefancu A, Lee S, Zhu L, Liu M, Lucacel R C, Cortes E, Leopold N 2021 *Nano Lett.* **21** 6592
- [43] Liu E K, Zhu B S, Luo J S 2017 *The Physics of Semiconductors* (Beijing: Publishing House of Electronics Industry) p93 (in Chinese) [刘恩科, 朱秉升, 罗晋生 2017 半导体物理学 (北京: 电子工业出版社) 第93页]

# Conductivity in sulfur doped gallium selenide crystals measured by terahertz time-domain spectroscopy<sup>\*</sup>

Li Gao-Fang<sup>1)</sup> Yin Wen<sup>1)</sup> Huang Jing-Guo<sup>2)</sup> Cui Hao-Yang<sup>1)</sup>  
Ye Han-Jing<sup>1)</sup> Gao Yan-Qing<sup>2)</sup> Huang Zhi-Ming<sup>2)†</sup> Chu Jun-Hao<sup>2)</sup>

1) (*School of Electronic & Information Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China*)

2) (*State Key Laboratory of Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Shanghai 200083, China*)

( Received 30 July 2022; revised manuscript received 3 December 2022 )

## Abstract

In this work, the conductivity of intrinsic GaSe, S doped 2.5 mass% GaSe (GaSe: S(2.5%)), and S doped 7 mass% GaSe (GaSe: S(7%)) crystals, in a frequency range of 0.3–2.5 THz, is measured by transmission terahertz time-domain spectroscopy, and fitted with Drude-Smith-Lorentz model which is introduced by lattice vibration effect. It is found that the real part of conductivity decreases with the augment of S doping, which is caused by the gradual shift of the Fermi energy level of GaSe crystals to the charge neutrality level due to the generation of substitution impurities and gap impurities by S doping, resulting in the reduction of carrier concentration. The intrinsic GaSe and GaSe: S(2.5%) have a clear lattice vibration peak at about 0.56 THz, while GaSe: S(7%) has no lattice vibration peak near 0.56 THz, which is mainly due to the S doping increasing the structural hardness of the crystal and reducing the interlayer rigidity vibration of the crystal. All three samples have the obvious narrow lattice vibration peaks at about 1.81 THz, and the intensities that first decrease and then increase with the augment of S doping, which is mainly due to the fact that a small amount of S doping can reduce the local structural defects of GaSe and weaken the intensity of the narrow lattice vibration peak, while excessive S doping can generate the  $\beta$ -type GaS crystal, increase the local structural defects of the crystals and the intensity of the narrow lattice vibration peak. With the increase of S doping, the intensity of the broad lattice vibration peak of GaSe crystal weakens or even disappears at about 1.07 THz and 2.28 THz, mainly due to the S doping resulting in the substitution of S for impurities and GaS gap impurities, which reduces the fundamental frequency phonon vibration intensity, thereby weakening the lattice vibration caused by the second-order phonon difference mode of the crystal. The results show that the appropriate concentration of S doping can effectively suppress the lattice vibration of GaSe crystal and reduce the conductivity and power loss in the THz band. This study provides important data support and theoretical basis for the design and fabrication of low loss THz devices.

**Keywords:** terahertz time-domain spectroscopy, sulfur doped gallium selenide crystal, conductivity, Drude-Smith-Lorentz model

**PACS:** 78.20.–e, 78.20.Ci, 78.40.Fy, 63.20.–e

**DOI:** 10.7498/aps.72.20221548

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 62205194, 52177185) and Shanghai Natural Science Foundation of China (Grant No. 17ZR1411500).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [zmhuang@mail.sitp.ac.cn](mailto:zmhuang@mail.sitp.ac.cn)



## 太赫兹时域光谱技术研究S掺杂GaSe晶体的电导率特性

李高芳 殷文 黄敬国 崔昊杨 叶烱静 高艳卿 黄志明 褚君浩

## Conductivity in sulfur doped gallium selenide crystals measured by terahertz time-domain spectroscopy

Li Gao-Fang Yin Wen Huang Jing-Guo Cui Hao-Yang Ye Han-Jing Gao Yan-Qing Huang Zhi-Ming  
Chu Jun-Hao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 047801 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20221548

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221548>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

Ho<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>单晶自旋重取向的掺杂效应与磁控效应的太赫兹光谱

Terahertz spectroscopy study of doping and magnetic field induced effects on spin reorientation in Ho<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> single crystals

物理学报. 2020, 69(20): 207802 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201518>

太赫兹时域光谱中脉冲太赫兹波全息探测

Holographic detection of pulsed terahertz waves in terahertz time-domain spectroscopy

物理学报. 2022, 71(18): 188704 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220983>

太赫兹雷达散射截面的仿真与时域光谱测量

Simulations and time-domain spectroscopy measurements for terahertz radar-cross section

物理学报. 2019, 68(16): 168701 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190552>

高通量制备的Sm<sub>x</sub>Pr<sub>1-x</sub>FeO<sub>3</sub>晶体中反铁磁自旋模式和晶体场跃迁的太赫兹光谱

Terahertz spectroscopic characterization of spin mode and crystal-field transition in high-throughput grown crystals

物理学报. 2020, 69(20): 209501 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200732>

Sm<sup>3+</sup>, Sr<sup>2+</sup>共掺杂对CeO<sub>2</sub>基电解质性能影响的密度泛函理论+U计算

DFT+U calculation of Sm<sup>3+</sup> and Sr<sup>2+</sup> co-doping effect on performance of CeO<sub>2</sub>-based electrolyte

物理学报. 2018, 67(8): 088202 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172748>

用于超导太赫兹探测器的低温标准黑体辐射源

Cryogenic blackbody calibration source for superconducting terahertz detectors

物理学报. 2022, 71(16): 168702 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220103>