

05.3;06.3;07;12

## ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ $p$ -ZnGeP<sub>2</sub>, ПОЛУЧЕННЫХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ

© В.Ю.Рудь, Ю.В.Рудь

Монокристаллы ZnGeP<sub>2</sub> с решеткой халькопирита позволяют обеспечить эффективную генерацию второй гармоники СО<sub>2</sub>-лазера и плавную перестройку частоты мощных инфракрасных лазеров [1,2]. Большое значение тензора нелинейной восприимчивости и удачный диапазон оптической прозрачности определяют перспективы широкого применения дифосфида цинка и германия в нелинейно-оптических устройствах. Главным препятствием к реализации потенциала ZnGeP<sub>2</sub> являются высокие оптические потери в области прозрачности, которые оказались весьма чувствительными к технологическим параметрам процессов выращивания [1]. Тот факт, что данное соединение включает три сорта атомов, два из которых склонны к выходу из кристалла в результате диссоциации, является безусловной причиной высокой концентрации собственных дефектов решетки различной природы. С целью снижения концентрации таких дефектов идет активный поиск технологий, которые позволят свести к минимуму их содержание. Одной из существенных составляющих ансамбля дефектов решетки ZnGeP<sub>2</sub> могут быть антиструктурные дефекты типа Zn<sub>Ge</sub> и Ge<sub>Zn</sub>, которые вызваны эффектом позиционного разупорядочения в катионной подрешетке ZnGeP<sub>2</sub>. Этот эффект максимален, если наступает фазовый переход халькопирит → сфалерит. Существование такого перехода в ZnGeP<sub>2</sub> отмечается в некоторых работах [3], и поэтому естественным является высказанная в [1] идея о возможном понижении концентрации этого типа дефектов решетки путем проведения кристаллизации при температурах, которые расположены ниже температуры фазового перехода халькопирит → сфалерит. Широко используемые методы кристаллизации ZnGeP<sub>2</sub> из расплавов стехиометрического состава ведут к образованию вещества вблизи температуры кристаллизации  $T_{кр}$  соединения, которая оказывается существенно выше температуры фазового перехода халькопирит → сфалерит. По этой причине концентрация антиструктурных дефектов вещества может существенно зависеть от скорости охлаждения продукта кристаллизации в диапазоне от  $T_{кр}$  до температуры фазового перехода.

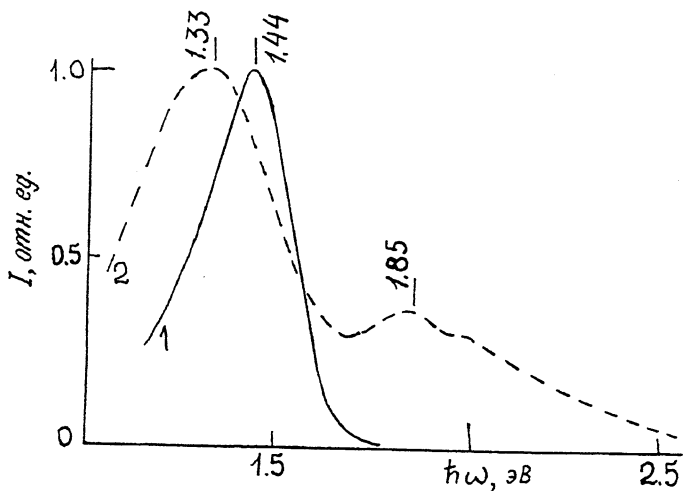


Рис. 1. Спектральные зависимости фотолюминесценции монокристаллов  $p$ -ZnGeP<sub>2</sub>, полученных методами низкотемпературной (кривая 1) и высокотемпературной (2) направленной кристаллизации ( $T = 77$  К,  $\lambda_B = 441$  нм).

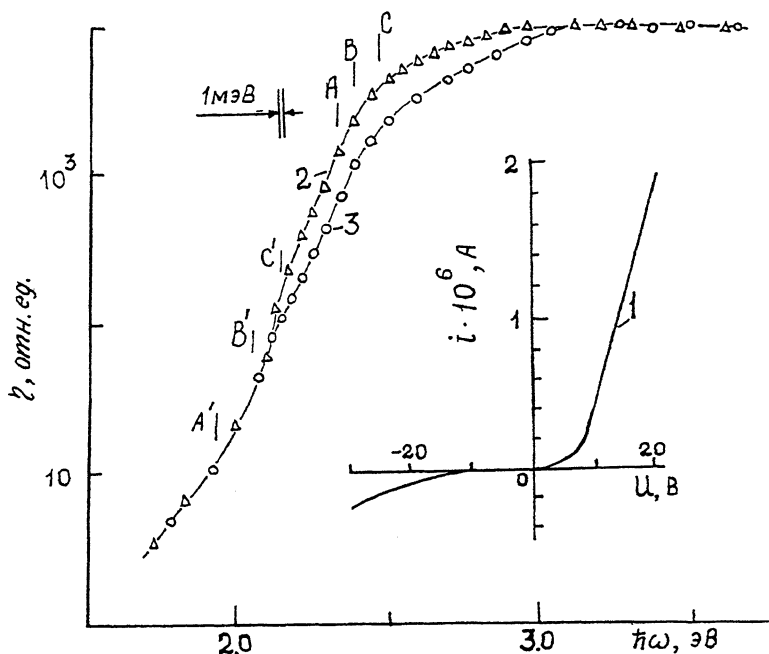
В данной работе представлены результаты исследований некоторых физических свойств кристаллов, полученных по разработанному нами методу низкотемпературной кристаллизации ZnGeP<sub>2</sub> из нестехиометрических расплавов в условиях градиента температуры, когда кристаллизация тройного соединения происходила в области 600–750 °С, что существенно ниже температуры фазового перехода первого рода халькопирит → сфалерит ZnGeP<sub>2</sub> [3].

Разработанный метод позволяет получать кристаллы ZnGeP<sub>2</sub> в виде пластинок с наиболее развитой плоскостью (112) или слитков, копирующих форму тигля из кварца. Пластинки с толщинами 200–400 мкм окрашены в красно-оранжевый цвет и не имеют включений. Как показали данные рентгеновских исследований, параметры кристаллической решетки халькопирита, полученного методом низкотемпературной кристаллизации вещества, совпадают с приводимыми в литературе [3]. Разработанный метод, как и метод высокотемпературной кристаллизации из близких к стехиометрии ZnGeP<sub>2</sub> расплавов, позволил получить образцы только  $p$ -типа проводимости с удельным сопротивлением  $\rho \approx 10^5 - 10^7$  Ом · см при  $T = 300$  К для разных процессов.

На рис. 1 сопоставлены типичные спектральные зависимости интенсивности стационарной фотолюминесценции (ФЛ) монокристаллов  $p$ -ZnGeP<sub>2</sub>, полученных низкотемпературной (кривая 1) и высокотемпературной (кривая 2) кристаллизацией. Возбуждение ФЛ осуществлялось He-Cd ла-

зером с длиной волны  $\lambda_B = 441$  нм, что обеспечивает однофотонные переходы электронов из валентной зоны в прямой минимум зоны проводимости  $\Gamma_{6c} - \Gamma_{7v}$  (А-переход) [3,4]. Как и в случае кристаллов, выращенных в высокотемпературном процессе (кривая 2), для вещества из низкотемпературного процесса (кривая 1) излучательная рекомбинация при  $T = 77$  К доминирует в примесной области спектра и имеет вид широкого максимума. Полная ширина полосы ФЛ на ее полувысоте в кристаллах из низкотемпературного процесса оказывается существенно ниже ( $\delta_{1/2} = 310$  мэВ), чем для образцов из высокотемпературного процесса, что может свидетельствовать о снижении концентрации дефектов решетки при понижении температуры образования  $ZnGeP_2$ . Это понижение может происходить за счет как уменьшения концентрации антиструктурных дефектов ( $Zn_{Ge}$  и  $Ge_{Zn}$ ), так и сужения области гомогенности, наступающего вследствие снижения температуры кристаллизации  $ZnGeP_2$ . Для высокотемпературных процессов является характерным смещение максимума ФЛ в диапазоне 1.2–1.5 эВ как для кристаллов из разных процессов выращивания, так и в пределах слитка из одного и того же процесса [5–7]. В случае же кристаллов, выращиваемых при низких температурах, характерна высокая воспроизводимость энергетического положения максимума полосы  $\hbar\omega_m$  и  $\delta_{1/2}$ . Здесь уместно также отметить, что интенсивность длинноволновой ФЛ в выращенных ниже  $T_{кр}$  кристаллах оказалась приблизительно на порядок величины слабее, чем характерный уровень интенсивности ФЛ для полученного при  $T_{кр}$  вещества. Все это свидетельствует о том, что длинноволновая ФЛ связана с энергетическим спектром ансамбля дефектов решетки и поэтому оказывается весьма чувствительной к технологическим условиям роста (рис. 1).

На основе полученных при  $T < T_{кр}$  образцов  $p$ - $ZnGeP_2$  аналогично [8] создавались также поверхностно-барьерные структуры In/ $p$ - $ZnGeP_2$ . Они обладали ярко выраженными выпрямлением (рис. 2, кривая 1) и фотовольтаическим эффектом ( $S_0 = 10^3$  В/Вт при  $T = 300$  К). Максимум фоточувствительности таких структур обычно реализуется в глубине полосы фундаментального поглощения  $ZnGeP_2$  (рис. 2, кривые 2 и 3). Знак фотовольтаического эффекта не зависит от места попадания светового зонда на полученные структуры и, следовательно, определяется только поверхностным барьером металл/полупроводник. Как видно из рис. 2, в окрестности прямых переходов в  $ZnGeP_2$  [3,4] в спектрах относительной квантовой эффективности  $\eta$  имеется излом, а с дальнейшим понижением энергии падающих фотонов фототок падает. Если сравнивать спектры фоточувствительности структур на “низкотемпературных” кристаллах



**Рис. 2.** Стационарная вольт-амперная характеристика (кривая 1) и спектральные зависимости относительной квантовой эффективности (2, 3) поверхностно-барьерных структур  $\text{In}/p\text{-ZnGeP}_2$ . ( $T = 300 \text{ K}$ ; освещение неполяризованного излучением со стороны барьерного контакта; пропускное направление отвечает минусу напряжения внешнего смещения на барьерном контакте; состав питающей фазы: 1, 2 — на основе висмута, 3 — на основе таллия; стрелками у кривых обозначены энергии соответствующих межзонных переходов для  $\text{ZnGeP}_2$  согласно [3,4]).

(рис. 2, кривые 2 и 3) с результатами для структур на “высокотемпературных” кристаллах [8], следует, в первую очередь, отметить снижение фотоответа и отсутствие максимума  $\eta$  на длинноволновом краю ( $\hbar\omega < 2 \text{ эВ}$ ), что также свидетельствует, как и данные по ФЛ, о снижении концентрации дефектов решетки в  $\text{ZnGeP}_2$  в результате уменьшения температуры кристаллизации.

Следовательно, приведенные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что применение низкотемпературной кристаллизации обеспечивает снижение концентрации дефектов решетки в монокристаллах дифосфида цинка и германия и открывает новые перспективы увеличения эффективности преобразователей излучения на его основе.

Работа частично поддержана Wright-Patterson AFB USA.

## Список литературы

- [1] Рудь Ю.В. // ФТП. 1994. Т. 28. С. 1105.
- [2] Budni P.A., Schunemann P.G., Knights M.G., Pollak T.M., Chicklis I.P. OSA. Proc. Adv. Sol. St. Lasers. 1992. V. 13. P. 380.
- [3] Shay J.L. @ J.H. Wernick Ternary Chalcopyrite Semiconductors. Pergamon Press. New York. 1976.
- [4] Бабонас Г., Гейнрих А., Кордс В., Монеке И., Шилейка А. // Литов. физ. сб. 1990. Т. 20. С. 619.
- [5] Рудь Ю.В., Мальцева И.А. // ФТТ. 1977. Т. 19. С. 870.
- [6] Averkieva, Grugoreva V.S., Maltseva I.A., Prochukhan V.D., Rud Yu.V. // Phys. Status Solid (a). 1977. V. 39. P. 453.
- [7] McGrae J.E., Jr., Gregg M.R., Hengehold R.L., Yeo Y.K., Ostdiek P.H., Ohmer M.C., Schunemann P.G., Pollak T.M. // J. Appl. Phys. Lett. 1994. V. 64. P. 3142.
- [8] Григорьева В.С., Лебедев А.А., Овезов К., Прочухан В.Д., Рудь Ю.В., Яковенко А.А. // ФТП. 1975. V. 9. P. 1605.

Физико-технический институт  
им. А.Ф. Иоффе РАН  
С. -Петербург

Поступило в Редакцию  
19 июля 1995 г.