

На правах рукописи

Верозубова Галина Александровна

**ДИФОСФИД ЦИНКА-ГЕРМАНИЯ: СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И
ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ СТРУКТУРЫ**

Специальность 01.04.10 – физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Томск – 2005

Работа выполнена в Институте Мониторинга Климатических и Экологических Систем Сибирского Отделения Российской Академии Наук (ИМКЭС СО РАН), г. Томск

Научный руководитель:

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Александр Иванович Грибенюков

Научный консультант:

доктор физико-математических наук, профессор Людмила Германовна Лаврентьева

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор Евгений Петрович Найден,
кандидат технических наук Николай Николаевич Бакин

Ведущая организация: Филиал института минералогии и петрографии СО РАН, г. Новосибирск

Защита состоится «16» ноября 2005 г. в 16 час. на заседании диссертационного совета Д212.269.02 при Томском политехническом университете, по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

реферат разослан «12» октября 2005г.

Ученый секретарь Диссертационного совета

доктор физико-математических наук, профессор

Коровкин М.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Прогресс в ряде областей новой техники, в том числе и в нелинейной оптике, во многом определяется успехами в получении высококачественных полупроводниковых материалов сложного состава. ZnGeP_2 , полупроводниковое соединение со структурой халькопирита, характеризуется потенциально широкой областью прозрачности (0,65-12 мкм), высоким значением электрической восприимчивости второго порядка ($d_{36} = 75 \cdot 10^{-12}$ м/В), достаточным для фазового согласования двулучепреломлением, малой температурной зависимостью показателей преломления, и относительно высокой удельной теплопроводностью. Все эти свойства делают материал очень перспективным для параметрического преобразования частоты лазерного излучения в области 0,8 -11 мкм. Высокая теплопроводность материала и слабая температурная зависимость показателей преломления позволяют использовать оптические пучки высокой мощности. Наиболее сильно преимущества кристаллов ZnGeP_2 раскрываются при создании когерентных источников оптического излучения, перестраиваемых по частоте в широком диапазоне длин волн – 2,5 - 11 мкм, так называемых параметрических генераторов света (ПГС), при использовании излучения накачки с длиной волны 2,06 мкм. Такие источники являются важной составной частью оптических приборов и систем с новыми, нетрадиционными функциями, имеющими большое прикладное значение для дистанционной спектроскопии высокого разрешения [1]. Таким образом, **актуальность** выбранной темы диссертационного исследования обуславливается практической потребностью в монокристаллах ZnGeP_2 высокого оптического качества для решения задач спектроскопии. **Целью** настоящей работы является создание технологических и методических основ стабильного, воспроизводимого получения монокристаллов ZnGeP_2 без трещин и двойников, с оптическим качеством, пригодным для нелинейно-оптических приложений. Для достижения поставленной цели в работе решаются следующие задачи:

- исследование физико-химических процессов, происходящих при двухтемпературном синтезе ZnGeP_2 ;

- определение отношения удельной теплопроводности жидкого ZnGeP_2 к удельной теплопроводности твердого ZnGeP_2 при температуре плавления и моделирование границы раздела фаз при выращивании ZnGeP_2 из расплава в зависимости от температурного профиля ростовой установки;
- определение оптимальных кристаллографических направлений при выращивании ZnGeP_2 на затравку;
- изучение реальной структуры выращенных монокристаллов ZnGeP_2 , выращенных из расплавов разного состава, а также прошедших постростовые обработки.

Указанные задачи решались в рамках выполнения следующих программ:

Программы СО РАН №28.2 (2004-2006), №5.2.2. (2001-2003), № 11.9 (2003) № 01.20.0001884 (1998-2001), Правительственные программы «Создание элементной базы для нового поколения высокоточных систем вооружения (шифр «Струна», 2000-2003)» и «Разработка технологии создания монокристаллических элементов интегрированного резонатора ПГС для твердотельных лазеров ПЛД» (шифр «Карат-Полус», 2002-2003)».

Научная новизна работы

1. Впервые экспериментально исследованы физико-химические превращения, протекающие при двухтемпературном методе синтеза ZnGeP_2 . Установлено, что синтез тройного соединения происходит после завершения реакции элементарного фосфора с металлическими компонентами. Показано, что в отличие от однотемпературного метода синтеза образование ZnGeP_2 происходит не только через ZnP_2 и Ge, но и через Zn_3P_2 и GeP.
2. Впервые экспериментально определена величина отношения удельной теплопроводности жидкого ZnGeP_2 к удельной теплопроводности твердого ZnGeP_2 . При температуре плавления ZnGeP_2 (1027°C) величина этого отношения составляет $2,3 \pm 0,3$.
3. Получены новые данные о формировании ростовых микродефектов в кристаллах ZnGeP_2 в связи с условиями их выращивания и составом расплава. Обнаружено, что полосы роста и включения вторых фаз, которые формируют линейные структуры вдоль оси роста, являются основными микронеоднородностями монокристаллов

ZnGeP_2 . Установлено, что природа полос роста связана с колебаниями температуры, обусловленными работой системы терморегулирования ростовой установки. Впервые показано, что формирование линейных структур включений связано с вогнутостью фронта кристаллизации при выращивании ZnGeP_2 из расплава. Состав включений соответствует смеси из Zn_3P_2 , ZnGeP_2 и Ge.

4. Впервые проведены систематические исследования по влиянию выявленных микронеоднородностей на оптическую прозрачность материала. Показано, что ростовая полосчатость вызывает локальные немонотонные изменения оптической прозрачности вдоль оси роста. Показано, что в окне максимальной прозрачности (3-8 мкм) линейные структуры включений являются основным фактором, определяющим уровень оптических потерь.

5. Впервые проведены исследования образцов ZnGeP_2 методом просвечивающей электронной микроскопии. Обнаружено, что кристаллы ZnGeP_2 , выращенные из номинально стехиометрических расплавов, содержат включения второй фазы нанометровых размеров с составом, соответствующим фосфиду германия.

6. Получены новые экспериментальные данные о спектрах оптического поглощения монокристаллов ZnGeP_2 в состоянии сразу после роста, после термического отжига и после облучения электронами с энергией 4 МэВ. Выяснено, что оптическое поглощение в области длин волн 0,65-0,9 мкм обусловлено точечными дефектами вакансионной природы.

Практическая ценность работы

1. Разработана более безопасная и более производительная, по сравнению с ранее известными методами, методика модифицированного двухтемпературного синтеза ZnGeP_2 , позволяющая получать более 500 грамм за один процесс. На основе этой методики были разработаны методики двухтемпературного синтеза других тройных соединений из группы $\text{A}^2\text{B}^4\text{C}^5_2$: CdGeP_2 и CdGeAs_2 .

2. Разработан комплекс технологических приемов выращивания высококачественных монокристаллов ZnGeP_2 вертикальным методом Бриджмена с коэффициентами оптического поглощения 0,1- 0,05 см^{-1} в окне максимальной прозрачности (3-8 мкм) и 0,3-0,5 см^{-1} на длине волны 2,06 мкм. Одним из элементов этого комплекса является применение затравок с ориентацией {100}, позволяющих

получать кристаллы без двойников и трещин. При использовании разработанных приемов выход монокристаллов составляет около 80 процентов от числа ростовых экспериментов.

3. Определены режимы послеростового термического отжига монокристаллов ZnGeP_2 , уменьшающие исходный уровень примесного оптического поглощения в 2 – 3 раза и позволяющие снизить коэффициент поглощения на длине волны 2,06 мкм до $0,08 - 0,25 \text{ см}^{-1}$.

4. Определены режимы оптимальной радиационной обработки кристаллов ZnGeP_2 (облучение электронами с энергией 4 МэВ), уменьшающие оптическое поглощение на длине волны 2,06 мкм до $0,02 \text{ см}^{-1}$, что позволяет использовать кристаллы ZnGeP_2 для создания мощных и высокоэффективных ПГС с длиной волны накачки 2,06 мкм.

Внедрение (использование) результатов работы

Результаты данной работы, в частности методика двухтемпературного синтеза ZnGeP_2 (а также CdGeP_2 и CdGeAs_2), методика выращивания монокристаллов ZnGeP_2 из расплава, технологические режимы термического отжига и облучения ZnGeP_2 электронами внедрены (используются) в ИМКЭС СО РАН.

Нелинейно-оптические элементы, изготовленные из монокристаллов ZnGeP_2 , выращенных по разработанным методам и режимам, используются Российскими (Институтом Общей физики РАН, г. Москва, Всероссийским научно-исследовательским институтом экспериментальной физики, г. Саров, НИИ «Полюс», г. Москва, Военно-воздушной инженерной академией им. В.Е. Жуковского, г. Москва) и зарубежными научно-исследовательскими учреждениями (Harbin Institute of Technology, Китай, EKSPLA UAB, Литва, MolTech GmbH, Германия). За рубеж поставляется также монокристаллический и поликристаллический ZnGeP_2 (Великобритания, США, Франция, Сингапур).

На защиту выносятся следующие положения

1. При двухтемпературном методе синтеза ZnGeP_2 его образование происходит в два этапа: на первом этапе образуются бинарные фосфиды цинка и германия, на

втором этапе происходит образование ZnGeP_2 . Основными химическими соединениями и элементами, через которые происходит образование ZnGeP_2 , являются ZnP_2 , Zn_3P_2 , GeP и Ge .

2. Повышение давления фосфора до 10-11 атм и уменьшение температуры горячей зоны (зоны синтеза) ниже температуры плавления тройного соединения до 1010°C при проведении реакции подавляют диффузию второго летучего компонента (Zn) в газовой фазе и позволяют реализовать условия для двухтемпературного синтеза ZnGeP_2 с отдельной загрузкой фосфора в холодную зону.

3. Отношение удельной теплопроводности жидкого ZnGeP_2 к удельной теплопроводности твердого ZnGeP_2 при температуре плавления материала составляет $K_L/K_S \cong 2,3 \pm 0,3$.

4. Основными микронеоднородностями в кристаллах ZnGeP_2 , выращенных из расплава, являются полосы роста и включения вторых фаз, которые формируют линейные структуры вдоль оси роста. Полосы роста связаны с колебаниями температуры в ростовой установке и вызывают локальные изменения оптической прозрачности. Линейные структуры включений обусловлены накоплением избыточных компонент при выращивании ZnGeP_2 из расплава в условиях вогнутой границы раздела фаз. Включения являются основным фактором, определяющим уровень оптических потерь в окне максимальной прозрачности (3-8 мкм).

Апробация работы

Основные результаты данной работы были доложены на следующих конференциях: International Workshop "The Control of Stoichiometry in Heterostructures: Interfacial Chemistry –Property Relations", Suhl, Germany, 20-27 August 1995, International Workshop on Nonlinear Materials, 15 April 1997, DERA Malvern, UK, The Second International Symposium "Modern Problems of Laser Physics" July 28-Aug.2, 1997, Novosibirsk, Russia, Intern. Conference on Atomic and Molecular Pulsed Lasers II, 22-26, Sept., 1997, Tomsk, Russia, Междун. Симпозиум "Контроль и реабилитация окружающей среды", 17-19 июня, Томск, Россия, 1997, The Twelfth Intern. Conference on Crystal Growth ICCG-12/ICVGE-10, 26-31 July, 1998, Jerusalem, Israel,

International Workshop on Nonlinear Materials, 21-22 September 1998, DERA Malvern, UK, International Workshop on Nonlinear Materials, 20-21 September 1999, DERA Malvern, UK, Material Research Society Fall Meeting, 29 Nov.- 3 Dec.1999, Boston, USA, 5th Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows, 24-29 September 2000, Tomsk, Russia, Второй Международный симпозиум «Контроль и реабилитация окружающей среды», 19-21 июля 2000, International Conference on Crystal Growth ICCG-13/ICVGE-11, Japan, Kyoto, 30 July – 4 August 2001, 6-th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flow, 23-28 September, 2002, Tomsk, Russia, Третий Международный симпозиум «Контроль и реабилитация окружающей среды», 10-12 июля 2002, International Quantum Electronics Conference (IQEC/Lat 2002), 22-27 June 2002, Moscow, Russia, IX Joint International Symposium “Atmospheric and Ocean Optics, Atmospheric Physics”, Tomsk, Russia, 2 – 5 July 2002, Material Research Society Fall Meeting 2002, 2-6 December 2002, Boston, MA, USA, First International Symposium on Point Defects and Nonstoichiometry (ISPN2003) Sendai, Japan, 20-23 March, 2003, Вторая Международная конференция по физике кристаллов, посвященная памяти М.П. Шаскольской, 28-31 октября 2003, Москва, Россия (МИСиС), International Conference on Crystal Growth ICCG-14/ICVGE-12, Grenoble, France, 8-13 August 2004.

Результаты, представленные в диссертационном исследовании были отражены в публикациях и докладах, удостоенных премий молодого ученого (Young Scientist Award) на международных конференциях по росту кристаллов (ICCG): ICCG-12, Израиль, ICCG-13, Япония, ICCG-14, Франция. Участие в конференции ICCG-13, Япония, было поддержано грантом РФФИ 01-02-26838.

Работа поддерживалась грантами Defense Research Evaluation Agency, Великобритания (гранты ELM1009, ELM 1165, CU008-950, CU016-0950, CU016-4533) и МНТЦ (РА ISTC #2051/EOARD#00-7041).

Публикации

Результаты исследований опубликованы в 43 научных работах, включая 2 авторских свидетельства и 12 статей в рецензируемых изданиях.

Личный вклад автора

Совместно с руководителями определение целей и задач настоящей работы. Автору принадлежат идеи основных экспериментов, представленных в данной работе. Автор проводил основные эксперименты, представленные в работе, обрабатывал и анализировал расчетные и экспериментальные данные.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, заключения, списка литературы, включающего 117 наименования и приложения, содержит 180 страниц, 48 рисунков, 18 таблиц.

Во введении кратко изложено состояние изучаемой проблемы, обоснована актуальность темы, определена цель работы. Отмечены практическая значимость и научная новизна полученных результатов, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В главе 1 дан аналитический обзор литературных данных по получению ZnGeP_2 из элементарных компонентов, выращиванию кристаллов ZnGeP_2 из расплава и его оптическим свойствам. Отмечено, что основным недостатком ранее разработанных методик синтеза ZnGeP_2 является большой процент разгерметизации ампул при проведении процессов, до 50% от числа всех экспериментов. Для выращивания ZnGeP_2 из расплава использовались беззатравочные методы выращивания, которые давали низкий выход монокристаллов (~20%). С учетом растрескивания слитков из-за анизотропии коэффициентов термического расширения выход кристаллов, годных для нелинейно-оптических приложений, составлял не более 5%. Отмечено, что сильное поглощение света в области длин волн 0,65-2,5 мкм, существующее во всех кристаллах ZnGeP_2 , выращенных из расплава, и служащее препятствием для их использования как ПГС, является следствием недостаточно разработанной технологии получения кристаллов ZnGeP_2 высокого оптического качества. В заключение главы сформулированы задачи исследований, представленных в диссертационной работе.

В главе 2 рассматриваются экспериментальные методики, использованные в работе. Для получения ZnGeP_2 из элементарных компонент использовалась двухтемпературная методика синтеза, температурно-временные режимы которой

были найдены из исследований, представленных в 3 главе. Для выращивания ZnGeP_2 из расплава применялся метод Бриджмена в вертикальном варианте. Для модификации оптических свойств монокристаллов ZnGeP_2 применялись термический отжиг и облучение электронами с энергией 4 МэВ. Для идентификации химических соединений, участвующих в синтезе ZnGeP_2 использовался рентгеновский структурнофазовый анализ. Структура и свойства выращенных монокристаллов ZnGeP_2 исследовались методами оптической микроскопии, электронной просвечивающей микроскопии и путем измерения спектров оптической прозрачности.

В главе 3 изложены основные результаты исследований физико-химических процессов, происходящих при двухтемпературном синтезе ZnGeP_2 .

В экспериментах, проводимых в данной работе фосфор, как наиболее летучий компонент, размещался в холодной зоне, цинк и германий – в горячей зоне (зоне реакции). Использовалась модифицированная методика, при которой температура холодной зоны поднимается после реакции. Оказалось, что при таком размещении компонентов требуются жесткие температурно-временные условия для успешного синтеза ZnGeP_2 . При некорректных температурно-временных режимах, в частности, при низкой температуре холодной зоны, в паровой фазе происходит встречная диффузия цинка и фосфора, что приводит к осаждению бинарных фосфидов цинка на стенки реактора. Фосфиды формируют пробку между холодной и горячей зонами, и если свободный фосфор остается в реакторе, последующее повышение температуры холодной зоны вызывает взрыв. Для того, чтобы найти температурные условия, при которых перенос пара цинка в холодную зону был бы минимальным, был проведен анализ поведения диффузионного потока цинка на разных стадиях процесса синтеза, который показал, что для подавления процесса переноса цинка в холодную зону необходимо увеличить давление фосфора (соответственно, увеличить температуру холодной зоны), понизить давление цинка (соответственно, понизить температуру горячей зоны) и сократить время нагрева реактора до температур, при которых начинается интенсивная реакция в зоне синтеза. Для выяснения интервала этих температур, а также для изучения химических превращений в горячей зоне были проведены эксперименты по получению

контрольных образцов (весом до 5 грамм) в зоне реакции. Фосфор размещался в холодной зоне и его максимальное давление, развивающееся в процессе проведения экспериментов, составляло 8,3 атм. В первой серии этих экспериментов при достижении определенной температуры горячей зоны (850, 900, 950, 1010°C) реактор извлекался из печи с закалкой в холодную воду. Во втором случае перед извлечением реактора из печи проводилась часовая выдержка при температуре прерывания (температура горячей зоны была равной 850, 900, 950, 1010 и 1050°C). Фазовый состав образцов-порошков, приготовленных из содержимого горячей зоны, изучался при помощи рентгенофазового анализа, результаты которого представлены в таблице 1.

Таблица 1. Соединения и элементы, идентифицированные рентгенофазовым анализом образцов, полученных при закалке на различных стадиях двух-температурного синтеза ZnGeP_2 .

№ образ-ца	Температу-ра °C		Соединения и элементы, присутствующие в количестве более 10-15 моль. %.	Соединения и элементы, присутствующие в количестве менее 10-15 моль. %.	Общее содержание фосфора в образце, ат. %
1	а	850	Zn, Ge	-	≈ 1
2		900	Ge, Zn_3P_2	ZnP_2 , GeP, Zn	≈ 11
3		950	Ge, GeP, Zn_3P_2	Zn, ZnP_2	≈ 21
4		1010	Ge, GeP, ZnP_2	Zn, ZnP_4 , Zn_3P_2	≈ 30
5	б	900	Ge, GeP, Zn_3P_2 , ZnP_2	ZnGeP_2	≈ 46
6		1010	ZnGeP_2	Ge, ZnP_2 , GeP, Zn_3P_2	≈ 50
7		1050	ZnGeP_2	-	≈ 50

а) без выдержки при температуре прерывания,

б) выдержка при температуре прерывания в течение 60 минут.

Представленные данные показывают, что: 1) интенсивная реакция между газообразным фосфором и металлическими компонентами начинается при температуре горячей зоны выше 900°C ; 2) синтез ZnGeP_2 проходит в два этапа, на первом этапе образуются бинарные фосфиды цинка и германия, на втором этапе происходит образование тройного соединения; 3) основными химическими соединениями и элементами, через которые происходит образование ZnGeP_2 , являются ZnP_2 , Zn_3P_2 , GeP и Ge . Исходя из результатов этих исследований в качестве температуры горячей зоны (температуры синтеза) была выбрана температура 1010°C .

Для выбора оптимальной температуры холодной зоны (и, соответственно, давления фосфора в реакторе) были проведены эксперименты, прерванные на режиме синтеза при температуре горячей зоны 1010°C . В ходе экспериментов варьировались температура холодной зоны (соответственно, и величина давления фосфора) и время выдержки реактора на режиме синтеза. Анализировалось количество фосфора, вступившего в реакцию и количество конденсата компонентов (элементарного цинка и бинарных фосфидов цинка), осевших вне зоны реакции. Из проделанных экспериментов было определено, что наименьшее количество бинарных фосфидов цинка, оседает вне зоны реакции при давлении фосфора 10-11 атм, которое следует считать наиболее оптимальным для проведения двухтемпературного синтеза ZnGeP_2 с отдельной загрузкой фосфора в холодную зону.

Полученные данные позволили предложить новую методику модифицированного двухтемпературного синтеза ZnGeP_2 , позволяющую получать более 500 грамм за один синтез-процесс. Температурно-временной режим процесса синтеза приведен на рис. 1. Частота разгерметизации при использовании этой методики не превышает 10%, что значительно меньше по сравнению с ранее разработанными методиками. Аналогичные процессы, проведенные для синтеза соединений CdGeP_2 и CdGeAs_2 , показали на возможность применения разработанного метода для синтеза широкого круга материалов с двумя легколетучими компонентами в составе.

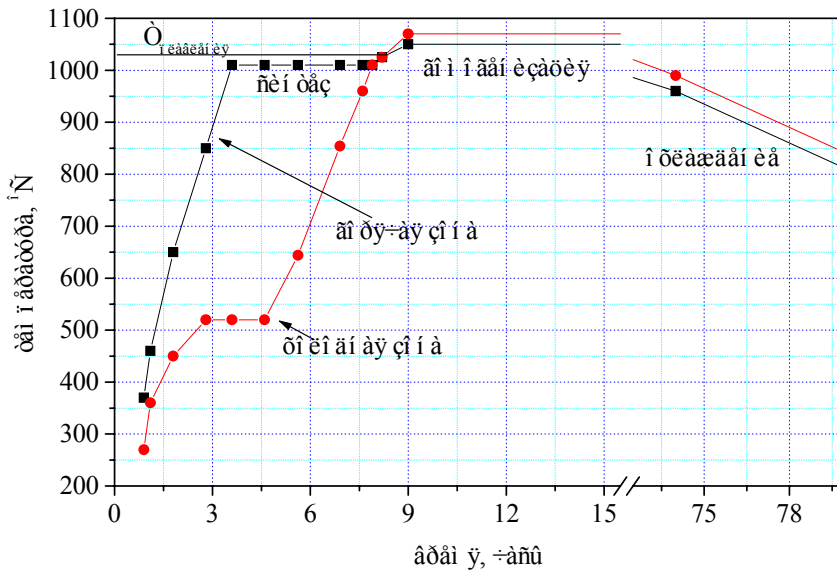


Рис. 1. Температурно-временная зависимость процесса синтеза ZnGeP_2 .

Глава 4 посвящена проблемам выращивания монокристаллов ZnGeP_2 из расплава методом Бриджмена (вертикальный вариант).

Для анализа формы фронта кристаллизации в работе определялось отношение удельной теплопроводности жидкого ZnGeP_2 к удельной теплопроводности твердого ZnGeP_2 при температуре плавления.

Эксперимент строился на основе одномерного уравнения теплового баланса на границе раздела фаз:

$$K_S G_S - K_L G_L = \rho H R, \quad (1)$$

здесь K_S и K_L - коэффициенты теплопроводностей в твердой и жидкой фазах соответственно, G_S и G_L - температурные градиенты в твердой и жидкой фазах соответственно, ρ - плотность твердой фазы, H - скрытая теплота кристаллизации, R - скорость перемещения границы раздела фаз (скорость роста).

Если скорость роста равна нулю, то уравнение (1) принимает следующий вид:

$$K_S G_S = K_L G_L \quad \text{или} \quad \frac{K_L}{K_S} = \frac{G_S}{G_L} \quad (2)$$

Из уравнений (2) следует, что для определения отношения коэффициентов теплопроводностей K_L/K_S при температуре плавления достаточно определить отношение осевых температурных градиентов G_S/G_L вблизи границы раздела фаз. Градиенты G_S и G_L определялись экспериментально из измерений температуры

вдоль оси ампулы с исследуемым веществом. Поскольку приведенные уравнения являются одномерными уравнениями, описывающими только осевой поток тепла, в эксперименте создавались такие термические условия, при которых радиальный обмен тепла на фронте кристаллизации был минимален. Помимо этого, проводилось сравнение получаемых экспериментальных данных с данными, получаемыми для эталонного вещества (германия), для которого значение отношения теплопроводностей известно и составляет $K_L/K_S=2,93$ [2]. Измеренные температурные профили $T(x)$ в твердой и жидкой фазах ($T_S(x)$ и $T_L(x)$, соответственно) аппроксимировались линейными функциями:

$$\begin{aligned} T_S(x) &= T_S - G_S x \\ &\text{и} \\ T_L(x) &= T_L - G_L x, \end{aligned} \tag{3}$$

здесь x – осевая координата печи, G_S и G_L имеют смысл градиента температуры в твердой и жидкой фазах соответственно, T_S и T_L – смысл значения температуры в реперной точке.

Для твердой или жидкой фазы ZnGeP_2 таких линейных функций было построено 6 (по числу аппроксимирующих точек и с учетом разного соотношения объемов кристалл – расплав). Для Ge было построено по 3 аппроксимирующих прямых для каждой из фаз. Во всех случаях коэффициент корреляции был близок к единице, что говорит о том, что для полученных экспериментальных зависимостей линейная функция является очень хорошим приближением. В таблице 2 приведен пример полученных зависимостей для ZnGeP_2 и Ge.

Из коэффициентов G_S и G_L были определены отношения G_S/G_L при температуре плавления. Для ZnGeP_2 это отношение оказалось равным $1,3 \pm 0,1$, для Ge – $1,7 \pm 0,1$. Полученное отношение для Ge оказалось в 1,72 раза ниже по сравнению с величиной, известной из литературных данных – 2,93. Такое расхождение, по-видимому, связано, с тем, что не удалось в достаточной мере исключить радиальный теплообмен и шунтирующее влияние кварцевого контейнера.

Таблица 2. Коэффициенты линейных зависимостей $T_L(x)$ и $T_S(x)$.

Материал	Коэффициенты регрессии				Вычисленные значения	
	T_0^S , °C	G_S , °C/см	T_0^L , °C	G_L , °C/см	$T_{\text{плавления}}$, °C	G_S / G_L
Ge	1218 ± 3	4,6 $\pm 0,05$	1101 ± 1	2,7 ± 0.02	937,8	1,7
ZnGeP ₂	2025 ± 22	16,7 $\pm 0,4$	1774 ± 21	12,5 $\pm 0,3$	1027,5	1,3

Величина 1,72 была принята как поправочный коэффициент для отношения удельных теплопроводностей ZnGeP₂. И таким образом, отношение удельной теплопроводности жидкого ZnGeP₂ к удельной теплопроводности твердого ZnGeP₂ при температуре плавления равно $K_L/K_S = 1,72 \times G_S/G_L = 2,3 \pm 0,3$. Указанная погрешность представляет собой среднее квадратичное отклонение, полученное при математической обработке экспериментальных данных (измерений температуры).

В пренебрежении тепловыделением на фронте кристаллизации, что допустимо при малых скоростях роста, из одномерной модели переноса тепла, следует, что для обеспечения плоской границы раздела при кристаллизации ZnGeP₂ из расплава необходимо, чтобы градиент в твердой фазе был в 2,3 раза выше, чем градиент в жидкой фазе.

Для нахождения радиального распределения температуры на фронте кристаллизации ZnGeP₂ в зависимости от температурного профиля, задаваемого на стенке печи, решалось двумерное стационарное уравнение теплопроводности:

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(K(z, r) \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r K(z, r) \frac{\partial T}{\partial r} \right) = 0 \quad (4)$$

здесь K – коэффициент теплопроводности, r – радиальная координата, z – осевая координата, T – температура. При расчете для твердой фазы брался коэффициент

теплопроводности, определенный при комнатной температуре, для жидкой фазы бралась та же величина, но умноженная на определенное отношение коэффициентов теплопроводности 2,3.

Графический результат расчета демонстрируется на рис.2. Как видно из рисунка, при задании на стенке печи одинаковых градиентов температуры в областях жидкой и твердой фаз изотермы вогнутые. При увеличении градиента в твердой фазе вогнутость уменьшается. Выпуклые изотермы достигаются, когда градиент в твердой фазе становится в 2,5 раза выше, чем градиент в жидкой фазе.

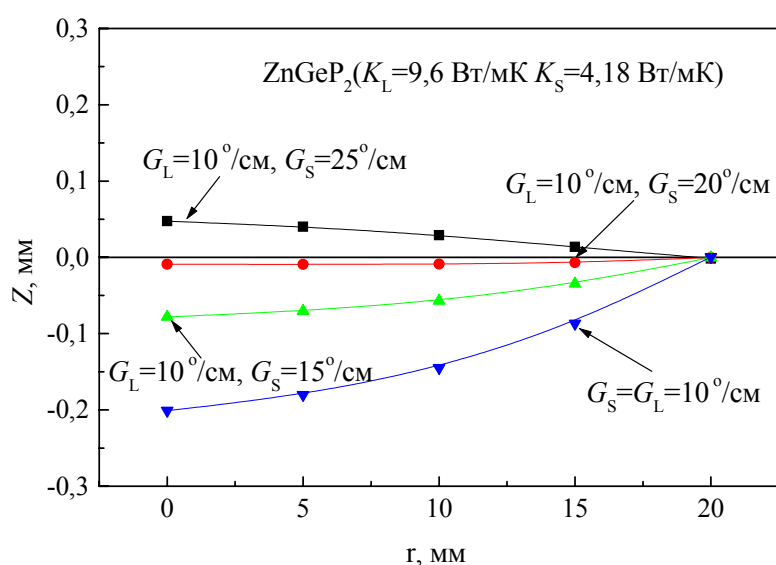


Рис. 2. Изменение формы изотермы кристаллизации ZnGeP_2 при изменении величины температурных градиентов, задаваемых на стенке печи в областях твердой (G_S) и жидкой (G_L) фаз. Z и r — цилиндрические координаты.

В реальных условиях, в частности, при достаточно высокой температуре расплава, такое соотношение вблизи границы раздела фаз обеспечить достаточно трудно, и кристаллы ZnGeP_2 выращиваются при вогнутом фронте кристаллизации, что подтверждается формой полос роста, обнаруживаемых в этом материале. Поэтому наиболее реальной возможностью обеспечить монокристалльное зарождение является использование затравок. Ростовые эксперименты с использованием затравок, ориентированных вдоль различных кристаллографических направлений, показали, что наиболее благоприятными направлениями для выращивания кристаллов ZnGeP_2 методом Бриджмена в вертикальном варианте являются направления $\langle 001 \rangle$ или $\langle 100 \rangle$ структуры халькопирита, т.е., направления, ориентированные вдоль или перпендикулярно оптической оси c . В кристаллах, выращенных вдоль других направлений, часто наблюдаются двойники и трещины, что связано с анизотропией коэффициентов термического расширения. На рис.3

представлена фотография монокристаллов ZnGeP_2 , выращенных вдоль направления $\langle 001 \rangle$. Двойники и трещины отсутствуют. Выход таких монокристаллических слитков составляет около 80% от числа всех проведенных ростовых экспериментов.



Рис. 3. Монокристаллы ZnGeP_2 , выращенные из расплава на затравки с кристаллографической ориентацией $\langle 001 \rangle$. Двойники и трещины отсутствуют.

Оптическая микроскопия на просвет выявила два типа микронеоднородностей в кристаллах ZnGeP_2 : полосы роста и включения вторых фаз, которые формируют линейные структуры вдоль оси роста.

Полосы роста были обнаружены во всех исследованных кристаллах ZnGeP_2 . Известно, что при выращивании кристаллов методом Бриджмена с размещением затравки внизу, ростовая полосчатость может быть обусловлена нестационарной гравитационной конвекцией, возникающей за счет горизонтального (радиального) градиента температуры на фронте кристаллизации [3]. Проведенные ростовые эксперименты показали независимость структуры полос роста от различных термических условий на фронте кристаллизации. Таким образом, возникновение ростовой полосчатости в исследованном случае не обусловлено нестационарной гравитационной конвекцией. Было показано, что ростовая полосчатость связана с колебаниями температуры в ростовой установке, возникающими из-за работы системы терморегулирования. Путем гармонического анализа температурно-временной зависимости, определенной из долговременных измерений температуры внутри ростовой установки, была найдена корреляционная зависимость между временными периодами полос роста и периодами температурных колебаний в ростовой установке.

Оптические измерения, проведенные на длине волны 0,63 мкм для тонких образцов ZnGeP_2 , показывают, что полосы роста вызывают локальные немонотонные изменения оптической прозрачности вдоль оси роста кристаллов.

При более значительных отклонениях состава расплава от стехиометрического в кристаллах ZnGeP_2 обнаруживаются включения вторых фаз, формирующих линейные структуры (цепочки) вдоль оси роста. Размер включений составляет 2-10 мкм. Совместное рассмотрение полос роста и цепочек преципитатов показывает, что цепочки формируются при вогнутом фронте кристаллизации в областях, где фронт имеет малую кривизну, т.е., где он практически плоский. Путем микроанализа было обнаружено, что центральная часть включений обогащена германием, а периферия включений - цинком и в меньшей степени фосфором. Согласно фазовой диаграмме такой состав включений соответствует смеси из Zn_3P_2 , ZnGeP_2 и Ge.

На рис.5 изображены спектры оптического пропускания для одного образца ZnGeP_2 , измеренные в областях с разной плотностью цепочек включений. Видно, что включения сильно влияют на оптическую прозрачность материала, в окне максимальной прозрачности (3-8 мкм) они практически полностью определяют оптические потери. Проведенные оценки показали, что ухудшение оптического пропускания происходит за счет «теневого эффекта», оптические потери за счет рассеяния составляют только одну треть от «эффекта тени».

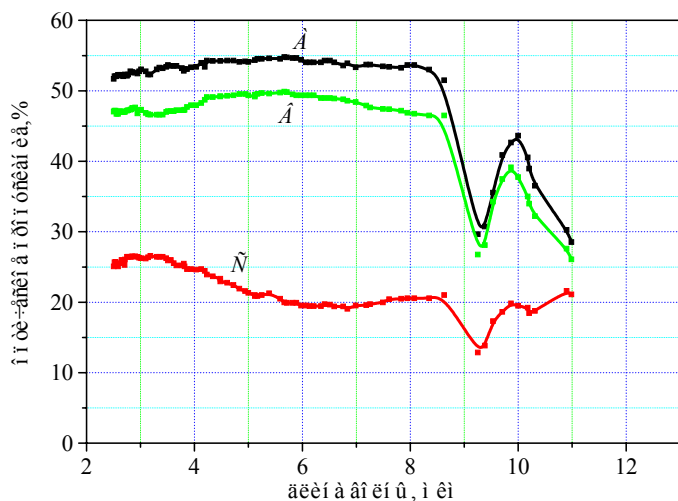


Рис. 5. Спектры оптического пропускания одного образца ZnGeP_2 , измеренные в областях с разной плотностью цепочек включений: A : $N_A=0 \text{ см}^{-2}$, $N_B=1200 \text{ см}^{-2}$, $N_C=4500 \text{ см}^{-2}$.

Просвечивающая электронная микроскопия обнаруживает также включения нанометровых размеров. В номинально стехиометрическом ZnGeP_2 были обнаружены два вида наноразмерных включений. Первые - округлой формы и с максимальными размерами 20×50 нанометров. Анализ электронограмм позволяет утверждать, что включения имеют фазовый состав, соответствующий фосфиду германия кубической модификации. Обнаруживаются также включения пластинчатой формы, ориентированные в нескольких направлениях и с размерами 500×50 нм. Анализ электронограмм показывает, что данные выделения могут иметь фазовый состав GeP_2 (кубическая модификация) или GeP (кубическая модификация).

При исследовании спектров оптического поглощения использовались образцы, свободные от включений микронного размера. На рис. 6. изображены спектры оптического поглощения ZnGeP_2 (область спектра $0,65\text{--}2,5$ мкм) в состоянии сразу после роста, после термического отжига и после облучения электронами с энергией 4 МэВ. В области длин волн $0,9\text{--}2$ мкм для образцов в состоянии «сразу после роста» и после термического отжига (кривые 1 и 2, соответственно) имеется широкое плечо поглощения, которое обычно связывают с глубокими уровнями в запрещенной зоне [4]. При термическом отжиге (кривая 2) поглощение значительно снижается, но форма кривой поглощения меняется весьма слабо, что позволяет полагать, что дефекты, обуславливающие это поглощение, не исчезают,

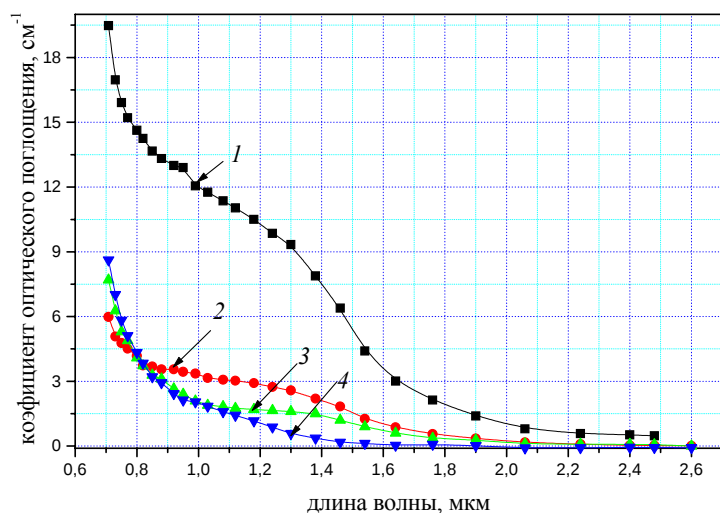


Рис. 6. Спектры оптического поглощения в ZnGeP_2 : 1 – в состоянии сразу после роста, 2- после термического отжига, 3 – после облучения (флюенс $6,0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$), 4 – после облучения (флюенс $1,0 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$).

уменьшается лишь их концентрация. Значительные изменения спектра поглощения наблюдаются при облучении образцов электронами с энергией 4 МэВ (кривые 3, 4). При увеличении дозы облучения (в единицах интегрального потока (флюенса) до $1,0 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$) происходит рост поглощения в прикраевой области и его резкое снижение в области 0,9-2 мкм, в результате чего плечо поглощения исчезает, и на длине волны 2,06 мкм поглощение снижается до $0,02 \text{ см}^{-1}$. Такое поведение спектров оптического поглощения позволяет предполагать, что в области длин волн 0,65-0,9 мкм поглощение обусловлено точечными дефектами вакансионного типа (преимущественно вакансиями наиболее летучих компонент, цинка и фосфора), поскольку в работе [5] было показано, что электронное облучение ZnGeP_2 вызывает образование вакансий.

Отожженные и затем облученные образцы ZnGeP_2 могут быть эффективно использованы для параметрической генерации света с накачкой лазерным излучением с длиной волны 2,06 мкм.

В заключении изложены основные результаты работы:

1. Проведено исследование физико-химических процессов, происходящих при двухтемпературном синтезе ZnGeP_2 с отдельной загрузкой фосфора в холодную зону. Проведены исследования химических превращений, происходящих в горячей зоне на различных стадиях двухтемпературного синтеза. Обнаружено, что синтез тройного соединения проходит в два этапа. На первом этапе образуются бинарные фосфиды цинка и германия, на втором этапе образуется ZnGeP_2 . Основными химическими соединениями и элементами, через которые происходит двухтемпературный синтез ZnGeP_2 , являются ZnP_2 , Zn_3P_2 , GeP , и Ge . Исследован процесс переноса второго летучего компонента (цинка) в газовой фазе по направлению к холодной зоне в зависимости от величины давления фосфора. Экспериментально установлено, что процесс переноса газообразного цинка по направлению к холодной зоне может быть подавлен при увеличении давления фосфора до 10-11 атм и уменьшении температуры горячей зоны до 1010°C .

Полученные данные позволили предложить технологически более безопасную и более производительную, по сравнению с ранее известными

методами, методику двухтемпературного синтеза ZnGeP_2 , позволяющую получать более 500 г материала за один процесс. Показано, что аналогичным методом можно синтезировать другие тройные соединения с двумя летучими компонентами, в частности, CdGeP_2 и CdGeAs_2

2. Определено отношение удельной теплопроводности жидкого ZnGeP_2 к удельной теплопроводности твердого ZnGeP_2 при температуре плавления. Показано, что удельная теплопроводность жидкой фазы в 2,3 раза выше, чем удельная теплопроводность твердой фазы. В пренебрежении тепловыделением на фронте кристаллизации, что допустимо при малых скоростях роста, из одномерной модели переноса тепла следует, что для реализации плоского фронта кристаллизации при выращивании ZnGeP_2 необходимо, чтобы температурный градиент в твердой фазе был в 2,3 раза выше, чем градиент в жидкой фазе. Двумерное рассмотрение переноса тепла показывает, что для реализации выпуклого фронта кристаллизации необходимо, чтобы температурный градиент в твердой фазе был в 2,5 раза выше, чем градиент в жидкой фазе.

Исследовано влияние кристаллографической ориентации затравок на образование двойников и трещин в монокристаллах ZnGeP_2 , выращенных из расплава. Установлено, что при выращивании монокристаллов ZnGeP_2 из расплава вертикальным методом Бриджмена использование затравочных кристаллов, ориентированных вдоль кристаллографических направлений $\langle 100 \rangle$ или $\langle 001 \rangle$ позволяет избежать двойникования и растрескивания кристаллов ZnGeP_2 .

На основе проведенных исследований были разработаны технологические приемы и методы, позволяющие получать монокристаллы ZnGeP_2 без трещин и двойников и с оптическим поглощением не более $0,1 - 0,05 \text{ см}^{-1}$ в окне максимальной прозрачности (3-8 мкм) и $0,3 - 0,5 \text{ см}^{-1}$ на длине волны 2,06 мкм. При использовании данных приемов выход монокристаллов составляет 80 % от числа всех ростовых экспериментов.

3. Исследована дефектная структура кристаллов ZnGeP_2 , выращенных из нестехиометрического расплава. Обнаружено, что основными микронеоднородностями являются полосы роста и включения вторых фаз, которые формируют линейные структуры вдоль оси роста. Установлено, что природа

ростовой полосчатости связана с колебаниями температуры в ростовой установке, обусловленными работой системы терморегулирования. Формирование линейных структур включений происходит при больших отклонениях состава расплава от стехиометрического и связано с вогнутостью фронта кристаллизации, что приводит к накоплению избыточных компонентов в плоских участках фронта и захвату капель нестехиометрического расплава растущим кристаллом. Показано, что оба вида микронеоднородностей влияют на оптическую прозрачность материала. Ростовая полосчатость вызывает локальные немонотонные изменения оптических свойств вдоль оси роста. Линейные структуры включений могут вызвать значительные оптические потери за счет теневого эффекта. В области (3-8) мкм линейные структуры включений являются основным фактором, определяющим уровень оптических потерь.

Проведено исследование фазового состава кристаллов ZnGeP_2 методом просвечивающей электронной микроскопии. Обнаружено, что кристаллы номинально стехиометрического состава содержат нанометровые включения фосфида германия.

4. Исследованы спектры оптического поглощения кристаллов ZnGeP_2 в состоянии сразу после роста, после термического отжига и после облучения электронами с энергией 4 МэВ. Сравнительный анализ спектров показывает, что в области спектра 0,65-0,9 мкм поглощение обусловлено дефектами вакансионного типа, предположительно, вакансиями цинка и фосфора. Природа оптически активного центра, ответственного за поглощение в области 0,9-2,5 мкм остается предметом дискуссии.

Показано, что в совокупности термический отжиг и электронное облучение позволяют понизить оптическое поглощение в ZnGeP_2 на длине волны 2,06 мкм до уровня $0,02 \text{ см}^{-1}$, что позволяет эффективно использовать монокристаллы ZnGeP_2 для параметрической генерации света с накачкой лазерным излучением с длиной волны 2,06 мкм.

Основные результаты исследований отражены в следующих публикациях:

1. G.A.Verozubova, A.I.Gribenyukov, V.V. Korotkova, M.P. Ruzaikin. "ZnGeP₂ synthesis and growth from melt", Material Science and Engineering, **B48**, pp.191-197 (1997).
2. Yu. M. Andreev, G.A Verozubova, A.I.Gribenyukov, V.V. Korotkova, "ZnGeP₂ Crystals for Infrared Laser Radiation Frequency Conversion", J. of the Korean Phys Society, **Vol.3**, No.3, pp. 356-361 (1998).
3. G.A.Verozubova, A.I.Gribenyukov, V.V.Korotkova, O.Semchinova, D.Uffmann. "Synthesis and growth of ZnGeP₂ crystals for nonlinear optical applications". J. of Crystal Growth, **v. 213**, pp.334-339 (2000).
4. G.A.Verozubova, A.I.Gribenyukov, A.W.Vere, C.J.Flynn, Yu.F.Ivanov. ZnGeP₂: Optical transparency and melt composition" Mat.Res.Soc.Symp.Proc., **vol. 607**, p.457-463 (2000).
5. А.И. Грибенюков, Г.А. Верозубова, В.В. Короткова, А.Ю. Трофимов, А.В. Вере, К.Д. Флинн, М.К. Сакер, И. Цвейбах, В. Рудерманн. Анизотропия оптического поглощения в кристаллах ZnGeP₂. Труды 2-го симпозиума «Контроль и реабилитация окружающей среды», Томск, Россия, 19-21 июля 2000 г, стр 95-98.
6. G.A.Verozubova, A.I.Gribenyukov, V.V.Korotkova, A.Yu.Trofimov, A.W.Vere, C.J.Flynn, N.T.Yunda, Yu.F.Ivanov. "Effect of high power electron irradiation on defect structure of ZnGeP₂ single crystals", Proceedings of the 5-th Conference on Modification of materials with particle beam and plasma flows, Tomsk, Russia, 24-29 September (2000) p. 323-326.
7. G.A.Verozubova, A.I. Gribenyukov, V.V. Korotkova, A.W. Vere, C.J. Flynn. "ZnGeP₂ growth: melt non-stoichiometry and defect substructure", J. of Crystal Growth, **v. 237-239**, p. 2000-2004 (2002).
8. A.I. Gribenyukov, G.A. Verozubova, A.Yu. Trofimov, N.T. Yunda. "Formation of uniform point defect distribution in ZnGeP₂ single crystals at fast e-beam irradiation", Proceedings of 6-th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flow, 23-28 September, 2002, Tomsk, Russia, , p.311- 314.
9. A.I. Gribenyukov, G.A. Verozubova, A.Yu. Trofimov, N.T. Yunda, A.W.Vere, C.J.Flynn. "Interaction of optically active native defects in ZnGeP₂ with point defects introduced by e-beam irradiation." Proceedings of 6-th International Conference on

Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flow, 23-28 September, 2002, Tomsk, Russia, p. 315- 318 (2002).

10. Г.А. Верозубова, А.И. Грибенюков, Ю. П. Миронов, Ю.Ф. Иванов. Оптическая прозрачность, состав расплава и структура дефектов в кристаллах ZnGeP_2 . Труды 3-го Симпозиума «Контроль и реабилитация окружающей среды», Томск, Россия, 2002, 42-44 стр.

11. A.I. Gribenyukov, G.A.Verozubova, A. Yu. Trofimov, A.W.Vere, C.J.Flynn. "Native point defect interaction in ZGP crystals under influence of e-beam irradiation", *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, **vol. 744**, pp. 315 – 320 (2003).

12. А.И. Грибенюков, Г.А. Верозубова, В.В. Короткова, А.Ю. Трофимов. Анизотропия оптического поглощения в кристаллах ZnGeP_2 . Известия ВУЗов, Материалы электронной техники, **№2**, 2004, 39-42 стр.

13. G.A. Verozubova, A.I. Gribenyukov. ZnGeP_2 nonlinear optical crystals: growth and properties. *Proc. of 7-th Russian-Chinese Symposium on Laser Physics and Laser Technologies*, Tomsk, Russia 20-24 December, 2004, pp. 304-307.

Список использованной литературы

1. Зуев В.Е., Кабанов М.В., Андреев Ю.М., Воеводин В.Г., Гейко П.П., Грибенюков А.И., Зуев В.В - Эффективные параметрические преобразователи частоты ИК лазеров и их применение - Известия АН СССР, серия физическая, **т.52**, №6, с.1142-1149, (1988).

2. A.S. Jordan, Estimated thermal diffusivity, Prandtl number and Grashof number of molten GaAs, InP, and GaSb. *Journal Crystal Growth* **71**(1985) pp. 551-558

3. Г. Мюллер, Выращивание из расплава. Конвекция и неоднородности: Пер. с англ.- М: Мир, 1991. – 143 с.

4. Ж. Панков. Оптические процессы в полупроводниках-М., «Мир»,1973, 265 с

5. V.N. Brudnyi, V.A. Novikov, A.D. Pogrebnyak, Yu.P. Surov. Positron annihilation in electron –irradiated $p\text{-ZnGeP}_2$ compound. *Phys. Stat. Sol. (a)*, **83** K35-K38 (1984).