### УДК 681.52

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ZnGeP<sub>2</sub>, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ БРИДЖМЕНА

Г.А. Верозубова, М.М. Филиппов, А.И. Грибенюков, А.Ю. Трофимов, А.О. Окунев\*, В.А. Стащенко\*

Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, г. Томск

\*Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого, г. Великий Новгород

E-mail: imces@yandex.ru

Представлены результаты исследований структурных дефектов в монокристалле ZnGeP<sub>2</sub>, выращенном методом Бриджмена в вертикальном варианте. Методом рентгеновской просвечивающей топографии на основе эффекта Бормана исследованы продольный срез и три поперечных среза монокристалла. Обнаружено различие структур дефектов в начальной, срединной и концевой частях кристалла. Приведены численные оценки поведения фронта кристаллизации в процессе выращивания кристалла. Получено хорошее соответствие численных оценок и результатов топографических исследований.

#### Ключевые слова:

ZnGeP<sub>2</sub>, рост кристаллов, метод Бриджмена, рентгеновская топография на основе эффекта Бормана, включения, дислокации, форма фронта кристаллизации.

### Key words:

ZnGeP<sub>2</sub>, crystal growth, Bridgman method, X-Ray topography, based on Borrmann effect, solute trails, dislocations, crystallization front form.

Монокристаллы соединения ZnGeP<sub>2</sub> относятся к числу наиболее эффективных нелинейно-оптических материалов ИК диапазона и используются для преобразования частоты лазерного излучения из одной спектральной области в другую [1, 2]. Потенциал нелинейно-оптического качества кристаллов ZnGeP<sub>2</sub> максимально реализуется в параметрических генераторах света, преобразующих лазерное излучение с длиной волны вблизи 2 мкм в излучение, перестраиваемое в области 3...8 мкм [3, 4].

Как известно [1, 5], для достижения высокой эффективности процесса преобразования частоты излучения в нелинейно-оптических кристаллах требуется максимально высокая интенсивность излучения накачки (плотность мощности). Но возможность повышения плотности мощности ограничивается порогом оптического пробоя. К настоящему времени данных о пороге оптического пробоя недостаточно, чтобы с уверенностью судить о причинах и механизмах, приводящих к разрушению поверхности кристаллов под действием мощного излучения.

Данные о повышении порога пробоя ZnGeP<sub>2</sub> с уменьшением длительности импульсов излучения накачки, представленные в работе [6], хорошо согласуются с его снижением при повышении уровня поглощения точечными дефектами [7–11], что свидетельствует в пользу термической природы разрушения материала, превалирующей в ковалентных кристаллах-аналогах, прозрачных в ИК-диапазоне. В качестве следствия теплового характера оптического пробоя следует ожидать, что при выполнении неравенства  $\alpha > R/L$ , где  $\alpha$ , R и L коэффициент поглощения, коэффициент отражения и длина кристалла, соответственно, пробой должен наблюдаться на входной поверхности кристалла, а если справедливым окажется противоположное неравенство  $\alpha < R/L$  – на выходной поверхности. Как оказалось, сделанное выше заключение удовлетворительно соответствует данным, полученным при экспериментальных исследованиях по генерации второй гармоники излучения СО<sub>2</sub>-лазера, т. е. в той области спектра, где в кристаллах ZnGeP<sub>2</sub> существует заметное многофононное поглощение. Но в экспериментах по параметрической генерации света с накачкой лазерным излучением с длиной волны вблизи 2 мкм термическая природа пробоя перестает доминировать, и даже при весьма низком уровне поглощения света, в первую очередь, разрушается входная поверхность кристалла. Более поздние данные [12] об улучшении лучевой прочности материала при удалении более толстых слоев в процессе шлифовки-полировки и зависимости порога оптического пробоя от дефектов механической обработки кристаллов также не могут объяснить преимущественный пробой передней поверхности нелинейных элементов.

Альтернативой термической природе оптического пробоя является ударный (лавинный или взрывной) механизм, который непосредственно не связан ни с точечными дефектами материала, ни с качеством подготовки (обработки) оптических поверхностей. В пользу такого механизма свидетельствуют результаты работы [13], в которой при достаточно больших длительностях импульсов излучения накачки (>200 нс) доминирующим был термический пробой, а в случае коротких импульсов излучения порог оптического пробоя становится зависимым от пиковых значений плотности мощности. Однако физика процесса и вопросы пространственной локализации остаются неясными.

В составе соединения  $ZnGeP_2$  имеется два летучих компонента (Zn и P), способных образовывать термически устойчивые бинарные фазы — фосфиды цинка  $ZnP_2$  и  $Zn_3P_2$ . Учитывая, что процессы синтеза многокомпонентных соединений и выра-

щивание монокристаллов проводятся в неизотермических условиях, можно априорно предполагать потери легколетучих компонент из расплава при проведении технологических операций и, соответственно, обогащение расплавов и выращенных кристаллов нелетучим компонентом (Ge). Кроме того, даже в отсутствие потерь летучих компонент расплавом, термодинамически разрешенные реакции взаимодействия

> $Zn_3P_2+3Ge+P_4 \rightarrow ZnGeP_2,$  $Zn_3P_2+3GeP+1/2P_4 \rightarrow ZnGeP_2$

лимитируются поверхностью и не протекают до конца, а, следовательно, состав расплава, номинально соответствующий стехиометрии соединения, представляет собой валовый состав неоднофазной смеси:  $ZnGeP_{2}(98...99\%)+Zn_{1}P_{2}(x)+Ge(y)$ .

Таким образом, из-за легирования собственными компонентами структурные дефекты в монокристаллах  $ZnGeP_2$  должны быть типичными для сильно легированных кристаллов других материалов [14, 15], а именно, в кристаллах этого соединения с большой степенью вероятности должно проявляться взаимодействие дефектов, которое может приводить к образованию скоплений дефектов, формированию «примесных» атмосфер вокруг дислокаций и, принимая во внимание высокий уровень «самолегирования», к захвату включений вторых фаз из расплава или их формированию в результате распада твердого раствора в процессе пост-ростового охлаждения.

Но дефекты с размерностью более высокой, чем точечные (нуль-мерные), в  $ZnGeP_2$  (полосы роста, включения вторых фаз и дислокации) почти не исследовались. Практически не изучены ни причины их возникновения, ни связь их появления с термическими условиями роста, данных об их влиянии на физические (оптические) свойства монокристаллов также очень немного.

Так, в работе [16] показано, что присутствие в кристаллах включений может вызвать 10–20кратное ослабление света во всей области прозрачности. В то же время, при достаточно малой концентрации, включения, практически не влияя на условия распространения излучения из-за слабого теневого эффекта, могут существенно снижать порог оптического пробоя в местах их выхода на поверхность, играя роль «зародышей» (или «слабых звеньев»), от которых начинается необратимый процесс разрушения матричного кристалла под действием оптических пучков экстремальной интенсивности.

Очевидно, что состав включений и их объемная доля в кристаллах, выращиваемых из расплавов, определяются составом кристаллизуемого вещества. Но их распределение по объему связано с условиями роста. Термические условия роста, а также теплофизические свойства системы кристалл-расплав-тигель, определяют форму фронта кристаллизации, которая влияет на распределение дефектов и образование некоторых из них. Например, известно, что неплоская форма фронта может вызвать концентрирование различных дефектов либо в центре поперечного сечения кристалла (в случае ее выпуклости в сторону растущего кристалла) либо на его периферии (выпуклая в сторону расплава) [17].

В настоящее время нет данных о влиянии термических условий на форму фронта кристаллизации при выращивании ZnGeP<sub>2</sub> из расплава и, тем более, данных о возможностях управления формой фронта кристаллизации путем подбора термических режимов ростового оборудования.

В любом случае, экстремальные условия работы параметрических преобразователей частоты оптического излучения требуют от кристаллов высокого структурного совершенства и однородности оптических свойств. Именно это обстоятельство является причиной продолжающихся поисков путей совершенствования технологии получения монокристаллов, что позволяет рассчитывать на улучшение структурного совершенства и, соответственно, на повышение порога оптического пробоя за счет снижения концентрации поверхностных дефектов.

Целью работы являлось исследование динамики структурных дефектов в монокристаллах ZnGeP<sub>2</sub> методом рентгеновской просвечивающей топографии и оценка поведения фронта кристаллизации в процессе выращивания кристалла.

Схема эксперимента по выращиванию монокристалла ZnGeP<sub>2</sub> представлена на рис. 1, *a*, осевое распределение температуры в рабочем объеме установки показано на рис. 1,  $\delta$ . Структура дефектов выращенного кристалла и ее изменения исследовались трансмиссионной рентгеновской топографией на основе эффекта Бормана (метод РТБ).



Рис. 1. Схема эксперимента (а) и осевое распределение температуры (б): 1) паровая фаза над расплавом рабочего вещества; 2) расплав; 3) кристалл; 4) затравочный кристалл; 5) нагревательные модули; 6, 7) теплоизолятор; Т<sub>с</sub>, T<sub>h</sub> – температуры низко- и высокотемпературной зон; Т<sub>m</sub> – температура плавления

Ориентация затравочного кристалла – <001>, температура его верхнего края контролировалась термопарой платиновой группы с градуировкой ПП (S). Предполагалось, что частичное плавление верхней части затравочного кристалла расплавом рабочего вещества достигается при температуре 1034 °С (*T<sub>m</sub>*). После подплавления затравочного кристалла, для установления стационарного состояния поверхности раздела между расплавом и затравочным кристаллом, осуществлялась выдержка в течение 24 ч. По окончании выдержки ростовой контейнер перемещался вниз со скоростью ~0,5 мм/ч. По завершению кристаллизации всего объема расплава выращенный кристалл со скоростью ~4 мм/ч опускался вниз, в изотермическую область с температурой ~990 °C ( $T_c$ ), после чего производилось медленное охлаждение ростовой установки до температуры ~600 °С. Затем установка выключалась и неконтролируемо охлаждалась до комнатной температуры. На рис. 2 изображен выращенный монокристалл.



**Рис. 2.** Монокристалл ZnGeP<sub>2</sub>

Для получения срезов, на боковой поверхности кристалла с помощью рентгеновского дифрактометра (ДРОН-3М) найдены базовые кристаллографические направления <100>, затем кристалл был разрезан согласно схеме, представленной на рис. 3.



Рис. 3. Схема резки кристалла: 1) продольный срез; 2–4) поперечные срезы из начальной, срединной и концевой части полнопрофильного кристалла, соответственно; 5) расчетное положение и форма фронта кристаллизации в области срезов

Для рентгеновской топографии на основе эффекта Бормана использовались один продольный срез (рис. 3, образец 1) из области, прилегающей к затравочному кристаллу, а также три поперечных среза (рис. 3, образцы 2–4) из начальной, срединной и концевой частей кристалла. После резки все срезы шлифовкой доводились до толщины ~500 мкм, а затем механически полировались. Подготовка срезов для исследований заканчивалась снятием нарушенного слоя поверхности образцов в смеси кислот HCl:HNO<sub>3</sub>=1:1.

Метод рентгеновской топографии [18], основанный на аномальном прохождении рентгеновского излучения через кристалл, показал высокую эффективность при исследовании широкого класса полупроводниковых материалов [19]. Из-за высокой чувствительности метода РТБ к дефектам кристаллической решётки, образцы, предназначенные для получения топограмм, должны иметь достаточно совершенную структуру (плотность дислокаций  $<10^3$  см<sup>-2</sup>), и одновременно удовлетворять условию  $\mu_0 t>>1$ , где  $\mu_0$  – обычный линейный коэффициент поглощения рентгеновских лучей, см<sup>-1</sup>; t – толщина образца, см. Для ZnGeP<sub>2</sub> оценки показывают, что толщина образцов должна превышать 270 мкм.

Для исследований использована топографическая камера от трехкристального рентгеновского дифрактометра, модифицированная для метода РТБ. Регистрация топограмм проводилась на ядерные фотопластинки с эмульсией МК или МР толщиной 10...15 мкм, использовалось характеристическое излучение СиК $\alpha_1$  от рентгеновской трубки БСВ-10. Метод РТБ реализован по схеме с предварительной монохроматизацией излучения [19], позволяющей уменьшить интенсивность излучения, прошедшего через кристалл без дифракции, исключить многоволновое рассеяние и увеличить разрешение.

На рентгеновской топограмме (рис. 4) продольного среза, захватывающего часть затравочного и часть выращенного кристалла, хорошо видна граница между ними (6). В области затравочного кристалла большая часть среза практически не содержит протяженных дислокаций, но вблизи боковой поверхности затравочного кристалла наблюдаются области с высокой плотностью дислокаций (>10<sup>4</sup> см<sup>-2</sup>) (8). В срезе закристаллизованной области обнаружены дислокации, микродефекты и гигантский ростовой дефект упаковки (1, 2, 5). Следует отметить, что области затравочного кристалла вблизи боковой поверхности с высокой плотностью дислокаций оказались мощными источниками дислокаций, наследуемых растущим из расплава кристаллом.

Формирование областей с высокой плотностью дислокаций на боковой поверхности затравочного кристалла является весьма вероятным в двух случаях:

- если тигельный материал представляет собой достаточно прочную субстанцию, а затравочный кристалл был очень плотно подогнан к предназначенному для него пространству и имел более высокий коэффициент термического расширения по сравнению с материалом тигля. В этом случае механические напряжения, возникающие вблизи границы «затравочный кристалл – расплав» могут вызвать в затравочном кристалле эффективную генерацию дислокаций, которые частично захватываются растущим кристаллом, формируя в нем пучки дислокаций. В наших экспериментах применение тиглей из пиролитического нитрида бора исключает описанный сценарий;
- при существовании зазора между затравочным кристаллом и тиглем или его появлении в процессе нагрева (например, когда коэффициент



Рис. 4. Топограмма среза 1: 1) единичные дислокации; 2) дислокационные петли малого диаметра (<20 мкм) или включения, окруженные дислокационными петлями; 3) царапины на выходной для рентгеновских лучей поверхности образца; 4) царапина на эмульсии фотопластинки; 5) дефект упаковки; 6) граница между затравочным кристаллом и слитком; 7) пучок дислокаций; 8) область с высокой плотностью дислокаций</p>

термического расширения тигля больше, чем у кристаллизуемого материала) расплав, расположенный сверху, мог протечь в область затравочного кристалла с температурой ниже точки кристаллизации, быстро затвердеть и, вследствие быстрой кристаллизации, сформировать вблизи границы «затравочный кристалл – расплав» области с высокой плотностью дислокаций.

Топограмма поперечного среза 2 из начальной части монокристалла показала неоднородное распределение плотности дислокаций по площади среза (рис. 5). В центральной части среза (область 1) плотность дислокаций заметно выше относительно



**Рис. 5.** Топограмма поперечного среза из начальной части кристалла (образец 2): 1) область с высокой плотностью дислокаций; 2) винтовые дислокации; 3) микродефекты

периферии. Поскольку краевые дислокации формируются в плоскостях <100> и <010>, то дислокации, перпендикулярные к поверхности среза, параллельны оси роста <001>. Наклонные к плоскости среза краевые дислокации лежат, скорее всего, в неполярных плоскостях с ориентацией <102>или <012>, которые наряду с семейством плоскостей <112> наиболее часто выявляются при определении ориентации плоскостей трещин, образующихся в кристаллах ZnGeP<sub>2</sub> за счет термомеханических (и, возможно, концентрационно-механических) напряжений, возникающих в процессе выращивания кристалла или при его пост-ростовом охлаждении.

В центральной части поперечного среза 2 на расстоянии ~2 мм от оси кристалла (1/12 диаметра) следует отметить изображения в виде белых пятен (область 1), сформировавших кольцеобразную структуру. Этот рельеф можно идентифицировать с дислокациями, окруженными мощными примесными атмосферами, образовавшимися во время роста кристалла или в результате взаимодействия точечных дефектов с дислокациями при распаде пересыщенного твердого раствора в пост-ростовый период. Формирование обогащенной примесями области (сильно пересыщенного твердого раствора) в центральной части кристалла позволяет предполагать, что форма фронта кристаллизации в начальной его части была выпуклой в сторону затравочного кристалла. А отклонение центра кольцевой структуры от геометрического центра кристалла свидетельствует о том, что ось симметрии теплового поля во время процесса не совпадала с геометрической осью ростового контейнера (радиальное смещение контейнера от оси термической установки). Эти предположения подтверждаются также формой полос роста, непосредственно зафиксированных на топограмме продольного среза (рис. 4).

Ближе к периферии начального поперечного среза 2 можно выделить область с изображениями, типичными для винтовых дислокаций (область 2), а также изображения отдельных микродефектов, типичные для метода топографии на основе эффекта Бормана (3).

По данным топографии поперечный срез из срединной части кристалла (рис. 6) имеет более высокое структурное совершенство по сравнению со срезом 2. В целом, дислокационная структура осталась прежней: дислокации распределены не-



**Рис. 6.** Топограмма поперечного среза из срединной части монокристалла. Области с дислокациями: 1) окруженными мощными примесными атмосферами; 2) краевыми

равномерно по площади среза. Следует отметить, что в центральной области кристалла отсутствуют дислокации, расположенные под углом к поверхности, в отличие от среза из начальной части. Для центральной области характерно наличие вытянутых вдоль оси роста дислокаций двух типов: первый тип составляют дислокации с мощными примесными атмосферами, формирующие изображения в виде светлых кругов белого контраста, окаймлённых с одной стороны полумесяцем чёрного контраста (рис. 6, область 1). Их плотность в поперечном срезе 3 меньше по сравнению со срезом 2. Второй тип — краевые дислокации, параллельные оси роста, формирующие характерные розетки контраста (область 2).

Такие особенности в распределении дислокаций и связанных с ними примесей позволяют предположить, что уменьшение влияния краевых эффектов в срединной части растущего кристалла привело к уменьшению кривизны формы фронта кристаллизации (выпуклый в сторону затравочного кристалла), что вызвало понижение эффективности оттеснения примесей в центральную область. Такой же эффект может вызвать и снижение концентрации примесей в расплаве.

Структура дефектов среза 4 (рис. 7) из концевой части кристалла отличается от структуры в срезах из начальной и срединной частей. Периферийная область кристалла обогащена включениями, формирующими изображения особой формы, необычной для эффекта Бормана (область 1). В центральной области включения отсутствуют и наблюдаются лишь отдельные дислокации с большой краевой компонентой вектора Бюргерса (рис. 7, область 2). Можно предположить, что такое распределение дефектов связано с тем, что в концевой части кристалла возросло термическое влияние краевых эффектов, и форма фронта кристаллизации инвертировалась — стала выпуклой в сторону расплава. В этом случае рост кристалла начинается из центра, и избыточные компоненты оттесняются на его периферию.

Отметим, что на топограммах срезов кристалла из начальной и срединной частей практически не наблюдалось изображений включений, имеющих такую же форму, как на рис. 7. Подобный контраст от включений не наблюдался при исследованиях кристаллов Ge, Si, SiC, GaAs методом РТБ и зафиксирован впервые.

Для проверки интерпретации результатов топографических рентгеновских исследований проведена серия вычислительных экспериментов. Результаты приведены на рис. 3 (изотермы кристаллизации представлены штриховыми линиями 5) и в таблице. Расчеты выполнены на основе математической модели тепловых процессов при выращивании кристаллов в многозонных термических установках [20]. Геометрия расчетной области ограничена зоной рабочего объема установки [21], на поверхности которой задан тепловой поток излучением, необходимый для реализации осевого распределения температуры, изображенного на рис. 1, *б*. В рабочем объеме расположен ростовой контейнер с тиглем, заполненным рабочим веществом.



Рис. 7. Топограмма поперечного среза 4 из концевой части кристалла: 1) включения; 2) область с дислокациями

| $\Delta h$ , см | Положение фронта кристаллизации, см |              | Den           | Форма  |
|-----------------|-------------------------------------|--------------|---------------|--------|
|                 | Осевое                              | Периферийное | <i>D</i> , См | фронта |
| 0               | 0                                   | 0,02         | 0,02          | -      |
| 1               | 0,72                                | 0,7          | -0,02         | +      |
| 2               | 1,9                                 | 1,91         | 0,01          | -      |
| 3               | 3,15                                | 3,21         | 0,06          | -      |
| 4               | 4,32                                | 4,37         | 0,05          | -      |
| 5               | 5,54                                | 5,56         | 0,02          | -      |
| 6               | 6,9                                 | 6,89         | -0,01         | +      |
| 7               | 8,97                                | 8,64         | -0,33         | +      |

| Таблица. | Расчетные оценки положения фронта кристалл |          |  |  |
|----------|--|----------|--|--|
|          | зации относительно исходного в зав         | исимости |  |  |
|          | положения ростового контейнера $\Delta h$  |          |  |  |

D – разность между вертикальными координатами точки кристаллизации на оси и периферии растущего кристалла; (+) – фронт кристаллизации, выпуклый в сторону расплава; (–) – фронт кристаллизации, выпуклый в сторону кристалла.

Результаты расчетов (таблица, рис. 3) показывают, что в процессе выращивания фронт кристаллизации имеет форму, преимущественно выпуклую в сторону затравочного кристалла. Форма фронта, выпуклая в сторону расплава, реализуется в начале процесса выращивания, когда изотерма кристаллизации находится в конической части ампулы, и в конце процесса, когда изотерма приближается к паровой фазе рабочего вещества. Преобладание выпуклой в сторону кристалла формы связано, скорее всего, с тем, что теплопроводность расплава выше теплопроводности кристалла [22], а также с краевыми эффектами (различие теплопроводностей кристалла – тигель – ампула – воздух и расплава – паровая фаза рабочего вещества).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Nikogosyan D.N. Nonlinear Optical Crystals: A Complete Survey. N.Y.: Springer, 2005. – 427 p.
- Dmitriev V.G., Gurzadyan G.G., Nikogosyan D.N. Springer Series in Optical Sciences. In 72 v. V. 64. Handbook of Nonlinear Optical Crystals. Third Revised Edition / A.E. Siegman. – Berlin: Springer, 1999. – 413 p.
- Henriksson M., Tiihonen M., Pasiskevicius V., Laurell F. ZnGeP<sub>2</sub> parametric oscillator pumped by a linewidth-narrowed parametric 2 μm source // Optics Letters. 2006. V. 31. № 12. P. 1878–1880.
- Vodopyanov K.L., Ganikhanov F., Maffetone J.P., Zwieback I., Ruderman W. ZnGeP₂ optical parametric oscillator with 3.8–12.4-μm tenability // Optics Letters. – 2000. – V. 25. – № 11. – P. 841–843.
- Справочник по лазерам / под ред. А.М. Прохорова. В 2 т. Т. 2. – М.: Советское радио, 1978. – 400 с.
- Chumside J.H., Wilson J.J., Gribenyukov A.I., Shubin S.F., Dolgii S.I., Andreev Yu.M., Zuev V.V. Frequency conversion of a CO<sub>2</sub> laser with ZnGeP<sub>2</sub>. – Boulder Co.: NOAA Technical Memorandum ERL WPL–224 WPL, 1992. – 18 p.
- Giles N.C., Halliburton L.E. Native Defects in the Ternary Chalcopyrites // Materials Research Society Bulletin. – 1998. – V. 23. – № 7. – P. 37–40.
- Gribenyukov A.I., Verozubova G.A., Trofimov A.Yu., Vere A.W., Flynn C.J. Native point defect interaction in ZGP crystals under influence of e-beam irradiation // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 2003. – V. 744. – P. 315–320.
- Deitz N., Tsveybak I., Rudermann W., Wood G., Bachmann K. Native defect related optical properties of ZnGeP<sub>2</sub> // Appl. Phys. Lett. - 1994. - V. 65. - № 22. - P. 2759-2762.

Из численных оценок следует, что когда фронт кристаллизации располагается в области среза 2 (на участке  $\Delta h$  от 2 до 3 см), его кривизна достигает максимума (D=0,06), затем она уменьшается и в области среза 3 ( $\Delta h$  от 4 до 5 см) достигает значения D=0,02, что должно положительно повлиять на структурное совершенство. Результаты топографических рентгеновских исследований показывают, что концентрация дефектов в центральной области среза 3 из срединной части кристалла действительно существенно ниже концентрации дефектов в центре среза 2. Таким образом, результаты численного моделирования и результаты топографических исследований хорошо коррелируют друг с другом.

## Выводы

- Методом рентгеновской просвечивающей топографии на основе эффекта Бормана исследована структура продольного и поперечных срезов монокристалла ZnGeP<sub>2</sub>, выращенного методом Бриджмена в вертикальном варианте.
- Из динамики изменения структуры дефектов в срезах из различных частей кристалла, следует, что в процессе выращивания кристалла форма фронта кристаллизации существенно меняется.
- Выводы о поведении формы фронта кристаллизации, полученные на основе анализа результатов топографических рентгеновских исследований, качественно подтверждаются результатами численного моделирования.
- Hofmann D.M., Pfisterer D., Meyer B.K., Romanov N.G., Azamat D., Gehlhoff W., Hoffmann A. Optically detected magnetic resonance experiments on native defects in ZnGeP<sub>2</sub> // Physica B: Condensed Matter. – 2003. – V. 340–342. – P. 978–981.
- Брудный В.Н., Воеводин В.Г., Гриняев С.Н. Глубокие уровни собственных точечных дефектов и природа «аномального» оптического поглощения в ZnGeP<sub>2</sub> // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48. – № 11. С. 1949–1961.
- Zawilski K.T., Setzler S.D., Schunemann P.G., Pollak T.M. Increasing the laser-induced damage threshold of single-crystal ZnGeP<sub>2</sub> // J. Opt. Soc. Amer. B. – 2006. – V. 23. – № 11. – P. 2310–2316.
- Mason P.D., Jackson D.J., Gorton E.K. CO<sub>2</sub> laser frequency doubling in ZnGeP<sub>2</sub> // Optics Communications. 1994. V. 110. P. 163–166.
- Глазов В.М., Земсков В.С. Физико-химические основы легирования полупроводников. – М.: Наука, 1967. – 272 с.
- Фистуль В.И. Сильно легированные полупроводники. М.: Наука, 1967. – 416 с.
- Verozubova G.A., Gribenyukov A.I., Korotkova V.V., Vere A.W., Flynn C.J. ZnGeP<sub>2</sub> growth: melt non-stoichiometry and defect substructure // Journal of Crystal Growth. – 2002. – V. 237–239. – № 3. – P. 2000–2004.
- Muller G. Convection and inhomogeneities in crystal growth from the melt // Crystals: growth, properties and applications. – Berlin: Springer, 1988. – V. 12. – P. 1–133.
- Authier A. Dynamical Theory of X-Ray Diffraction. N.Y.: Oxford Univ. Press, 2001. – 734 p.
- Данильчук Л.Н., Окунев А.О., Ткаль В.А. Рентгеновская дифракционная топография дефектов структуры в кристаллах

на основе эффекта Бормана. – Великий Новгород.: НовГУ им. Ярослава Мудрого, 2006. – 493 с.

- Филиппов М.М., Бабушкин Ю.В., Грибенюков А.И., Гинсар В.Е. Оценка динамики температурного поля в рабочем объеме вертикальной установки Бриджмена при продольноосевом перемещении ростового контейнера в процессе выращивания кристаллов // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 315. – № 2. – С. 104–109.
- 21. Филиппов М.М., Гинсар В.Е., Бабушкин Ю.В. Моделирование нестационарного теплопереноса при выращивании кристал-

лов методом Бриджмена // Молодежь и современные информационные технологии: Сб. трудов IX Всерос. научно-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. Томск, 11–13 мая 2011. – Ч. 1. – Томск: СПБ Графикс, 2011. – С. 22–23.

 Верозубова Г.А., Грибенюков А.И. Рост кристаллов ZnGeP<sub>2</sub> из расплава // Кристаллография. – 2008. – Т. 53. – № 1. – С. 175–180.

Поступила 07.03.2012 г.

УДК 669.017.11

## ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЏ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ НЕЛИНЕЙНЫХ КРИСТАЛЛОВ GaSe

Ю.М. Андреев\*.\*\*, Е.А. Вайтулевич\*.\*\*\*, В.А. Светличный\*, В.В. Зуев\*\*,

А.Н. Морозов\*\*, К.А. Кох\*\*\*\*, Г.В. Ланский\*\*

\*Томский государственный университет

\*\*Институт мониторинга климатических и экологических проблем СО РАН, г. Томск \*\*\*Томский политехнический университет \*\*\*\*Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск

E-mail: xim@pisem.net

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии применен для анализа состава и структуры чистых полупроводниковых кристаллов селенида галия, используемых в нелинейной оптике. По результатам исследования эффективности генерации второй гармоники CO<sub>2</sub>-лазеров и смешения спектральных компонент фемтосекундного Ti: Sapphire лазера установлено, что линейные оптические и эффективные нелинейные свойства кристаллов GaSe в существенной мере определяются относительным содержанием второй фазы – Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

#### Ключевые слова:

Нелинейный оптический кристалл GaSe, дифференциальная сканирующая калориметрия, кристаллическая структура, нелинейные оптические свойства.

#### Key words:

Nonlinear optical crystal GaSe, differential scanning calorimetry, crystal structure, nonlinear optical properties.

## Введение

Параметрическое преобразование частоты лазерного излучения в ИК-диапазон методами нелинейной кристаллооптики является эффективным способом создания источников когерентного излучения в неосвоенных спектральных диапазонах, что определяет актуальность задачи поиска новых нелинейных кристаллов и определение их физических свойств. Одними из самых перспективных для применения в качестве параметрических преобразователей частоты являются слоистые кристаллы *є*-политипа GaSe. Внутри примитивного четырехатомного слоя этих кристаллов преобладает сильная ковалентная связь, а между собой слои соединены слабыми электростатическими взаимодействиями, что обуславливает сильную анизотропию и экстранеординарность многих других физических свойств.

С другой стороны, слабые межслоевые связи обуславливают наличие разновидностей их упаковки в виде трех различных политипов гексогональной структуры:  $\beta$  (точечная группа симметрии 6/mmm),  $\varepsilon$  ( $\overline{62m}$ ) и  $\delta$  (6mm), а также в виде  $\gamma$ -политипа (3m) ромбоэдральной структуры. Образование того или иного политипа, или чаще, состава смеси политипов, существенно зависит от метода и состояния ростовой технологии. В дополнение, слоистая структура приводит к чрезвычайно низким механическим свойствам: почти нулевой твердости по шкале Мооса и легкости расслоения [1]. Эти обстоятельства определяют большой разброс известных данных о физических свойствах широко распространенных кристаллов GaSe выращиваемых вертикальным методом Бриджмена, и сдерживают их практическое использование.

Легирование и получение твердых растворов (глубокое легирование) существенно улучшает механические свойства кристаллов GaSe при сохранении структуры [2–5]. Наряду с механическими, существенно модифицируются другие физические свойства, ответственные за эффективность преобразования частоты. Однако, вопрос получения легированных кристаллов GaSe необходимой структуры (точечная группа симметрии б2*m*, *ε*-политип)