

УДК 621.315.592

©1994 г.

ОПТОЭЛЕКТРОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ДИФОСФИДЕ ЦИНКА И ГЕРМАНИЯ

Обзор¹

Ю.В.Рудь

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Получен 1 октября 1993 г. Принят к печати 17 января 1994 г.)

Представлен обзор результатов экспериментальных исследований по выращиванию монокристаллов, созданию структур с потенциальным барьером на основе ZnGeP_2 , изучению влияния технологических параметров, легирования, облучения электронами и послеростовой термообработки на физические свойства этого вещества. Проведен критический обзор результатов исследований дефектной структуры ZnGeP_2 , полученных из измерений электропроводности, оптического поглощения, фотолюминесценции, и фоточувствительности гомогенных монокристаллов. Контроль дефектной структуры кристаллов и ее влияние на физические свойства ZnGeP_2 обсуждаются в связи с управлением концентрацией и типом доминирующих дефектов решетки. Обнаружено, что естественное легирование, которое происходит во время термообработки кристаллов в контролируемой паровой фазе, сопровождается конверсией типа проводимости $p \rightarrow n$ и распространением верхнего предела концентраций дырок до $\approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Оптическое просветление в спектральной области от 0.6 до 1.2 эВ достигается после облучения быстрыми электронами и термообработки кристаллов. Перенос дырок в монокристаллах ZnGeP_2 изотропен. Обсуждаются результаты исследований естественного фотоплетохроизма в однородных кристаллах и диодных структурах различного типа на их основе. Спектры фоточувствительности анализируются в зависимости от поляризации и геометрии освещения. Установлено, что полярность фототока структур с двумя барьерами с встречным направлением электрических полей в монокристаллах ZnGeP_2 изменяется посредством положения плоскости поляризации падающего излучения и естественный фотоплетохроизм превышает 100%. Показано, что экспериментальные исследования физических свойств кристаллов дифосфида цинка и германия в связи с условиями их получения и их анализ на основе теории дефектной и зонной структуры открыли возможности получения нового класса полупроводниковых приборов.

¹ Основу обзора составляют материалы лекций автора на совещаниях ученых и специалистов США по проблеме « ZnGeP_2 — исследования и возможности применений» [1,2].

Усложнение атомного состава при сохранении «алмазоподобного» ближнего порядка принадлежит магистральному направлению развития современного полупроводникового материаловедения. Это направление определило стратегию поиска новых алмазоподобных фаз и привело в 50-е гг. к открытию Н.А.Горюновой, А.Р.Регелем и В.П.Жузе полупроводниковых свойств у бинарных соединений III-V [3,4]. Именно на соединениях III-V основывается современное развитие практически всей полупроводниковой оптоэлектроники и солнечной энергетики, фундаментальную роль в становлении которых играет созданная академиком Ж.И.Алферовым и его школой гетероструктурная электроника [5].

Дальнейшее расширение круга алмазоподобных фаз обеспечивает, с одной стороны, обнаружение новых физических явлений и закономерностей, а с другой — удовлетворяет стабильные потребности полупроводниковой электроники в создании новых и совершенствовании существующих типов приборов. Так, например, результатом усложнения атомного состава в ряду IV→III-V явилось обнаружение в 1955 г. О.Г.Фольбертом [6] ближайших тройных аналогов полупроводников III-V — соединений класса II-IV-V₂, изучение которых в СССР было начато в ФТИ им. А.Ф.Иоффе в 60-е гг. Ожидалось, что, подобно своим простейшим аналогам, соединения II-IV-V₂ расширят элементную базу полупроводниковой электроники. Вместе с тем благодаря усложнению атомного состава и вытекающей из анизотропии сил межатомного взаимодействия естественной тетрагональной деформации кристаллической решетки имелись основания ожидать у тройных полупроводников проявлений новых, относительно их простейших аналогов, закономерностей. Так сформировалась проблема исследований физических процессов в соединениях II-IV-V₂, создания полупроводниковых структур на их основе и выявления актуальных применений тройных аналогов бинарных полупроводников III-V.

Результаты исследований фундаментальных закономерностей многочисленных представителей веществ класса II-IV-V₂ составили основу нескольких монографий и обзоров [7-12]. Сейчас наступил новый этап в исследованиях сложных полупроводников, когда для практической реализации обнаруженных на начальном этапе уникальных свойств некоторых из них необходим возврат к исследованиям на новом уровне, что в итоге откроет возможности практической реализации выявленного потенциала этих веществ. Так, например, в кристаллах II-IV-V₂ были обнаружены естественное двулучепреломление и рекордно высокая нелинейная восприимчивость, что сразу выдвинуло ряд из них (ZnGeP₂, CdGeAs₂ и др.) в число элитных нелинейно-оптических материалов. Для создания высокоэффективных преобразователей излучения из таких соединений необходимы крупные монокристаллы высокого оптического качества. Поэтому назрела необходимость в постановке детальных физико-технологических исследований, призванных реализовать обнаруженный практический потенциал новых веществ.

Настоящий обзор посвящен анализу многочисленных и разобщенных результатов исследований одного из самых многообещающих представителей соединений II-IV-V₂ — дифосфида цинка и германия

ZnGeP₂, анизотропия оптических свойств которой уже реализована в поляриметрических фотодетекторах и нелинейно-оптических преобразователях лазерного излучения [8,12].

1. Технология ZnGeP₂ довольно сложна и еще не вышла за пределы исследовательских лабораторий. Методом непосредственного сплавления взятых в близком к стехиометрическому соотношению исходных элементов в вакуумированных кварцевых тиглях были синтезированы первые образцы ZnGeP₂ с мелкокристаллической структурой, на которых удалось получить первые экспериментальные данные о кристаллической структуре и ширине запрещенной зоны E_G [13]. В последующем для синтеза был применен двухтемпературный метод [14]. Особенность разработанного режима синтеза состояла в том, что для предотвращения разрушений тигля применялась длительная выдержка шихты при температурах $\approx 530^\circ \text{C}$ с последующим медленным нагревом до $\approx 1200^\circ \text{C}$ и охлаждением до комнатных температур. Для ускорения протекания реакции синтеза между исходными элементами применялось перемешивание продуктов реакции [7]. Такой способ дает возможность существенно повысить скорость реакции и увеличить ее выход, однако получаемые слитки содержат множество трещин и пор.

Исследования процесса двухтемпературного синтеза ZnGeP₂ позволили установить, что в «холодной» зоне при температурах ниже $900\text{--}950^\circ \text{C}$ образуется конденсат, включающий Zn₃P₂, ZnP₂ и P [15]. Реакция является многостадийной и на ее промежуточных этапах включает диссоциацию в основном Zn₃P₂ и в значительно меньшей мере ZnP₂, а также диффузию продуктов диссоциации в зону расплава. Именно с этими стадиями связывается ограничение технологичности процесса синтеза. Скорость синтеза ZnGeP₂ удалось довести до уровня производительности промышленных способов синтеза III-V ($50\text{--}100 \text{ г/ч}$), обеспечив растворение частиц конденсата в расплаве германия [15].

В работе [16] был предложен также двухтемпературный метод синтеза, в котором осуществлялась реакция между германием и бинарными фосфидами ZnP₂ или Zn₃P₂. Качество получаемого вещества было таким же, как и при синтезе из исходных элементов [14]. Для предотвращения реакции расплава с кварцем обычно применяется его защита пиролитическим слоем графита.

С целью выращивания монокристаллов ZnGeP₂ применялись методы направленной кристаллизации расплавов как стехиометрического, так и нестехиометрического составов, а также методы газотранспортных реакций. Рассмотрим особенности этих методов в применении к ZnGeP₂ в сопоставлении с некоторыми свойствами образцов, полученных этими методами [17-24] (табл. 1).

При выращивании специально не легированных монокристаллов ZnGeP₂ методом кристаллизации из растворов-расплавов в отсутствие градиента температур в качестве растворителей использовались элементы, не входящие в состав соединения (Sn, Bi, Sb, Pb) [17,25,26]. Обычно кристаллы ZnGeP₂, полученные растворным методом, обладают более низкой холловской подвижностью носителей заряда U и более высокими коэффициентами оптического поглощения α , чем полученные направленной кристаллизацией. К недостаткам этого метода следует

Таблица 1. Электрические свойства кристаллов p -ZnGeP₂, выращенных различными методами

Методы получения	p , см ⁻³	U_p , см ² /В·с	ρ , Ом·см	E_a , эВ
Направленное охлаждение стехиометрических расплавов	[18] $(1 \div 4) \cdot 10^{10}$	25	10^6	-
	" [15] -	-	10^4	-
	" [19] $(4 \div 7) \cdot 10^{10}$	$21 \div 56$	$2 \cdot 10^7 - 5 \cdot 10^6$	-
	" [21] -	-	$10^6 - 10^7$	0.55
	" [14] $3 \cdot 10^{11}$	38	$5 \cdot 10^5$	0.61
Кристаллизация из нестехиометрических растворов	[16] 10^{13}	$18 \div 24$	$2 \cdot 10^4$	0.35
	" [17] 10^{13}	18	-	0.35
	" [22] $2 \cdot 10^{14}$	11	$2 \cdot 10^3$	0.21
	" [23] $2 \cdot 10^{14}$	10	$2 \cdot 10^3$	0.21
Метод газотранспортных реакций	[24] -	-	$6 \cdot 10^6$	-
	" [20] $3 \cdot 10^{10}$	-	-	-

отнести также небольшие размеры образцов ($\sim 1 \times 3 \times 10$ мм³), наличие включений растворителя и характерной огранки, сужающей возможности изготовления элементов с необходимой кристаллографической ориентацией. Этот метод считается не перспективным для получения чистых и совершенных монокристаллов [20], так как происходит растворение посторонних элементов в соединении.

Метод химических транспортных реакций при получении ZnGeP₂ применялся наиболее редко. В качестве транспортера применялись хлор, бром или иод [16,27,28]. Кристаллы ZnGeP₂, полученные с использованием иода, обладали высокими значениями α , тогда как концентрация дырок p была сопоставимой с характерной для направленной кристаллизации.

Наиболее широкое распространение в технологии выращивания монокристаллов получили различные модификации метода направленной кристаллизации. При вертикальном расположении тигля из графита или кварца монокристаллы диаметром ~ 5 мм и длиной до 30 мм получены при использовании невысоких градиентов температуры ($\Delta T \simeq 5^\circ$ С/см) и скоростей кристаллизации $\sim 4^\circ$ С/ч [29,30]. Существенно подчеркнуть, что уменьшение скорости охлаждения закристаллизованных слитков оказывает влияние на физические свойства кристаллов, например p и U_p возрастают, а α падает [15]. Практически во всех работах, посвященных кристаллизации ZnGeP₂ из близкого к стехиометрии расплава, указывается на то обстоятельство, что слитки содержат множество трещин и включений посторонней фазы [19,31,32]. Поэтому большинство работ по направленной кристаллизации в последующем были нацелены на поиски режимов кристаллизации, позволя-

ющих избежать трещинообразования, которое однозначного объяснения еще не получило.

Выполненное в ходе развития технологии ZnGeP_2 изучение диаграммы состояния системы $\text{ZnP}_2\text{-Ge}$ [31], доказывает конгруэнтный характер плавления при $T_l \approx 1027 \pm 3^\circ\text{C}$ и давлении паровой фазы ≈ 3.2 атм. Многие исследователи склонны связывать трещинообразование с наличием в ZnGeP_2 при $T_0 \approx 950 \pm 5^\circ\text{C}$ фазового перехода неизвестной природы [32]. Поэтому изучаются процессы получения монокристаллов на затравку, снижаются скорости охлаждения, осуществляется кристаллизация при температурах, расположенных ниже T_0 , исключается роль контейнера и т.д. Уже выполнен ряд работ, в которых сообщается о получении слитков без трещин. Так, например, в [31] показано, что при направленной кристаллизации в условиях $\Delta T \approx 0.4^\circ\text{C}/\text{см}$ и скоростях охлаждения $\approx 25^\circ\text{C}/\text{день}$ удается не используя затравок воспроизводимо получать монокристаллы без трещин и включений. На оптическое качество таких столь совершенных монокристаллов сильно влияет состав расплава [31].

Метод направленной кристаллизации в условиях фиксированного давления паровой фазы в ходе кристаллизации из нестехиометрических расплавов различного состава позволил получить свободные от трещин монокристаллы ZnGeP_2 диаметром до ~ 15 и длиной до ~ 50 мм [11]. Управление составом шихты вдоль различных квазибинарных разрезов позволяет воспроизводимо изменять параметры получаемых кристаллов [33].

Применение метода Чохральского с жидкостной герметизацией расплава продемонстрировало возможности получения ZnGeP_2 в виде крупнокристаллических слитков [18]. Трещинообразование в этом методе также сильно выражено и для получения крупных монокристаллов необходимо решить ряд специфических проблем этого материала.

Легирование ZnGeP_2 обычно осуществляется введением необходимых элементов в концентрациях 0.1–1.5 ат% в исходную шихту при всех рассмотренных методах кристаллизации [33]. Следует отметить, что только примеси Te и Se существенно искажают процессы роста, что приводит к образованию поликристаллических слитков.

2. Вариация методов получения и природы легирующих примесей не дают возможности осуществить конверсию типа проводимости $p \rightarrow n$, а только допускают изменение удельного сопротивления ρ в диапазоне $10^2\text{--}10^7$ Ом·см и концентрации дырок от 10^{10} до 10^{17} см^{-3} [28]. Повышение p вызывали переход к кристаллизации из нестехиометрических расплавов, использование растворов-расплавов и газотранспортных методов. Эффективными акцепторами оказались примеси Cu (10^{15} см^{-3}), Ga (10^{17} см^{-3}), In (10^{16} см^{-3}) и Se (10^{14} см^{-3}) [11]. Температурный ход концентрации дырок следует закону Аррениуса. В специально не легированных кристаллах с $p \approx 10^{10}$ см^{-3} подвижность дырок от температуры не зависит, что связывается с доминирующим рассеянием дырок на нейтральных центрах. Для легированных кристаллов характерен рост U_p с температурой, отражающий участие в рассеянии ионов примеси. С ростом p холловская подвижность дырок спадает, что также свидетельствует об усилении влияния рассеяния на заряженных центрах, концентрация которых растет с легированием.

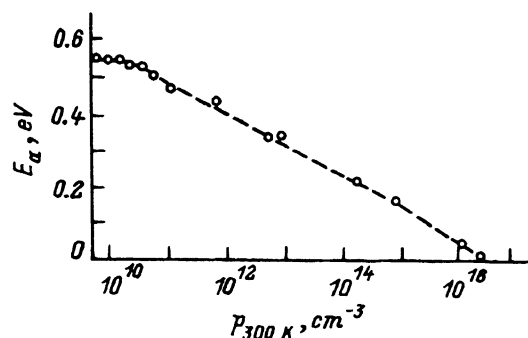


Рис. 1. Зависимость энергии активации акцепторных центров от концентрации дырок при $T = 300\text{ K}$ в монокристаллах $p\text{-ZnGeP}_2$.

Для специально не легированных и содержащих примеси кристаллов ZnGeP_2 энергия ионизации акцепторов E_a увеличивается с падением p по одинаковому закону (рис. 1). Наиболее вероятным объяснением этой особенности может быть мнение о наличии в таких кристаллах множества уровней. С ростом компенсации, по-видимому, «ликвидируются» более мелкие и становятся электрически активными более глубокие. Другая возможность интерпретировать зависимость $E_a(p)$ заключается в том, что может происходить взаимодействие между дефектами решетки собственного и примесного происхождения, в результате чего и изменяется положение уровня в запрещенной зоне. Это объяснение представляется более вероятным, поскольку конкретной примеси нельзя приписать определенный уровень [11].

Согласно теоретическим работам [8,34], анизотропия эффективных масс в ZnGeP_2 на дне зоны проводимости $m_c^\perp/m_c^\parallel = 1.03$ и в вершине валентной зоны $m_V^\perp/m_V^\parallel \simeq 4$ и 12, что позволяло ожидать выраженную анизотропию в токопереносе дырок. Авторы [21] впервые осуществили исследования кинетических коэффициентов R и σ (рис. 2) в ориентированных кристаллах p -типа, что представляет принципиальный интерес в плане оптимизации параметров устройств поляризационной фотоэлектроники из ZnGeP_2 [12]. Возможность провести исследования кинетических явлений на ориентированных образцах стала реальностью лишь после решения проблемы получения электрически однородных образцов [11]. Главный итог этих измерений сводится к тому, что оба независимых компонента тензоров σ и R в области примесной проводимости оказались практически изотропными [21]. Значимость этого результата состоит прежде всего в том, что он подводит основания к выводу о справедливости всех выполненных до сих пор измерений на неориентированных кристаллах [11]. Тот факт, что перенос дырок в ZnGeP_2 оказался практически изотропным, вероятно, может быть связан с низким значением тетрагональной деформации его решетки. Результаты [21] дают основания также считать, что эффективный коэффициент анизотропии валентной зоны ZnGeP_2 $K \simeq 1$. Установление этого факта согласуется с мнением [35] о некорректности имеющихся теоретических оценок эффективных масс для полупроводников II-IV-V₂ p -типа [8,34].

Зависимости $\sigma(T)$ в ZnGeP_2 были изучены вплоть до температуры плавления (рис. 3), что стало возможным благодаря подавлению дис-

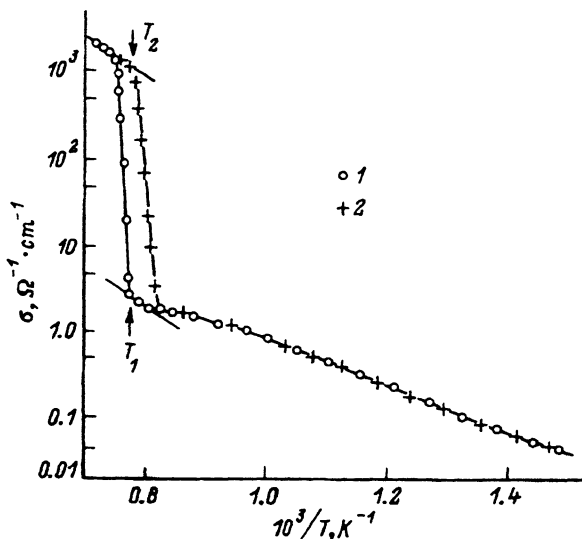
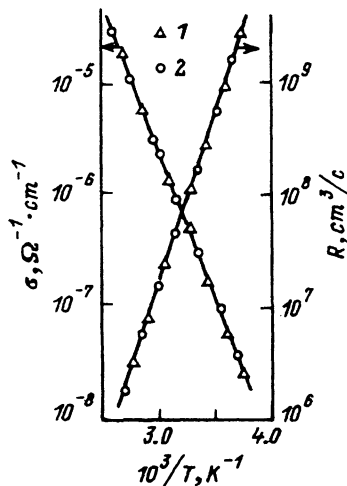


Рис. 2. Температурные зависимости тензоров удельной электропроводности (1 — σ_{11} , 2 — σ_{22}) и коэффициента Холла (1 — R_{123} , 2 — R_{132}) в монокристаллах p - ZnGeP_2 .

Рис. 3. Температурная зависимость удельной электропроводности твердого и жидкого ZnGeP_2 .

социации [23]. Проводимость ZnGeP_2 в области высоких температур вплоть до $\approx 920^\circ\text{C}$ связана с глубоким акцепторным уровнем, который контролирует процесс переноса и при $T \lesssim 300\text{K}$. С повышением температуры от 980 до 1020°C проводимость вновь растет по экспоненциальному закону, и если принять, что при этом осуществляется уже собственное возбуждение, оценка термической ширины запрещенной зоны твердого ZnGeP_2 дает значение $E_G^S(0\text{K}) \approx 2\text{эВ}$, что согласуется с данными поглощения [36,37].

Резкое увеличение σ наступает при нагревании ZnGeP_2 выше $T_1 = 1020^\circ\text{C}$. Значение T_1 хорошо согласуется с данными по температуре плавления [7,8]. На этом основании скачкообразное увеличение σ при T_1 объяснено фазовым переходом кристалл \rightarrow расплав. В отличие от жидких полупроводников III-V проводимость расплава ZnGeP_2 с ростом температуры растет по экспоненциальному закону. При последующем охлаждении снижение σ_1 происходит по тому же закону, что и при нагреве, а экспоненциальное изменение σ_1 существует до более низкой температуры, чем в процессе нагревания. Наличие гистерезиса $\sigma(T)$ является типичным признаком фазового перехода первого рода твердое \rightleftharpoons жидкое в окрестности плавления ZnGeP_2 . Такой гистерезис отсутствует в области существования твердой фазы и это позволяет считать, что для ZnGeP_2 в $\sigma_S(T)$ отсутствуют какие-либо признаки фазового перехода при T_0 , указанной в [32]. Полагая, что экспоненциальный ход σ_1 обусловлен собственной проводимостью, для жидкого ZnGeP_2 ширина запрещенной зоны оказывается близкой к E_G^S . Положительное значение $d\sigma_1/dT$ позволяет считать, что в соответствии с классификацией А.Ф.Регеля [38] плавление ZnGeP_2 происходит по типу

полупроводник-полупроводник. Экспоненциальный закон в зависимости $\sigma_S(T)$ и $\sigma_I(T)$ с близкими для кристалла и расплава энергиями активации позволяет также заключить, что в отличие от полупроводников III-V ближний порядок в ZnGeP_2 при плавлении не претерпевает существенных изменений, а тип химической связи остается преимущественно ковалентным. Относительно низкие значения σ_I в сравнении с соответствующими значениями для жидких металлов и экспоненциальный закон $\sigma_I(T)$ дают основания считать, что в окрестности температуры плавления в жидком ZnGeP_2 еще сохраняется запрещенная зона [39]. Экспоненциальный ход $\sigma(T)$ в широком интервале температур и резкий скачок проводимости ZnGeP_2 вблизи T_l могут найти применение в терморезисторах различного назначения [40].

3. Изменение условий кристаллизации и типа легирования позволяют управлять fotocувствительностью, излучательной рекомбинацией (ИР) и оптическим поглощением ZnGeP_2 [11,41,42]. В качестве примера на рис. 4 представлено сравнение α ZnGeP_2 в области прозрачности. В специально не легированных кристаллах воспроизводимо присутствует окологкраевая полоса поглощения. Кристаллизация из раствора в расплаве таллия существенно снижает α по сравнению с направленной кристаллизацией. Очевидно, что данный растворитель может быть использован для улучшения оптического качества ZnGeP_2 .

Межзонная ИР в ZnGeP_2 , полученном всеми использованными методами, пока не наблюдалась [7,43,44].

В подавляющем большинстве кристаллов ИР проявляется в виде двух широких бесструктурных полос (рис. 5). Длинноволновая полоса с максимумом в окрестности $\hbar\omega_2 \simeq 1.4$ эВ подобна установленной в [43], а коротковолновая составляющая при $\hbar\omega_1 \simeq 1.55-1.75$ эВ впервые выявлена при изучении вариации условий получения ZnGeP_2 [44]. В специально не легированных образцах, выращенных направленной кристаллизацией расплава практически стехиометрического состава и из газовой фазы, спектральные зависимости ИР оказались сходными

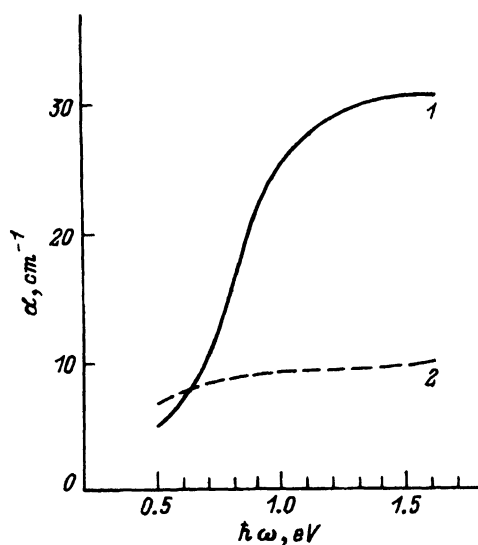


Рис. 4. Спектральная зависимость коэффициента оптического поглощения монокристаллов $p\text{-ZnGeP}_2$, выращенных методами направленной кристаллизации из расплава стехиометрического состава (1 — начало слитка) и из раствора в расплаве таллия (2) при $T = 300$ К.

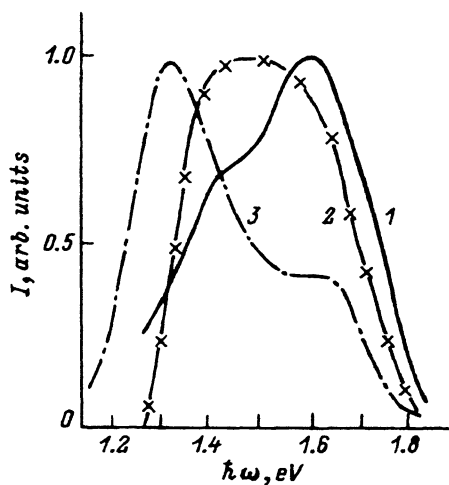


Рис. 5. Спектральные зависимости излучательной рекомбинации монокристаллов $p\text{-ZnGeP}_2$, полученных направленной кристаллизацией.

$T = 77$ К, спектральное разрешение ≈ 1 мэВ. № образцов: 1 — 84-1, 2 — 81, 3 — 69.

[44]. В кристаллах из начальных участков слитков после направленной кристаллизации доминирует коротковолновая составляющая $\hbar\omega_1$, а в конечных участках превалирует уже длинноволновое излучение с максимумом $\hbar\omega_2$, как и в образцах, получаемых кристаллизацией из газовой фазы.

Отклонения от стехиометрии расплава и его последующая направленная кристаллизация также влияют на спектральный состав ИР. При обогащении расплава цинком ослабляется излучение $\hbar\omega_1$ и усиливается компонента $\hbar\omega_2 \approx 1.33$ эВ. Аналогично избыточному цинку влияют также добавки Zn_3P_2 и ZnP_2 , причем с ростом содержания ZnP_2 длинноволновая полоса усиливается относительно $\hbar\omega_1$, а $\hbar\omega_2$ несколько увеличивается. Введение в шихту избытка германия сопровождается возгоранием $\hbar\omega_2$, а коротковолновое излучение ослабляется и проявляется лишь в виде затянутого «хвоста». Наблюдавшиеся возможности управления спектральным составом ИР за счет отклонений состава расплава от стехиометрии позволили высказать предположение о центрах, ответственных за наблюдаемые полосы [44]. Однако вопрос о модели точечных дефектов в ZnGeP_2 все еще далек от своего решения.

Легирование ZnGeP_2 примесями, как и управление составом шихты, сильно влияет на спектральные зависимости ИР. Установленная взаимосвязь между спектрами ИР и природой легирующих примесей открывает дополнительные возможности в материаловедении ZnGeP_2 . Следует отметить, что за счет легирования ZnGeP_2 примесями Cd и Si удастся получить наиболее коротковолновую полосу ИР с максимумом при $\hbar\omega_2 \approx 1.75$ эВ [44].

ИР в ZnGeP_2 , в отличие от токопереноса, оказалась анизотропной и преимущественно поляризована при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$, причем форма спектров не зависит от азимута поляризации [45]. Степень линейной поляризации достигает ≈ 0.2 и сохраняется неизменной в пределах характерных для этого соединения полос. Из сопоставления этих данных с анизотропией абсорбционных процессов [12] вытекает важный вывод о том, что ИР в примесной области спектра превалирует с той же формой поляризации, которая преимущественно поглощается в этом кристалле в области прямых А-переходов.

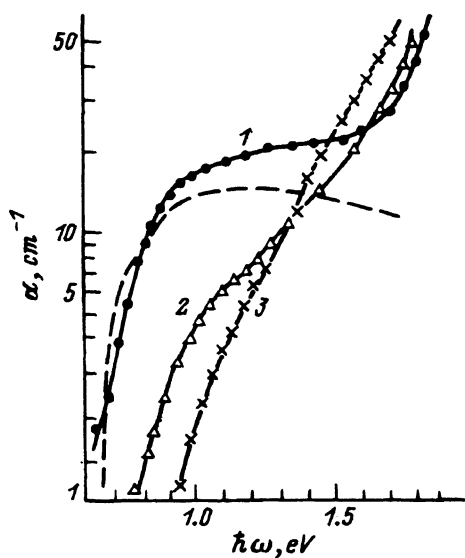


Рис. 6. Спектральная зависимость коэффициента оптического поглощения p -ZnGeP₂ после облучения быстрыми электронами.

$T = 300$ К. 1 — необлученный образец, 2, 3 — после облучения дозой Φ , см⁻²: 2 — $6 \cdot 10^{17}$, 3 — $2 \cdot 10^{18}$. Штриховая кривая — расчет [47].

4. Радиационные дефекты в ZnGeP₂ изучались для выяснения возможностей управления их физическими свойствами. Независимо от исходного состояния облучение кристаллов ZnGeP₂ электронами с энергией 2 МэВ сопровождается увеличением удельного сопротивления до значений $\approx 10^{12}$ Ом·см при 300 К, что указывает на смещение уровня Ферми к середине запрещенной зоны вследствие введения радиационных дефектов [46,47].

В результате облучения значительно трансформируется спектр оптического поглощения ZnGeP₂ (рис. 6). С ростом дозы облучения происходит уменьшение поглощения в области $\hbar\omega < 1.2$ эВ, тогда как в более коротковолновой области α по сравнению с исходным состоянием кристалла возрастает. Эффект просветления ZnGeP₂ можно связать с заполнением акцепторных уровней электронами.

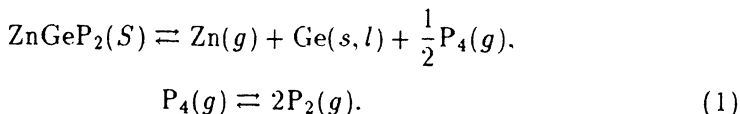
Принимая в учет аналогии в изменении свойств ZnGeP₂ и GaP при облучении и последующей ТО можно полагать, что на первой стадии отжигаются дефекты, включающие V_P , а на последующих — V_{Ge} и V_{Zn} .

Следовательно, радиационное легирование может найти применение для корректирования электрических параметров кристаллов p -типа (без конверсии типа проводимости) и просветления. Эти эффекты стабильны при нагревании ZnGeP₂ не выше $\approx 130^\circ$ С.

5. Наличие в составе ZnGeP₂ двух летучих и одного амфотерного (Ge) компонентов создает во всех высокотемпературных процессах с этим веществом реальные предпосылки для образования разных типов собственных дефектов решетки. Обнаруженная при легировании проблема конверсии типа проводимости ZnGeP₂ как раз и может быть связана с высоким содержанием в кристаллах неконтролируемых дефектов решетки. Эта проблема не была решена и при радиационном легировании. Последнее обусловлено близкой вероятностью образования вакансий в катионной и анионной подрешетках. Поэтому назрела необходимость комплексного подхода к изучению взаимосвязи

физических свойств $ZnGeP_2$ с контролируруемыми отклонениями состава от стехиометрического [48].

Нагрев $ZnGeP_2$ в вакуумированном объеме при $T < T_i$ вызывает диссоциацию вещества по схеме



Константа равновесия термической диссоциации подчиняется соотношению

$$K_R = P_{Zn} \cdot P_{P_4}^{1/2}. \quad (2)$$

Общее давление паровой фазы в замкнутом объеме может быть представлено

$$P_{tot} = P_{Zn} + \sum P_P, \quad (3)$$

где P_{Zn} и P_P — парциальные давления паров цинка и фосфора. Как следует из (2), увеличение давления одной из компонент вызывает понижение давления другой, в результате чего и достигается управление составом твердой фазы в пределах области существования (гомогенности) $ZnGeP_2$. Возможны следующие варианты равновесий при ТО $ZnGeP_2$ в области $T < T_i$.

а) Для $ZnGeP_2$, подвергнутого ТО совместно с большим количеством измельченного порошка самого соединения (буферное вещество), можно ожидать, что состав кристалла не претерпит существенных изменений. Это связано с тем, что буферное вещество из-за огромной площади поверхности порошка продиссоциирует по (1) и создаст равновесное давление паровой фазы, которое прекратит дальнейшую диссоциацию самого кристалла,

б) Для $ZnGeP_2$, помещенного в вакуумированный объем без буферного вещества, при ТО согласно (1) произойдет испарение цинка и фосфора из кристалла в паровую фазу, которое будет протекать до тех пор, пока процесс испарения не будет прерван определенным парциальным давлением испарившихся из кристалла элементов. Очевидно, что если свободный объем будет велик, то процесс испарения приведет к образованию в кристалле второй фазы за счет выхода его состава за пределы области гомогенности. Только в случае небольших свободных объемов можно ожидать, что процесс диссоциации прервется на той стадии, когда потеря летучих компонент не выведет состав за пределы области существования $ZnGeP_2$. В последнем случае испарение приведет к образованию в кристалле V_{Zn} и V_P .

в) Влияние ТО $ZnGeP_2$, помещенного в вакуумированный объем совместно с P , будет определяться величиной P_P . При высоких P_P процесс образования V_P будет в значительной степени подавлен, а концентрация V_{Zn} должна возрасти вследствие того, что P_{Zn} будет тем ниже, чем выше P_P . Поэтому можно ожидать, что $[V_{Zn}] > [V_P]$. По мере понижения P_P можно приблизиться к ситуации, рассмотренной в пункте б).

г) В процессах ТО $ZnGeP_2$, помещенного в вакуумированный объем совместно с Zn , должен наблюдаться процесс, обратный рассмотренному в пункте в). Действительно, при высоких значениях P_{Zn} согласно

(2) P_p упадет, что приведет к увеличению концентрации V_p , в то время как процесс образования V_{Zn} будет подавлен. Таким образом, можно ожидать, что $[V_p] > [V_{Zn}]$. Рассмотренные выше варианты воздействия на состав твердой фазы $ZnGeP_2$ детально изучены при различных режимах ТО монокристаллов [48].

5.1. Электрические свойства кристаллов p - $ZnGeP_2$, прошедших ТО совместно с буферным веществом в диапазоне температур 400 – $900^\circ C$ при $\Delta T \approx 0$, практически не изменялись. В таких кристаллах объемная фотоэдс отсутствовала, что свидетельствует о достаточно высокой электрической однородности. Спектры фотопроводимости (ФП) до и после такой ТО практически не различались. Времена ТО до 1000 ч также практически не сказывались на перечисленных выше закономерностях, совокупность которых дает основания считать, что ТО в указанных условиях не приводит к образованию в $ZnGeP_2$ дополнительных центров по сравнению с исходным состоянием. Поэтому можно считать, что состав кристаллов не претерпевает существенных изменений.

5.2. Термообработка $ZnGeP_2$ при минимальном общем давлении осуществлялась в вакуумированных кварцевых тиглях стандартизированного объема. Поскольку при этом паровая фаза образуется за счет диссоциации самого кристалла, можно считать, что такая ТО происходит в условиях минимального общего давления паровой фазы (табл. 2),

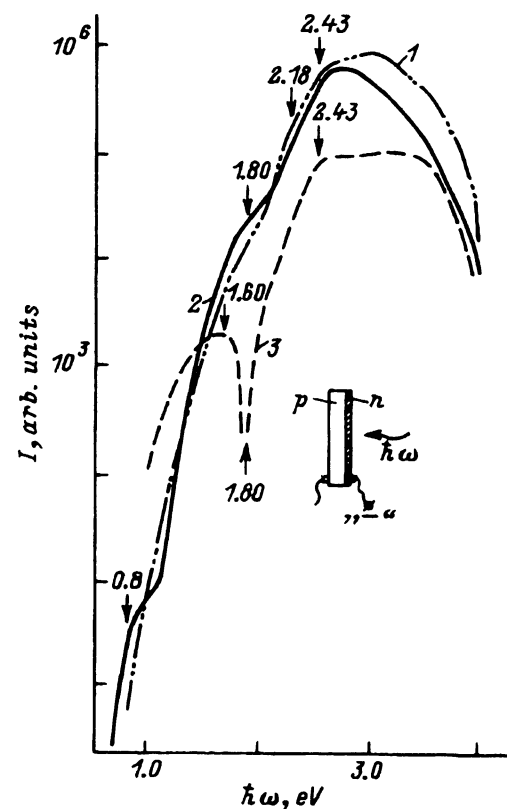


Рис. 7. Спектральные зависимости ФЧ структур n - p - $ZnGeP_2$, полученных ТО в вакууме.

$T = 300$ К. T_{cr} , $^\circ C$: 1 — 500, 2 — 700, 3 — 800.

Таблица 2. Электрические свойства слоев $ZnGeP_2$, полученных термообработкой кристаллов p -типа проводимости в вакууме

	№ образцов	T_{cr} , °C	τ , ч	d_l , мкм	Тип проводимости	$T = 300$ К			E , эВ	U^* , В
						ρ , Ом·см	$1/ Re $, см ⁻³	$ R /\rho$, см ² /В·с		
Объемный кристалл	111	-	-	150	p	10^7	$2 \cdot 10^{10}$	30	0.55	0
Слой	125	500	130	3	n	1.8	$1 \cdot 10^{17}$	20	0	-0.2
"	114	700	70	8	n	1.8	$5 \cdot 10^{18}$	1	0	-0.4
"	111	700	90	10	n	4.5	$6 \cdot 10^{17}$	2	0	-0.6
"	39	700	70	10	n	1.8	$1 \cdot 10^{18}$	3	0	-0.5
"	133	800	7	1	n, p	2.9	-	-	-	± 0.0003

* Знак фотонапряжения U указывает заряд слоя, возникающий при освещении структуры подложка-слой интегральным светом. Амплитуда фотонапряжения, приводимая в табл. 2-6, характеризует относительную фоточувствительность структур в идентичных условиях.

когда на подложках p -типа образуется слой n -типа проводимости, толщина которого d_l достигает 1–10 мкм в зависимости от температуры T_{cr} и времени τ . При $T_{cr} \gtrsim 800^\circ\text{C}$ образующиеся слои электрически не однородны, что проявляется в изменении типа проводимости от точки к точке слоя. Электрически однородные слои n -типа проводимости воспроизводимо получают при $T_{cr} \lesssim 700^\circ\text{C}$. Как видно из табл. 2, указанные условия ТО приводят к конверсии типа проводимости подложки $p \rightarrow n$, понижению удельного сопротивления слоя по отношению к подложке $\rho_l/\rho_s \approx 10^{-6} - 10^{-7}$.

При освещении структур подложка-слой, образованных при $T_{cr} \lesssim 700^\circ\text{C}$, независимо от геометрии освещения слой заряжается всегда отрицательно. Фоточувствительность обычно максимальна при

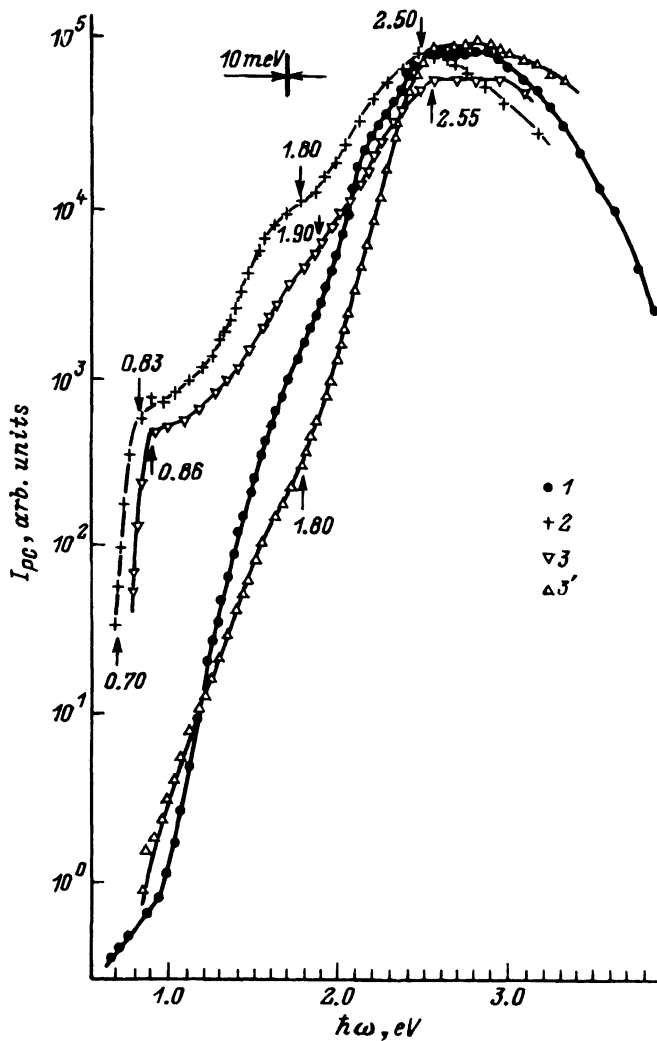


Рис. 8. Спектральные зависимости ФП слоев n -ZnGeP₂, полученных ТО в вакууме.

T, K : 1-3 — 300, 3' — 77. 1 — исходный образец p -типа. $T_{cr}, ^\circ\text{C}$: 2 — 500, 3, 3' — 700.

освещении структур со стороны слоя и достигает 0.5–0.6 В для структур, полученных при $T_{cr} = 700^\circ\text{C}$. Максимум фотоответа таких структур достигается в области $\hbar\omega > 2.4$ эВ (рис. 7). В случае структур, полученных при $T_{cr} \gtrsim 800^\circ\text{C}$, знак фототока меняется с длиной волны падающего излучения, а фоточувствительность (ФЧ) сильно снижается по сравнению с диодами, в спектре фототока которых инверсия знака отсутствует. Эти данные в совокупности с изменениями знака термоэдс по площади слоя и отсутствие напряжения Холла свидетельствуют о возникновении в условиях $T_{cr} \gtrsim 800^\circ\text{C}$ в ZnGeP_2 электрических неоднородностей типа чередующихся областей n - и p -типа.

На рис. 8 приведены спектры ФП $i_{PC}(\hbar\omega)$ для слоев n -типа в сравнении с подложкой. В слоях при $\hbar\omega \simeq 2.5$ эВ, как и для кристалла p -типа, имеется четкая ступенька, которая связана с наступлением прямых оптических переходов. Характерно, что в длинноволновой области спектра фотоответ в слоях n -типа заметно увеличивается с ростом T_{cr} и по сравнению с исходным кристаллом p -типа. В спектрах ФП слоев, полученных при $T_{cr} \simeq 700^\circ\text{C}$, следует выделить две полосы — четкую длинноволновую с началом заметного роста от $\hbar\omega \simeq 0.70$ эВ и ступенькой при $\hbar\omega \simeq 0.83$ эВ и широкую бесструктурную полосу с максимумом при $\hbar\omega \simeq 1.8$ эВ в области $T = 300$ К (рис. 8). С понижением температуры спектральный контур ФП слоев n -типа сохраняется, причем сами спектры сдвигаются в коротковолновую область с коэффициентом, характерным для $E_G(T)$. Возрастание фотоответа в длинноволновой области свидетельствует об увеличении концентрации соответствующих центров с ростом T_{cr} . ФП слоев, полученных при $T_{cr} \gtrsim 800^\circ\text{C}$, сильно падает по сравнению с ФЧ слоев, образующихся при $T_{cr} \lesssim 700^\circ\text{C}$. Освещение таких слоев сопровождается генерацией фотонапряжения, знак которого зависит от энергии падающих квантов. На этом основании можно заключить, что в условиях P_{tot}^{\min} при $T_{cr} \gtrsim 800^\circ\text{C}$ возникают слои с электрическими неоднородностями типа чередующихся областей n - и p -типа, хотя микронзондовый рентгеноспектральный анализ не фиксирует выход за пределы области гомогенности ZnGeP_2 .

5.3. В условиях ТО p - ZnGeP_2 совместно с Р, когда $\Delta T = 0$, введением определенной навески красного фосфора создавалось необходимое давление P_P в объеме.

По сравнению с ТО при P_{tot}^{\min} , которая при $T_{cr} \gtrsim 800^\circ\text{C}$ сопровождается образованием электрических неоднородностей, введение избыточного фосфора, как видно из табл. 3, вызывает образование сло-

Таблица 3. Электрические свойства слоев, полученных термообработкой монокристаллов в вакууме совместно с фосфором

№ образцов	T_{cr} , °С	P_P , атм	τ , ч	d_l , мкм	Тип проводимости	$\rho_{300\text{K}}$, Ом·см	E , эВ	U , В
133	800	0	7	1	n, p	2.9	0.02	± 0.0003
3	800	1	8	15	n	—	—	-0.50
73	800	4	8	15	n	—	—	-0.48
90	800	8	7	20	n	2.1	0.05	—
135	800	15	8	15	n	$5.3 \cdot 10^3$	0.3	-0.60

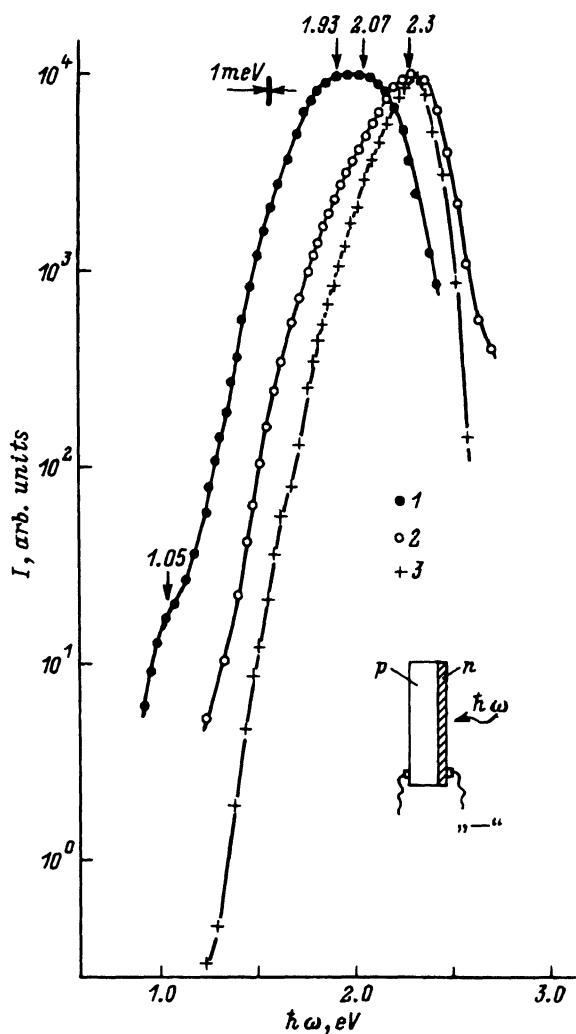


Рис. 9. Спектральные зависимости ФЧ структур $n-p\text{-ZnGeP}_2$, полученных ТО при контролируемых давлениях паров Р.

$T = 300$ К. $\Delta T = 0$. $T_{cr} = 800^\circ$ С. P_P , атм: 1 — 1, 2 — 8, 3 — 15.

ев n -типа в исследованной области P_P . Характерно, что с ростом P_P удельное сопротивление слоев ρ_l и энергия активации донорных центров E_D увеличиваются.

Из измерений фотонапряжения $n-p$ -структур подложка-слой следует, что слои всегда заряжаются отрицательно. Такие $n-p$ -структуры, как правило, обладали наиболее высокой ФЧ среди всех полученных диодов. Характерно, что абсолютный максимум ФЧ таких диодов (рис. 9) смещен в длинноволновую область относительно энергии A -переходов, при которой фототок обнаруживает максимум в диодах, созданных при P_{tot}^{min} (рис. 7). Это обстоятельство может быть связано в основном с увеличением толщины слоев n -типа до 15–20 мкм, в результате чего коротковолновый спад ФЧ в них сдвинут в длинноволновую область спектра.

Исследования ФЧ диодных структур, созданных при различных P_P , показало, что понижение давления паров фосфора при $T_{cr} = \text{const}$ со-

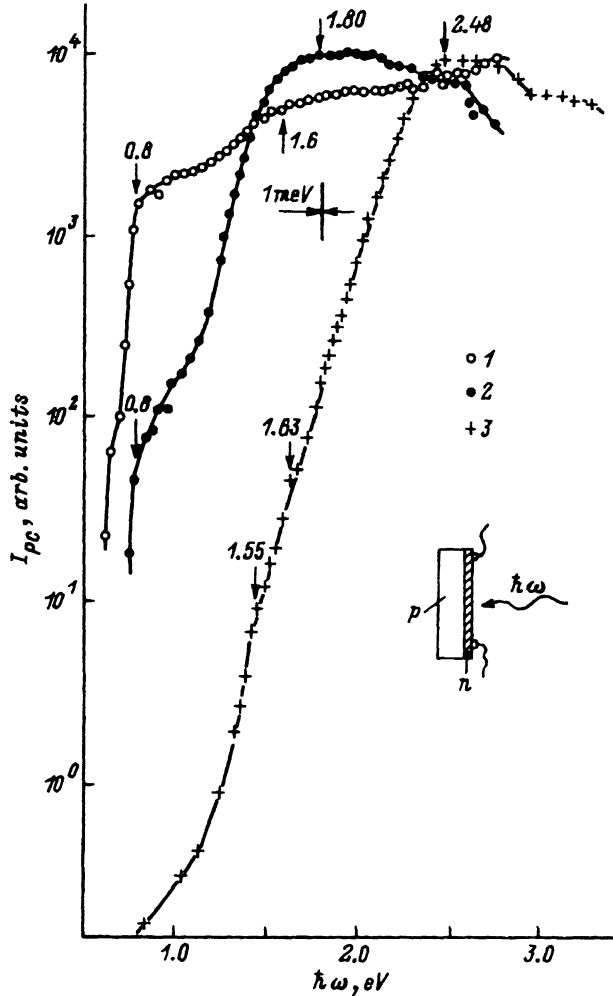


Рис. 10. Спектральные зависимости ФП слоев $n\text{-ZnGeP}_2$, полученных ТО при контролируемых давлениях паров Р.

$T = 300 \text{ K}$, $\Delta T = 0$, $T_{\text{cr}} = 800^\circ \text{ C}$. P_{P} , атм: 1 — 1, 2 — 8, 3 — 15. № образцов: 1 — 3, 2 — 90, 3 — 135.

проводяется возрастанием фотоответа в длинноволновой спектральной области. Диодные структуры, получаемые в условиях ТО пластин p -типа совместно с Р, никогда не обнаруживали инверсию знака фотонапряжения в зависимости от энергии фотонов и геометрии освещения, а их параметры были воспроизводимыми и однозначно контролировались режимом ТО. Если учесть, что в отсутствие фосфора ТО при 800° C приводила к образованию нефоточувствительных структур, то результаты ТО $p\text{-ZnGeP}_2$ в присутствии Р свидетельствуют о проявлении очувствляющего действия центров, вводимых в кристалл в последнем случае.

Как видно из рис. 10, при максимальном из реализованных P_{P} получаются слои, в которых ФП максимальна в области прямых

А-переходов и быстро спадает при $\hbar\omega < 2.5$ эВ. Понижение P_R сопровождается образованием слоев, в которых сильно увеличивается длинноволновая ФЧ. Так, у образца 90 абсолютный максимум ФП расположен вблизи $\hbar\omega \approx 1.82$ эВ, а четкая ступенька при $\hbar\omega \approx 0.8$ эВ наиболее сильно проявилась для образца 3, который был получен при минимальном P_R . Следует отметить, что аналогичная особенность присутствует также и в спектрах ФП однородных слоев n -типа, создаваемых при P_{tot}^{min} . Как следует из рис. 10, фотоответ в области $\hbar\omega \approx 0.8$ эВ растет с понижением величины P_R .

5.4. Термообработку $ZnGeP_2$ совместно с буферным веществом и фосфором можно осуществлять двумя способами: в одном из них P_R определяется величиной навески P , а в другом — температурой источника T_s .

а) Если P_R определялось величиной навески избыточного фосфора, то ТО проводилась в условиях, когда температура во всех точках тигля была одинаковой и соответствовала T_{cr} ($\Delta T = 0$). Как следует из табл. 4, ТО в отсутствие избыточного фосфора, а также при $P_R < 0.3$ атм практически не влияет на свойства $ZnGeP_2$: образцы с поверхности сохраняют тип проводимости и фотонапряжение в структурах подложка-слой практически не регистрируется. В области $P_R = 0.5-5$ атм на поверхности кристалла p -типа образуются слои n -типа, а в структурах подложка-слой возникает фотонапряжение, знак которого отрицателен на слое и соответствует энергетической диаграмме такого перехода. Наиболее легированные слои образуются при $P_R \approx 0.5$ атм, причем их электрические параметры близки к тем, которыми обычно обладают созданные при P_{tot}^{min} слои. Наконец, при ТО в области $P_R > 8$ атм слои становятся все более высокоомными и, начиная с $P_R \gtrsim 12$ атм, сохраняют тип проводимости подложки. Так, например, в образце 45 (табл. 4) имеется слой p -типа с величинами p и ρ^{-1} на два порядка выше, чем для подложки. Для слоев, образующихся при $P_R > 8$ атм, полярность фотонапряжения на слое в большинстве случаев отличается от ожидаемой из энергетической диаграммы структуры подложка-слой n -типа проводимости.

На рис. 11 приведены типичные спектры ФЧ двух структур подложка-слой. Структуры, полученные при $P_R \lesssim 4$ атм генерировали фотонапряжение с отрицательным на слое n -типа и неизменным по спектру знаком, который к тому же не зависел от изменений в геометрии освещения. На основании этих данных можно считать, что в указанных условиях образуется только один $n-p$ -переход. В структурах, полученных при $P_R > 4$ атм, как правило, в спектральной зависимости фототока при характерном для конкретной структуры значении $\hbar\omega$; возникала инверсия знака. Как показали эксперименты с послойным стравливанием, инверсия знака вызвана образованием многослойных $p-n-p$ -структур. Максимум ФЧ структур подложка-слой, полученных при ТО $ZnGeP_2$ совместно с буферным веществом и P , обычно реализуется при $\hbar\omega \approx 3.3$ эВ, т.е. в глубине фундаментального поглощения. ФЧ диодных структур, получаемых в присутствии буферного вещества или P , как следует из табл. 4, достаточно высокая. Отсутствие спада i в коротковолновой области спектра может свидетельствовать об эффективном разделении носителей заряда, генерируемых в тонком приповерхностном слое.

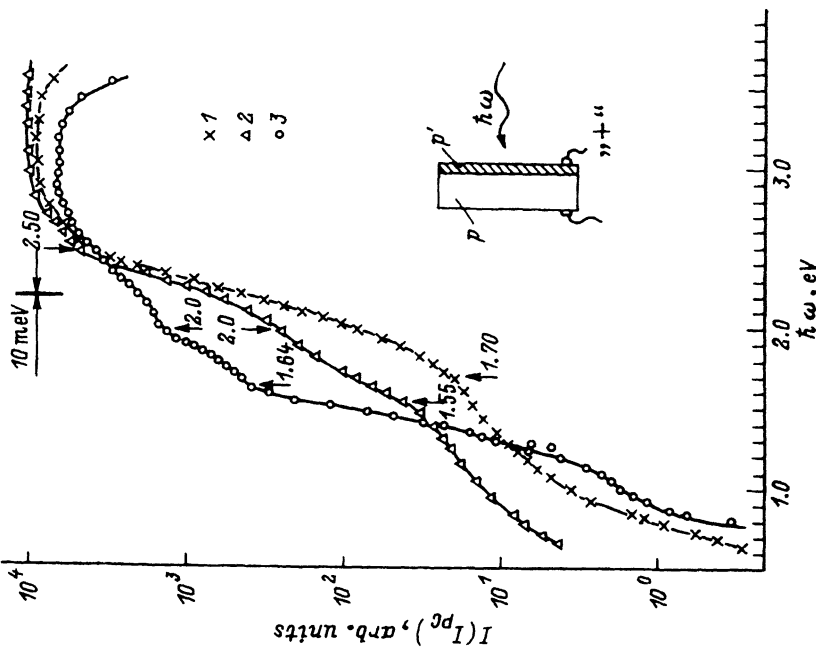


Рис. 12. Спектральные зависимости ФП слоев $ZnGeP_2$ полученных ТО кристаллов p -типа в присутствии фосфора и порошка $ZnGeP_2$.
 $T = 300$ К, $\Delta T = 0$, $T_{cr} = 800^\circ$ С, P_p , атм: 1 — 0.5, 2 — 8, 3 — 15.

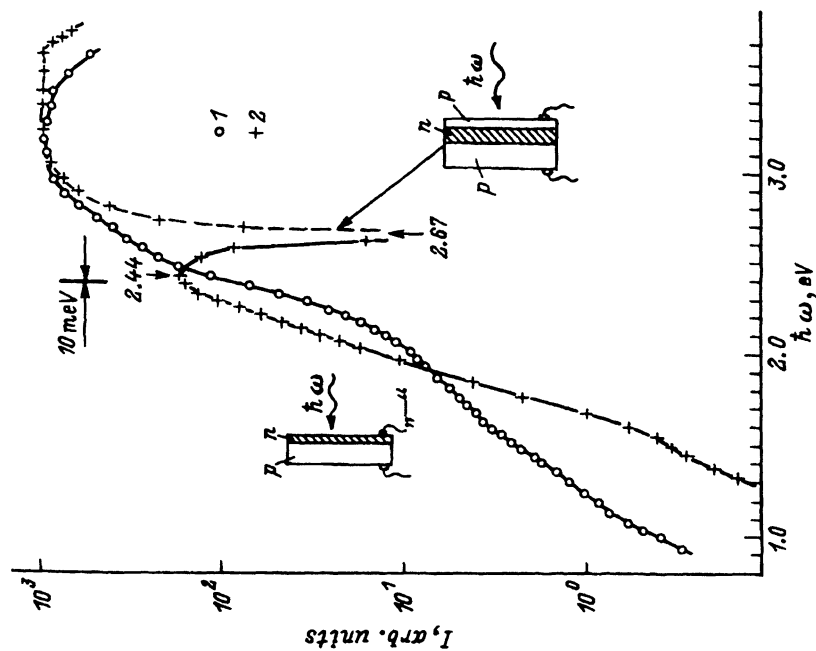


Рис. 11. Спектральные зависимости ФЧ структур подложка-слой из $ZnGeP_2$ при ТО в присутствии фосфора и порошка $ZnGeP_2$.
 $T = 300$ К, $\Delta T = 0$, $T_{cr} = 800^\circ$ С, P_p , атм: 1 — 0.5, 2 — 15. Полярность наружного слоя: сплошная кривая — плюс, пунктир — минус.

Таблица 4. Электрические свойства слоев $ZnGeP_2$, полученных термообработкой объемных кристаллов совместно с буферным веществом и фосфором в условиях $\Delta T = 0$

Характеристика образцов	№ образцов	T_{cr} , °C	P_F , атм	τ , ч	d_I , мкм	Тип проводимости	$T = 300$ К			E , эВ	U , В
							ρ , Ом·см	$1/ Re $, см ⁻³	$ R /\rho$, см ² /В·с		
Исходный кристалл	59	-	-	-	150	p	10^7	$2 \cdot 10^{10}$	30	0.55	-
То же	60	800	-	8	100	p	10^7	$3 \cdot 10^{10}$	27	0.55	0
Слой	110	800	0.3	12	10	p	45	$2 \cdot 10^{17}$	1	0	0
"	9	800	0.5	21	10	n					$-(0.3-0.4)$
"	121	800	3	12	4	n					-0.2
"	117	800	4	12	4	n	6		0		-0.2
"	59	800	8	7	4	n					-0.3
"	116	800	10	12	1	n					-0.2
"	83	800	12	8	1	p	10^5	$4 \cdot 10^{12}$	17	0.55	+0.2
"	45	800	15	8	1	p					-0.1

Таблица 5. Электрические свойства слоев $ZnGeP_2$, полученных термообработкой объемных кристаллов p -типа проводимости совместно с буферным веществом и фосфором в условиях $\Delta T \neq 0$

Характеристика образцов	№ образцов	T_{cr} , °C	P_F , атм	τ , ч	d_I , мкм	Тип проводимости	$T = 300$ К			E , эВ	U , В
							ρ , Ом·см	$1/ Re $, см ⁻³	$ R /\rho$, см ² /В·с		
Слой	24	810	0.5	70	10	n	77	$2.6 \cdot 10^{16}$	3	0.07	-
"	94	805	0.5	26	10	n	10	-	-	-	-0.46
"	74	810	0.5	70	12	n	60	-	-	-	-0.40
"	16	830	0.5	120	20	n	2.5	$1.5 \cdot 10^{16}$	10	0.06	-
"	18	830	0.5	120	20	n	10	$1.3 \cdot 10^{16}$	20	-	-
"	108	850	0.5	70	15	n	33	$2.0 \cdot 10^{17}$	10	0	-

Спектры ФП типичных слоев n - и p -типа, образованных вследствие ТО в рассматриваемых условиях, приводятся на рис. 12. Характерно, что изменение P_p в широком диапазоне не отражается на виде спектров ФП: наблюдается четкий излом при $\hbar\omega \approx 2.4$ эВ и максимум ФП достигается в глубине фундаментального поглощения. Обращает на себя также внимание быстрый спад fotocувствительности структур при $\hbar\omega < 2$ эВ.

б) Контроль P_p посредством температуры источника фосфора T_s требует $\Delta T \neq 0$. Как показано в табл. 5, ТО в указанных условиях при $P_p \approx 0.5$ атм приводит к образованию слоев n -типа с концентрацией свободных электронов $n = 10^{16} - 10^{17}$ см $^{-3}$ и $\rho \approx 2 - 100$ Ом·см. Независимо от характера освещения слои всегда заряжались отрицательно. Спектр ФЧ таких структур представляет собой кривую с максимумом при $\hbar\omega \approx 2.2$ эВ и резким спадом фотоответа вблизи E_G (рис. 13). Последнее обстоятельство связано с тем, что удаление активной обла-

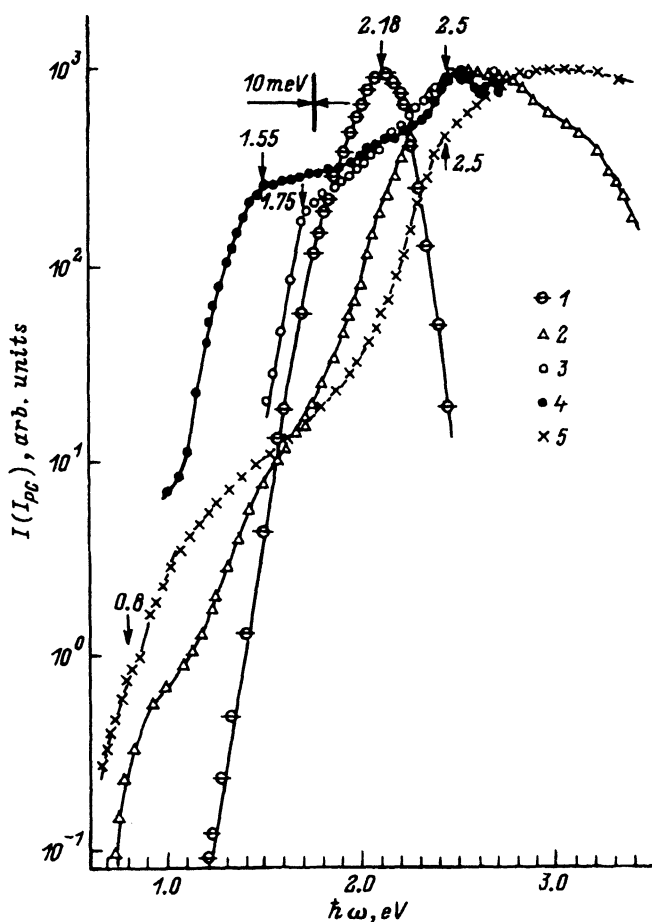


Рис. 13. Спектральные зависимости ФЧ n - p - $ZnGeP_2$ (1 — образец 94, $T_{cr} = 800^\circ C$, $P_p = 0.5$ атм) и ФП слоев n -типа (2 — образец 26, 3 — образец 74, 4 — образец 94) и p -типа (5 — образец 87), полученных ТО кристаллов p -типа в присутствии фосфора и порошка $ZnGeP_2$ при $\Delta T \neq 0$.

сти перехода от освещаемой поверхности структуры превышает глубину проникновения света из указанной области энергий. С ростом $P_R > 3$ атм в спектрах фототока возникает инверсия, свидетельствующая об образовании в указанных условиях чередующихся n - p -границ по направлению в глубь кристалла.

Спектры ФП нескольких слоев n -типа, полученных при $P_R \approx 0.5$ атм и $\Delta T \approx 400 - 450^\circ \text{C}$, по сравнению со спектром ФП слоя p -типа, образованного при более высоком P_R , приведены на рис. 13. Абсолютный максимум ФП слоев n -типа достигается вблизи энергии прямых A -переходов. Характерно, что при $\hbar\omega \approx 2.5$ эВ ФЧ слоев n -типа существенно выше, чем p -типа. В ряде образцов n -типа для спектров ФП типично наличие четких ступенек при энергиях фотонов 1.55 и 1.75 эВ. Следует также подчеркнуть, что ТО в условиях $\Delta T \neq 0$ по отношению к $\Delta T = 0$ при близких значениях P_R вызывает повышение фотоответа в длинноволновой области спектра (рис. 12,13).

5.5. С целью обнаружения возможной анизотропии токопереноса электронов исследования зависимостей $R(T)$ и $\rho(T)$ проведены на слоях, образованных ТО пластин p -типа с ориентациями (110) и (001) [49]. Из табл. 6 видно, что в результате конверсии типа проводимости получены слои ZnGeP_2 с эффективной концентрацией электронов до $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при значениях $U_n \approx 1-40 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Измерения кинетических эффектов в зависимости от ориентации электрического и магнитного полей относительно с показывают, что перенос электронов практиче-

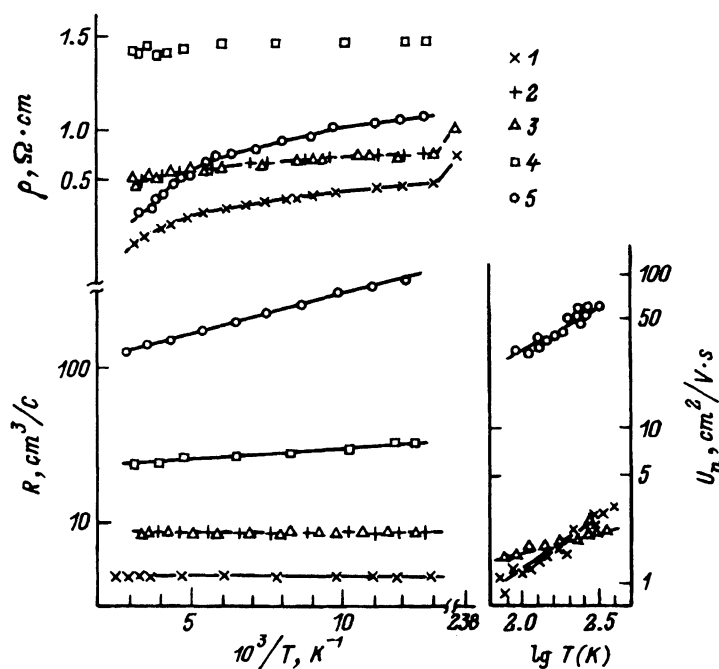


Рис. 14. Температурная зависимость удельного сопротивления (1-3 — $V_p \parallel c$, 2,4,5 — $V_p \perp c$), постоянной Холла (1-3 — $V_R \perp c$, 2,4,5 — $V_R \parallel c$) и холловской подвижности электронов в слоях n - ZnGeP_2 .

№ образцов: 1 — 39, 2,3 — 111, 4 — 108, 5 — 16-1. Параметры слоев даны в табл. 6.

Таблица 6. Электрические свойства слоев ZnGeP₂ n-типа проводимости при T = 300 K

Характеристика образцов	№ образцов	T _{ср} , °C	Ориентация	Тип проводимости	1/ R _{el} , см ⁻³	ρ, Ом·см	E, эВ	R /ρ, см ² /В·с
Объемный монокристалл	111	-	i c, i ⊥ c	p	2 · 10 ¹⁰	10 ⁷	0.55	30
Слой	16-1	830	i ⊥ c	n	4 · 10 ¹⁶	2.9	0.02	40
"	16-2	830	i ⊥ c	n	1.5 · 10 ¹⁶	2.5	0.02	10
"	108	850	i ⊥ c	n	2.2 · 10 ¹⁷	33	0	10
"	111-1	700	i c	n	6.5 · 10 ¹⁷	4.5	0	2.0
"	111-2	700	i ⊥ c	n	6.3 · 10 ¹⁷	4.8	0	1.5
"	114	700	i c	n	5.0 · 10 ¹⁸	1.8	0	1.0
"	39	700	-	n	1.3 · 10 ¹⁸	1.8	0	2.5
"	125	500	-	n	1.0 · 10 ¹⁷	1.8	0	20

Таблица 7. Электрические свойства слоев ZnGeP₂, полученных термообработкой объемных монокристаллов p-типа проводимости совместно с буферным веществом и цинком в условиях ΔT → 0

Характеристика образцов	№ образцов	T _{ср} , °C	P _{Zn} , атм	τ, ч	d _l , мкм	Тип проводимости	ρ _{300 K} , Ом·см	T = 300 K		E, эВ	U, В
								1/ R _{el} , см ⁻³	R /ρ, см ² /В·с		
Объемный монокристалл	108	-	-	-	200	p	10 ⁷	2 · 10 ¹⁰	30	0.55	0
Слой	55	800	0.4	0.2	1	p	60	2 · 10 ¹⁷	1	0.1	+0.005
"	56	800	0.2	1	3	p	1.4	8 · 10 ¹⁷	5	-	-
"	109	800	0.2	2	3	p	25	-	-	0.03	+0.001
"	49	800	0.2	0.5	2	p	7	5 · 10 ¹⁷	1	-	-

ски изотропен, что соответствует теоретическим расчетам анизотропии эффективных масс [8].

На рис. 14 приведены кривые $R(T)$ и $\rho(T)$ для типичных слоев n -типа с сопротивлениями, близкими к минимальным для n -ZnGeP₂. Оказалось, что в слоях с $n > 10^{17}$ см⁻³ в диапазоне 77–450 К постоянная Холла не зависит от температуры. С учетом того что в таких образцах $\rho_{4.2\text{K}}/\rho_{77\text{K}} \approx 1.5$ можно считать доказанным, что образующиеся в ZnGeP₂ доноры являются мелкими ($E_D \lesssim 10$ мэВ), причем с понижением $n < 10^{17}$ см⁻³ происходит, как и в материале p -типа, возрастание E_D . Холловская подвижность электронов с ростом температуры следует закону $U_n \sim T^\chi$, где $\chi = 0.5-0.7$ (рис. 14), и определяется, по-видимому, преобладанием рассеяния электронов на статических дефектах решетки.

5.6. Термообработка p -ZnGeP₂ в условиях, когда давление паровой фазы задается цинком [50] позволила снизить удельное сопротивление до 10^7 раз и увеличить p по сравнению с данными для объемного

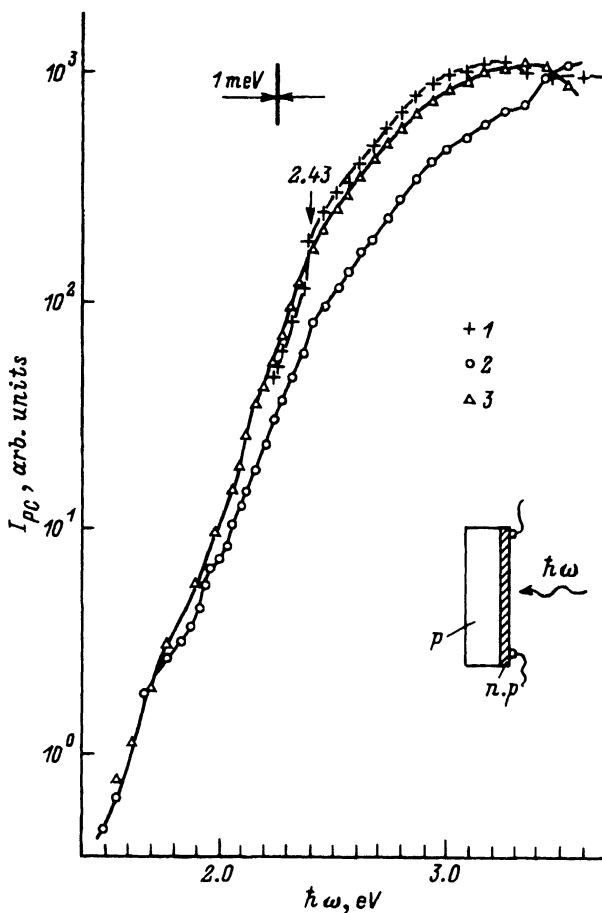


Рис. 15. Спектральные зависимости фототока p' - p -структур из ZnGeP₂ (1 — образец 109) и ФП слоев этой структуры (2 — образец 109, 3 — образец 49). полученных ТО при $T_{cr} = 800^\circ\text{C}$ в присутствии цинка и порошка ZnGeP₂.

материала (табл. 7). В слоях p -типа, как и у объемных кристаллов, наблюдалось уменьшение E_a с ростом p . Кинетические коэффициенты R и ρ в слоях p -типа не обнаружили чувствительности к изменениям в направлении токопереноса дырок^[50].

Естественное легирование ZnGeP_2 собственными акцепторами в найденных условиях^[50] позволяет превысить уровень легирования этого соединения примесными акцепторами. Величины и характер $U_p(T)$ свидетельствуют, что в слоях рассеяние дырок ограничивается статическими дефектами решетки, концентрация которых контролируется условиями термодинамического равновесия.

Спектры ФЧ p' - p -структур имеют характерный для n - p -переходов из ZnGeP_2 вид с максимумом в области A -переходов (рис. 15). Сходная спектральная зависимость проявляется и в ФП слоев, входящих в состав p' - p -структур. Спектры ФП слоев, как и исходные кристаллы p -типа, имеют вид широких бесструктурных полос с изломами в области энергий $1.5 \div 1.6$ и $1.9 \div 2.0$ эВ. По отношению к исходным кристаллам в слоях p -типа фотоответ при $\hbar\omega < 2.5$ эВ возрастает, что связано с увеличением концентрации соответствующих центров.

5.7. При анализе модели дефектов решетки используем принцип аналогий и состояние изученности этого вопроса в аналоге ZnGeP_2 -фосфиде галлия, для которого вакансии в галлиевой подрешетке считаются акцепторами, а V_P — донорами^[51-53]. Существует и другая точка зрения на поведение вакансий в соединениях III-V. Так, например, в^[54] высказано мнение о том, что V_{Ga} и V_P могут играть роль акцепторов. По-видимому, эксперименты по радиационному легированию свидетельствуют о различиях в поведении двух типов вакансий^[55]. Поэтому по аналогии с изоэлектронным аналогом GaP предположим, что в ZnGeP_2 вакансии V_{Zn} и V_{Ge} — акцепторы, а V_P — доноры. Поскольку в бинарных соединениях типа AB всегда $[V_A][V_B] = K(T)$, в тройном можно ожидать выполнения аналогичного соотношения $[V_{Zn}][V_{Ge}][V_P] = K(T)$.

Исходя из схемы термической диссоциации ZnGeP_2 (1), можно предположить также, что $[V_{Ge}] \ll [V_{Zn}]$. Тогда атомам Ge представляется две возможности образовывать антиструктурные дефекты Ge_{Zn} — донор или Ge_P — акцептор. Произведем отбор возможных вариантов собственных дефектов с учетом рассмотренных выше результатов изучения влияния отклонений от стехиометрии на фотоэлектрические свойства ZnGeP_2 .

Экспериментальные данные позволяют считать, что высокая концентрация донорных центров N_D , которая возникает в ZnGeP_2 под влиянием ТО при $P_{\text{tot}}^{\text{min}}$, а также при низких значениях P_P , может быть приписана вакансиям V_P . В этих условиях $[V_P] > [V_{Zn}] > [V_{Ge}]$ и поэтому выполняется соотношение $N_D > N_A$, что приводит к конверсии $p \rightarrow n$. С ростом P_P происходит снижение $[V_P]$, в результате чего ρ_i увеличивается, а начиная с некоторых P_P наблюдается $N_D < N_A$, и, следовательно, конверсия не происходит. Некоторые отличия во влиянии ТО зависят от наличия буферного вещества в объеме или его отсутствия и носят количественный характер. После ТО при высоких значениях P_P (с порошком или без него) электрические свойства ZnGeP_2 приближаются к свойствам исходных кристаллов p -типа. Количественные различия в величинах P_P , при которых происходит конверсия в случае

наличия буферного вещества или в его отсутствие, связаны с тем, что в последнем случае процесс диссоциации (1) при $T_{cr} = \text{const}$ всецело определяется только избыточным P_p . То обстоятельство, что в отсутствие буферного вещества слои n -типа еще образуются при достаточно высоких значениях $P_p \approx 15$ атм, можно приписать также образованию донорных центров другого типа, например P_{Zn} . В присутствии буферного вещества $[V_{Zn}]$ снижается, и, по-видимому, процесс образования доноров P_{Zn} в значительной степени подавляется. В таком случае становится понятным то обстоятельство, что при ТО $ZnGeP_2$ совместно с буферным веществом и фосфором, уже начиная с $P_p \approx 8$ атм, $[V_p]$ становится такой, что $N_D \lesssim N_A$.

Таким образом, основными донорными дефектами в $ZnGeP_2$ следует считать V_p и антиструктурные дефекты P_{Zn} . Поскольку при $T_{cr} \approx 800^\circ \text{C}$ было обнаружено, что ТО при P_{tot}^{min} приводит к образованию электрически неоднородных слоев, можно полагать, что при этом $[V_p] \approx [V_{Zn}]$. Введение P в этих условиях проявилось в том, что слои вновь становились достаточно низкоомными и были n -типа. Это может происходить из-за того, что растет концентрация доноров типа P_{Zn} и падает, соответственно, концентрация акцепторов типа V_{Zn} .

Дырочный тип проводимости и низкое сопротивление слоев, образующихся при взаимодействии $ZnGeP_2$ с парами Zn , могут быть обусловлены антиструктурными дефектами Zn_p . Действительно, ТО в парах цинка вызывает образование V_p , которые в отсутствие цинка как раз и приводили к образованию слоев n -типа. Однако донорное действие V_p теперь подавляется за счет того, что цинк занимает свободные узлы фосфора. В результате и происходит образование низкоомных слоев p -типа.

Из спектров ФП однородных слоев, легированных собственными дефектами, и ФЧ структур подложка-слой следует, что образующиеся в процессах ТО донорные и акцепторные центры приводят, как правило, к уменьшению крутизны длинноволнового спада фотоответа и росту ФЧ, связанной с фотоактивным поглощением на уровнях дефектов. Однако наблюдавшиеся особенности в виде изломов и максимумов присутствуют в спектрах ФП слоев n - и p -типа, в результате чего затруднительно приписать эти особенности конкретным центрам. Вероятно, это связано с тем, что ТО приводит в основном лишь к изменениям в соотношении концентраций родственных доноров и акцепторов, сопровождающимся конверсией при $N_D > N_A$. Поскольку конкуренция происходит в основном между одними и теми же дефектами, спектры ФП слоев n - и p -типа содержат сходные особенности. Пожалуй, только длинноволновую ступеньку при $\hbar\omega \approx 0.8$ эВ ($T = 300$ К), ярко проявляющуюся в спектрах ФП слоев n -типа с высокой концентрацией электронов (рис. 8, 10), можно связать с переходами фотоэлектронов с уровня $E_C - 0.8$ эВ в зону проводимости. Поскольку при понижении температуры до 77 К рассматриваемая особенность в спектрах ФП смещается в коротковолновую область с такой же скоростью, как и излом в области прямых оптических переходов, этот уровень следует приписать многозарядному акцептору. Электроны с донорных уровней заполняют нижний уровень акцепторного центра, в результате чего реализуется возможность возбуждения электронов с расположенного на расстоянии 0.8 эВ от дна зоны проводимости верхнего акцепторного уровня в зону проводимости. По-видимому, в работе [56] при температурах вы-

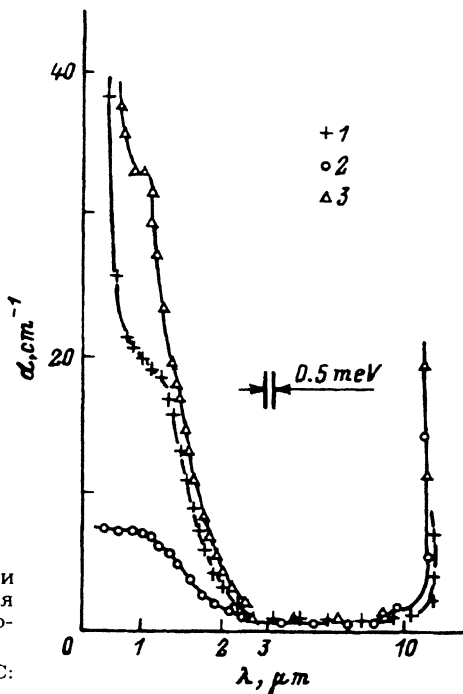


Рис. 16. Спектральные зависимости коэффициента оптического поглощения $ZnGeP_2$ после ТО в присутствии порошка $ZnGeP_2$.

$T = 300$ К. 1 — исходный кристалл, $T_{cr}, ^\circ C$: 2 — 23, 2 — 500, 3 — 800. $\Delta\tau_A \approx 110$ ч.

ше 700 К в кристаллах $n-ZnGeP_2$ наблюдалась ионизация электронов с аналогичных уровней с энергией активации ≈ 0.8 эВ, которые были идентифицированы как доноры с глубокими уровнями.

6. В результате исследований влияния ТО на оптическое поглощение $ZnGeP_2$ был обнаружен эффект термического просветления [57]. Оказалось, что выбор температуры процесса позволяет увеличить или понизить поглощение $ZnGeP_2$ в области 0.6–3 мкм (рис. 16). Изохронный отжиг кристаллов показывает, что эффект возникает при $T_{cr} \approx 450 \div 550^\circ C$. При более низких температурах он замедляется настолько, что за доступные времена ТО изменения α незначительны. С другой стороны, ТО при $T_{cr} > 600^\circ C$ приводит уже к увеличению α , что обусловлено образованием дополнительных центров, определяющих рост поглощения. Эффект просветления включает две стадии. На первой происходит резкий спад поглощения, который затем замедляется, и α стремится к насыщению. Минимум $\alpha_{1,1} \approx 4-5$ см $^{-1}$ воспроизводимо достигался во всех кристаллах за времена ТО $\tau \approx 150$ ч при $T_{cr} = 500^\circ C$.

7. Согласно расчету [7,8], энергетический спектр $ZnGeP_2$ характеризуется множеством оптических переходов, интенсивность которых определяется поляризацией света. Вследствие этого можно было ожидать, что явления, связанные с фотоактивным поглощением света, проявят выраженную анизотропию [12].

Рассмотрим результаты изучения анизотропии ФП гомогенных кристаллов $p-ZnGeP_2$. Для изучения анизотропии ФЧ была разработана методика, в основе которой лежит измерение поляризационных индикатрис

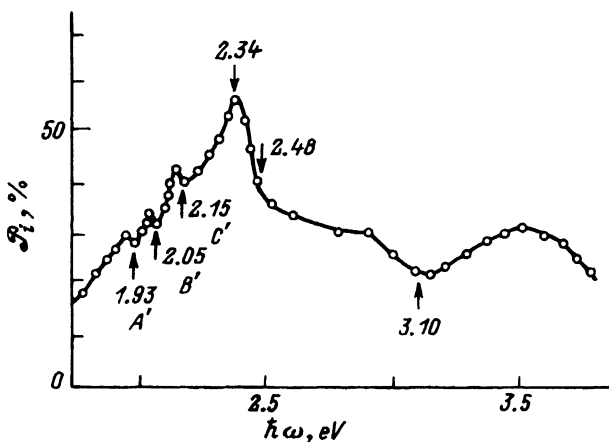


Рис. 17. Спектральная зависимость коэффициента естественного фотоплеохроизма $p\text{-ZnGeP}_2$ при $T = 300$ К.

фототока i_φ . Ориентированная пластина полупроводника освещается пучком линейно-поляризованного излучения (ЛПИ) и регистрируется зависимость i от угла φ между электрическим вектором световой волны \mathbf{E} и \mathbf{c} — поляризационная индикатриса. По экстремальным значениям i_φ рассчитывается коэффициент фотоплеохроизма (КФ):

$$P_i = \left(\frac{i^{\parallel} - i^{\perp}}{i^{\parallel} + i^{\perp}} \right) 100\%, \quad (4)$$

где i^{\parallel} и i^{\perp} — фототоки при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ и $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$. В случае освещения полупроводника вдоль нормали ($\Theta = 90^\circ$) к приемной плоскости, параллельной \mathbf{c} , характеристика получила название естественного фотоплеохроизма P_i , поскольку обусловлена фундаментальными параметрами полупроводника. КФ по виду выражения аналогичен плеохроизму P_α , характеризующему анизотропию поглощения. В общем случае P_i и P_α могут отличаться по величине, знаку и спектральному контуру. Если достигается тождественность этих параметров, то P_i можно применять для характеристики оптической анизотропии и определения фундаментальных характеристик полупроводника. КФ несет информацию об анизотропии оптических и электронных процессов и является более мощным инструментом по сравнению с чисто оптической характеристикой P_α . Измерения P_i позволяют анализировать анизотропию оптоэлектронных процессов в области сильного и слабого поглощения и судить о возможностях создания поляризационных фотодетекторов на новых материалах.

Экспериментальные исследования позволили установить, что зависимости i_φ и α_φ в определенных условиях следуют закону Малюса, причем $i^{\parallel} > i^{\perp}$, и сильно поглощаемый свет $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ вызывает больший фототок. При освещении ZnGeP_2 вдоль оси \mathbf{c} фототок и поглощение не зависят от поляризации, что характеризует ZnGeP_2 как одноосную среду. Практические следствия из этих фактов сводятся к тому, что поляризационные измерения ФП могут применяться для: а) изучения анизотропии энергетического спектра, б) ориентации анизотропных кристаллов и в) контроля разориентации в структуре тонких анизотропных слоев [12].

Фотоплетохроизм $ZnGeP_2$, определенный из измерений ФП (рис. 17), во всем исследованном диапазоне энергий падающих фотонов оказался положительным. Максимальное значение $P_i \simeq 55\%$ достигается вблизи энергии минимальных прямых переходов $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$, а его коротковолновый спад при $\hbar\omega > 2.34$ эВ свидетельствует об усилении поглощения на переходах $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$ и $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$, разрешенных преимущественно при $E \perp c$. Спад КФ при $\hbar\omega > 2.5$ эВ замедляется, что согласуется с выводом работы [58] о наличии в высокоэнергетической области спектра $ZnGeP_2$ анизотропных оптических переходов. Минимум P_i при $\hbar\omega \simeq 3.1$ эВ можно, по-видимому, сопоставить со структурой E_2 , связываемой с переходами $N_1 \rightarrow N_2$, происходящими преимущественно в поляризации $E \perp c$ [58].

На длинноволновом спаде P_i (рис. 17) ярко проявляются три минимума, спектральное положение которых позволяет связать их с псевдопрямыми переходами в низший минимум зоны проводимости [59]. Поскольку эти переходы разрешены при $E \perp c$, они приводят к появлению минимумов на фоне положительного фотоплетохроизма.

Следует отметить удовлетворительное соответствие КФ и степени поляризации ИР $ZnGeP_2$ в примесной области [45]. Это свидетельствует о выполнимости закона Кирхгофа для процессов излучения и поглощения.

Высокий фотоплетохроизм, достигнутый на ориентированных в плоскости (100) пластинах $ZnGeP_2$, открыл перспективы использования этого полупроводника в поляризационных фильтрах и фотоанализаторах ЛПИ [12, 60].

8. Первые фоточувствительные структуры на $ZnGeP_2$ получены еще до решения проблемы конверсии типа проводимости и это были барьеры Шоттки $Cu-p-ZnGeP_2$ [61]. ФЧ к интенсивности излучения в таких структурах проявляется в широком диапазоне энергий фотонов 0.9–3.3 эВ при 300 К. Оцененная из фаулеровского закона высота энергетического барьера $\varphi_B \simeq 0.7-0.8$ эВ контролируется состоянием поверхности. Крутизна экспоненциального увеличения фототока в фундаментальной области соответствует характеру межзонного оптического поглощения в $ZnGeP_2$ [59].

На основании изучения процессов естественного легирования была развита технология создания гомодиодных структур [12]. Диоды получены ТО ориентированных пластин $p-ZnGeP_2$ совместно с Р и буферным веществом, а также при P_{tot}^{min} . Максимальная вольтовая ФЧ таких структур достигает 10^5 В/Вт, а токовая 1 мА/Вт при 300 К. Созданные путем естественного легирования гомодиоды $n-p-ZnGeP_2$ обнаружили высокую ФЧ к ЛПИ. Из поляризационных индикатрис фототока короткого замыкания следует, что при освещении плоскости (001), когда свет падает вдоль оси c , фототок не изменяется при вращении E вокруг тетрагональной оси (рис. 18, кривая 4). В геометрии освещения, когда свет падает на параллельную оси c плоскость (100), зависимость i_φ подчиняется закону Малюса [12].

Полученные на кристаллах $ZnGeP_2$ p -типа проводимости $n-p$ -структуры обнаруживают в основном два типа спектров ФЧ (рис. 18, 19). При освещении со стороны слоя в диодах с толщинами слоя $d_i \lesssim 1$ мкм (рис. 18) фототок короткого замыкания во всей спектральной

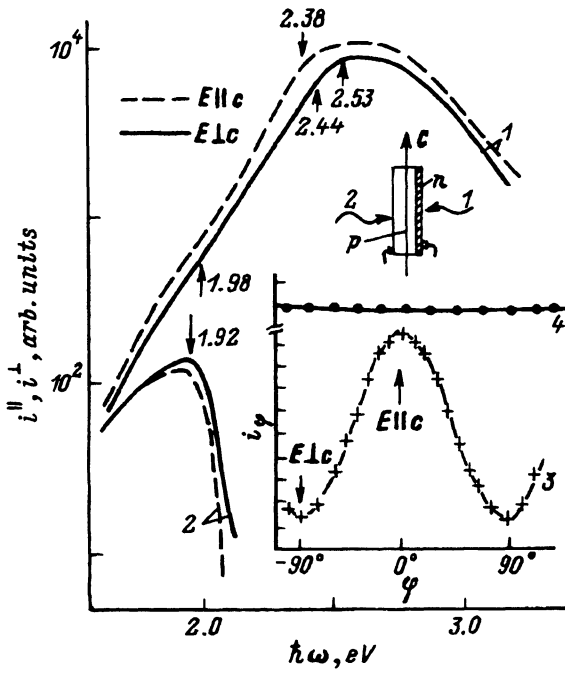


Рис. 18. Спектральные зависимости фототока короткого замыкания $n-p$ - $ZnGeP_2$ при освещении ЛПИ со стороны слоя (1) и подложки (2) при $T = 300$ К.

Образец 111, $d_1 \approx 1$ мкм. На вставке — поляризационные индикатрисы фототока, когда приемная плоскость ориентирована в кристаллографической плоскости (100) — 3 и (001) — 4.

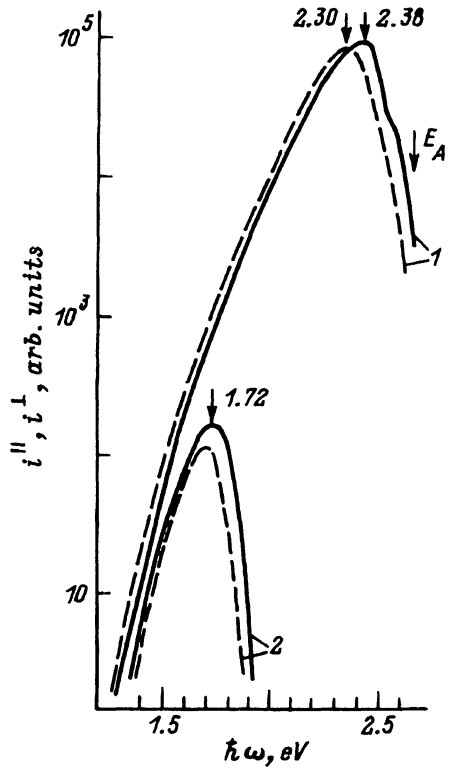


Рис. 19. Спектральные зависимости фототока короткого замыкания $n-p$ - $ZnGeP_2$ при освещении ЛПИ со стороны слоя n -типа (1) и подложки (2) при $T = 300$ К. (Образец 74. $d_1 \approx 10$ мкм).

области оказывается выше при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$, чем при $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$, а в глубине фундаментального поглощения спад ФЧ выражен не столь сильно, как в диодах второго типа, что позволяет наблюдать фотоответ до $\hbar\omega \simeq 4$ эВ. В таких структурах на спектрах фототока при $\hbar\omega \simeq 2$ эВ наблюдаются особенности в виде перегибов для обеих поляризаций света, а в области 2–2.4 эВ фототок увеличивается экспоненциально с ростом энергии фотонов. Этот рост описывается крутизной $S \simeq 10$ эВ⁻¹, что соответствует уровню значений, характеризующих спектры α псевдопрямозонных кристаллов II–IV–V₂ [59]. Из рассмотрения спектров ФЧ гомодиодов следует, что параметр S уменьшается по мере увеличения фотоответа в длинноволновой области ($\hbar\omega < 2$ эВ). Четкая ступенька при $\hbar\omega = 2.38$ эВ для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$, перегиб при $\hbar\omega = 2.44$ эВ и излом при $\hbar\omega = 2.53$ эВ в поляризации $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ согласуются с энергией прямых межзонных переходов в ZnGeP₂. Соотношение $i^{\parallel} > i^{\perp}$ соответствует данным оптического поглощения ZnGeP₂ в поляризованном свете ($\alpha^{\parallel} > \alpha^{\perp}$ в области 2.0–2.2 эВ [62]), что позволяет связать характер поляризационной ФЧ в диодах со сравнительно слабо выраженным влиянием поверхностной рекомбинации на фотоответ при $\hbar\omega > E_A$ с поляризационной зависимостью α . Действительно, более сильно поглощаемый в ZnGeP₂ свет в поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ обеспечивает и больший фототок i^{\parallel} . При освещении таких структур со стороны базы $d_S > d_I$ свет с поляризацией $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ генерирует носители на большем расстоянии от слоя объемного заряда, так что коэффициент собирания фотогенерированных носителей для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ оказывается меньшим, чем для более проникающего света $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$. Вследствие этого $i^{\perp} > i^{\parallel}$ и наблюдается противоположное влияние поляризации на фотоответ по сравнению с освещением диода со стороны тонкого слоя n -типа.

Спектры ФЧ диодов второго типа при освещении их со стороны слоя n -типа обнаружили резкий коротковолновый спад i практически до нуля вблизи энергии прямых переходов E_A (рис. 19). Толщина слоев n -типа в таких диодах $d_I \gtrsim 10$ мкм. В длинноволновой области, так же как в случае диодов первого типа, наблюдается преобладание параллельной составляющей фотоответа i^{\parallel} над перпендикулярной i^{\perp} . В то же время с наступлением коротковолнового спада фотоответа при $\hbar\omega > 2.3$ эВ влияние поляризации становится противоположным, т.е. $i^{\perp} > i^{\parallel}$. В последнем случае из-за большого значения d_S коэффициент собирания носителей для сильно поглощаемого света $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ оказывается меньше коэффициента собирания носителей, генерируемых более проникающим светом $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ ($Q^{\parallel} < Q^{\perp}$). Можно думать, что в случае освещения диодов со стороны базы величина d_S является достаточной для обеспечения $Q^{\parallel} < Q^{\perp}$ во всей спектральной области ФЧ, тогда как при освещении со стороны слоя ($d_S \gg d_I$) соотношение $Q^{\parallel} < Q^{\perp}$ начинает выполняться лишь в области сильного оптического поглощения, когда глубина проникновения света становится меньше удаления слоя объемного заряда от освещаемой плоскости.

При освещении n - p -ZnGeP₂ со стороны тонкого слоя в случае $d_I \ll 1$ мкм знак P_i положителен в области энергий от 1 до 4 эВ (рис. 20, кривая 1). Максимум $P_i \simeq 25$ –50% реализуется при $\hbar\omega \simeq 2.34 \div 2.39$ эВ и хорошо воспроизводится для различных диодов как по энергетиче-

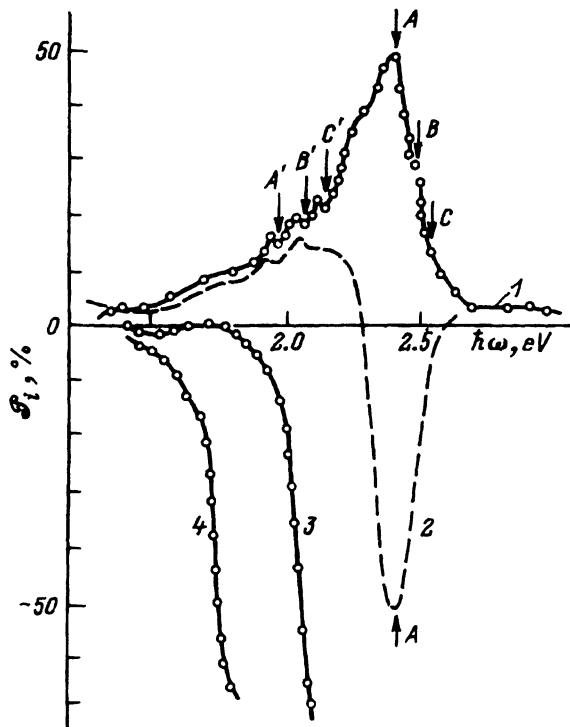


Рис. 20. Спектральные зависимости КФ n - p -переходов из ZnGeP_2 .

Освещение диода: 1, 2 — со стороны слоя n -типа; 3, 4 — со стороны базы; 1, 3, 4 — диод без выраженного коротковолнового спада фототока в глубине фундаментального поглощения, 2 — диод с резким коротковолновым спадом фототока при $\hbar\omega \approx 2.5$ эВ. $d_1 \approx 20$ мкм. d_s , мм: 1-3 — 1.3, 4 — 2.0. Кривые 1, 3, 4 — образец 111, 2 — образец 74.

скому положению, так и по абсолютной величине. Важно подчеркнуть, что максимум КФ реализуется при $\hbar\omega \approx E_A$, а его знак согласуется с правилами отбора для прямых переходов $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$. Разрешенные преимущественно при $E \perp$ с псевдопрямые переходы четко проявились на длинноволновом спаде положительного фотополюхроизма в виде минимумов, энергетическое положение которых соответствует полученному из λ -модулированных спектров α [62]. Отсутствие инверсии знака КФ в области псевдопрямых переходов свидетельствует о том, что сила их осцилляторов значительно ниже, чем для разрешенных в поляризации $E \perp$ с прямых переходов при $\hbar\omega_A \approx 2.39$ эВ. Резкий коротковолновый спад КФ при $\hbar\omega > 2.39$ эВ вызван влиянием оптических переходов из отщепленных кристаллическим полем и спин-орбитальным взаимодействием подзон валентной зоны в зону проводимости, которые преимущественно разрешены при $E \perp$ с. В области $\hbar\omega = 2.65$ эВ на кривой P ; имеется резкий максимум, свидетельствующий о наличии разрешенных при $E \parallel$ с оптических переходов в ZnGeP_2 , которые в термомодулированных спектрах не наблюдались [58]. Рост КФ при $\hbar\omega > 3$ эВ можно связать с анизотропией фотоактивного поглощения, обусловленного оптическими переходами в различные точки зоны Бриллюэна. Спектр КФ этих диодов соответствует спектру фотополюхроизма, получаемому из измерений ФП как базы, так и слоя, образующих диоды [60].

Во втором типе диодов при освещении со стороны слоя знак КФ положителен лишь в области поглощения, когда глубина проникновения падающего излучения $1/\alpha > d_1$ (рис. 20, кривая 2). Наблюдаемые различия в форме спектров КФ и значениях при $\hbar\omega < 2$ эВ свидетельству-

ют, вероятно, о различной анизотропии фотоактивного поглощения с участием дефектов решетки разной природы. С ростом $\hbar\omega > 2$ эВ в таких диодах, в отличие от диодов первого типа, происходит спад положительного КФ такой, что при некотором значении $\hbar\omega$; фотоплетохроизм проходит через нуль и меняет знак на отрицательный. Положение точки инверсии зависит от параметров диода, контролируя которые можно смещать точку инверсии КФ.

В гомопереходах, активная область которых удалена от освещаемой поверхности на расстояния d , при длине диффузионного смещения $L \ll d$ фотоплетохроизм определяется соотношением [12]

$$P_i = \frac{\alpha^{\parallel} - \alpha^{\perp} \exp [(\alpha^{\parallel} - \alpha^{\perp})d]}{\alpha^{\parallel} + \alpha^{\perp} \exp [(\alpha^{\parallel} - \alpha^{\perp})d]}. \quad (5)$$

Из этого соотношения следует, что при $\alpha^{\parallel} > \alpha^{\perp}$ с ростом d происходит изменение знака P_i относительно P_{α} и амплитуда КФ стремится к 100%. Как видно из рис. 20, с увеличением d фотоплетохроизм падает по величине и меняет знак на отрицательный, затем его амплитуда стремится к 100% и происходит смещение самого спектра в длинноволновую область. Аналогично влияет на КФ и рост рекомбинационных потерь. Использование зависимостей P_i от d и скорости рекомбинации дает возможность контролировать поляризационные параметры гомодиодов: а) увеличивать $|P_i| \rightarrow 100\%$ и б) управлять спектральным контуром и диапазоном фотоплетохроизма [12].

Наряду с гомопереходами на ориентированных монокристаллах p -ZnGeP₂ были разработаны также fotocувствительные структуры, представляющие собой гетероконтакт с широкозонными оксидами (In₂O₃, SnO₂, ZnO и др.), электролитами и другими полупроводниками II-IV-V₂ [12, 63-65]. Например, ТО CdGeP₂ совместно с ZnGeP₂ были получены гетеропереходы CdGeP₂-ZnGeP₂, которые обнаружили новый эффект окна, состоящий в расширении спектрального диапазона поляризационной ФЧ. ТО ZnGeP₂ совместно с ZnGeAs₂ были получены структуры p' -ZnGe(As_xP_{1-x})₂- p -ZnGeP₂, обладающие высокой ФЧ в околокраевой для ZnGeP₂ спектральной области, актуальной с точки зрения регистрации квантов нелинейного взаимодействия [66, 67], исключая тем самым необходимость вывода излучения за пределы нелинейной среды. Кроме упомянутых структур была реализована и ФЧ границы ZnGeP₂ с электролитом. Все fotocувствительные структуры на ZnGeP₂ обладают фотоплетохроизмом и могут использоваться в качестве поляриметрических фотодетекторов.

9. Поиск путей повышения КФ остается одной из центральных проблем в развитии поляриметрических фотодетекторов [12]. Оно может происходить по пути привлечения новых полупроводников, повышения совершенства структур, управления рекомбинацией и т.п. Однако все эти меры не обеспечивают превышение рубежа $P_i = 100\%$. Новая идея превышения $P_i > 100\%$ была предложена в [68] и заключается в следующем. Если обеспечить режим фоторегистрации ЛПИ, в котором при изменении поляризации наступает изменение знака фототока, то из (4) следует, что абсолютная величина КФ выйдет за предел 100%. Новый эффект является следствием векторной природы фототока и он

в принципе невозможен в системах, в которых рабочим параметром выступает скалярная величина α . Действительно, из выражения для естественного плеохроизма

$$P_\alpha = \left(\frac{\alpha^{\parallel} - \alpha^{\perp}}{\alpha^{\parallel} + \alpha^{\perp}} \right) 100\% \quad (6)$$

вытекает, что P_α принципиально не может быть более 100%. Если же амплитуды разнонаправленных фототоков структуры совпадают, то тогда знаменатель в (4) стремится к нулю, а $P_i \rightarrow \pm\infty$. Из проведенного рассмотрения вытекает главное достоинство инверсии знака фототока поляриметрической структуры, которое заключается в гигантском возрастании КФ. Экспериментально эта идея была реализована впервые именно на $ZnGeP_2$ [12].

9.1. Методами естественного легирования монокристаллических пластин p - $ZnGeP_2$ с ориентацией (100) были созданы гомопереходы с вольтовой ФЧ 10^5 В/Вт при 300 К [69].

Упрощенная эквивалентная схема этих структур представляет собой последовательно включенные источник внешнего напряжения, n - p -переход и сопротивление «толстой» высокоомной базы. Результирующий фотоответ i определяется сложением токов от внешнего источника напряжения i_{out} и от генерируемого диодом фототока i_d . На рис. 21, *a*, *b* приведены примеры типичных спектров суммарного фототока n - p - $ZnGeP_2$ в зависимости от напряжения внешнего смещения V и геометрии освещения. При нулевом смещении полярность i нечувствительна к геометрии освещения и неизменна в диапазоне ФЧ диода, поскольку фототок структуры определяется только фотонапряжением, возникающим при разделении фотогенерированных носителей заряда полем n - p -перехода. Поэтому спектры фототока при $V = 0$ представляют собой i_d . Резкий коротковолновый спад $i_d \rightarrow 0$ (рис. 21, *b*, кривая 1) обусловлен тем, что при $\hbar\omega > 2.1$ эВ область генерации удаляется от слоя объемного заряда на расстояния, превышающие длину диффузионного смещения фотоэлектронов ($d > L_n$). Абсолютный максимум i при освещении диода со стороны слоя (рис. 21, *a*, кривая 1) реализуется в области высокого поглощения, связанного с межзонными переходами в $ZnGeP_2$.

Обратное смещение приводит к тому, что полярности фототоков i_{out} и i_d совпадают между собой и результирующий фотоответ $i = i_{out} + i_d$. По этой причине инверсия i в спектрах обратно смещенных диодов не наблюдалась, а полярность фототока соответствовала случаю $V = 0$. Из рис. 21, *b* следует, что обратное смещение приводит к сдвигу абсолютного максимума и длинноволнового крыла i в область меньших энергий на ≈ 100 мэВ, коротковолновая граница ФЧ при этом не претерпевает изменений, а при $\hbar\omega > 2.1$ эВ проявляется возрастающий с увеличением V фотоответ, спектр которого соответствует спектру ФП p - $ZnGeP_2$ в области фундаментального поглощения [60]. Отмеченная трансформация в спектрах фотоответа обратно смещенного диода связана с влиянием фотопроводящей базы, которое наиболее сильно сказывается в области $i_d \rightarrow 0$.

Отрицательная полярность внешнего смещения на слое приводит к тому, что i_{out} и i_d имеют встречное направление, а результирующий

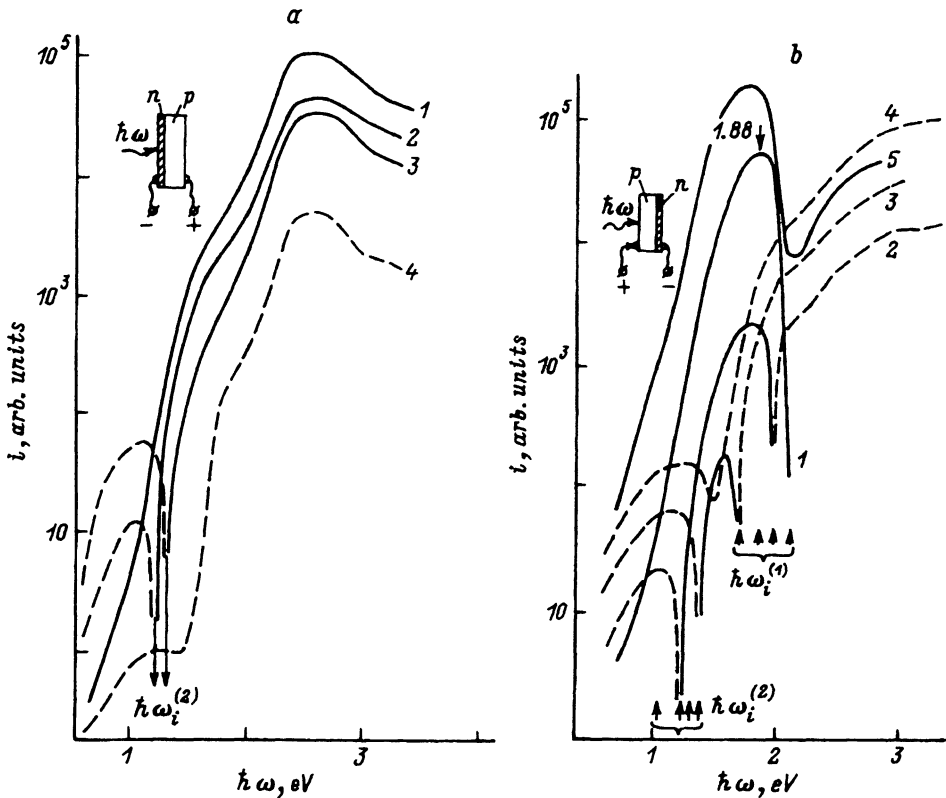


Рис. 21. Спектральные зависимости фототока структуры $n-p\text{-ZnGeP}_2$ при освещении со стороны базы неполяризованным излучением.

$T = 300$ К. Прямое смещение V , В: 1 — 0, 2 — -2.0, 3 — -4.6, 4 — -6.6. Обратное смещение: 5 — $V = 8.3$ В.

фототок структуры определяется их разностью. Как видно из рис. 21, a , b (кривые 2, 3), при небольших прямых смещениях в спектре i наступает инверсия его знака при некоторых характерных значениях энергии $\hbar\omega_i$, когда выполняется условие $i_d - i_{out} = 0$.

При освещении со стороны слоя удается инвертировать знак i только в длинноволновой области спектра — $\hbar\omega_i^{(2)}$. Это обстоятельство свидетельствует о том, что лишь в области относительно низкой ФЧ диода (рис. 21, a , кривые 2 и 3) при $\hbar\omega < 1.5$ эВ за счет внешнего прямого смещения удается обеспечить фотоответ, превышающий по амплитуде i_d . В прямо смещенном диоде $\hbar\omega < \hbar\omega_i^{(2)}$ выполняется $i_{out} > i_d$, а при $\hbar\omega > \hbar\omega_i^{(2)}$, наоборот, $i_d > i_{out}$.

В спектре фототока структур, освещенных со стороны «толстой» базы ($d > L_n$) при $V = \text{const}$, как видно из рис. 21, b , обнаруживаются одна или две точки инверсии знака i . При смещениях $V < 0.4$ В имеется только одна точка $\hbar\omega_i^{(1)}$ с коротковолновой стороны спектра. Точка $\hbar\omega_i^{(1)}$ связана с ФП базы в области энергий, где $i_d \approx 0$, и проявляется при $V \neq 0$. С ростом напряжения смещения ФП увеличивается, в

результате чего $\hbar\omega_i^{(1)}$ смещается в длинноволновую область спектра (рис. 21, б, кривые 2, 3). С длинноволновой стороны спектра точка инверсии $\hbar\omega_i^{(2)}$ наблюдается лишь начиная с напряжений, превышающих некоторое характерное для конкретного диода значение. Как следует из рис. 21, б, в рассматриваемом примере точка $\hbar\omega_i^{(2)}$ обнаруживается при $V > 0.4$ В и смещается в коротковолновую область спектра с увеличением V . Возрастание V сопровождается увеличением положительного фототока в области $\hbar\omega_i^{(2)} > \hbar\omega > \hbar\omega_i^{(1)}$, так что величина максимума отрицательного фототока непрерывно снижается, а точки $\hbar\omega_i^{(2)}$ и $\hbar\omega_i^{(1)}$ сближаются и, наконец, при $V > 5$ В знак i во всей области ФЧ уже определяется i_{out} (рис. 21, б, кривая 4).

При больших внешних смещениях вкладом от фотонапряжения диода, следовательно, можно пренебречь, так как знак фототока задается внешним напряжением, а на наличие $n-p$ -перехода указывает лишь минимум при $\hbar\omega \simeq 1.4$ эВ. Спектр фототока структуры в этом случае уже не зависит от характера освещения барьера и соответствует ФП в собственной области [60]. Заметный рост фототока диода, начиная с $\hbar\omega > 0.6$ эВ, который становится более отчетливым при больших смещениях, можно связать с фотоактивным возбуждением носителей на уровни акцептора $E_V + 0.6$ эВ, обнаруживаемые по измерениям эффекта Холла в исходных кристаллах [11].

Зависимость положения точек инверсии i от смещения приведена на рис. 22. Из него следует, что увеличение V приводит к росту $\hbar\omega_i^{(2)}$ и снижению $\hbar\omega_i^{(1)}$. При этом для обоих случаев освещения диода закон изменения $\hbar\omega_i^{(2)}$ с напряжением сходный, а сами значения $\hbar\omega_i^{(2)}$ близки для одинаковых V . Последнее связано с тем, что длинноволновая точка инверсии i лежит в области энергий, при которых глубина проникновения излучения сопоставима с толщиной базы ($\alpha^{-1} \simeq d$).

В прямо смещенной структуре в поляризованном свете происходит инверсия знака фототока в зависимости от энергии падающих квантов

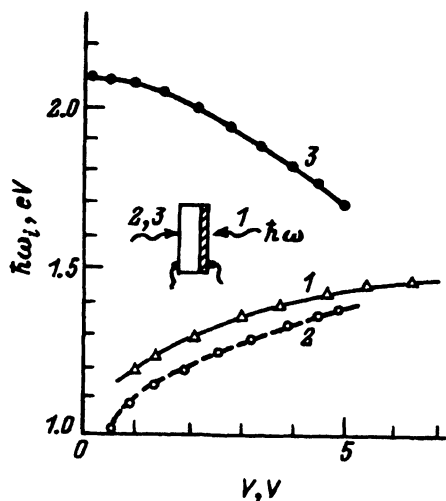


Рис. 22. Зависимость точки инверсии знака фототока структуры $n-p-ZnGeP_2$ от напряжения прямого смещения. $T = 300$ К. Освещение неполяризованным излучением: 1 — со стороны слоя, 2, 3 — со стороны базы; 3 — $\hbar\omega_i^{(1)}$, 1, 2 — $\hbar\omega_i^{(2)}$.

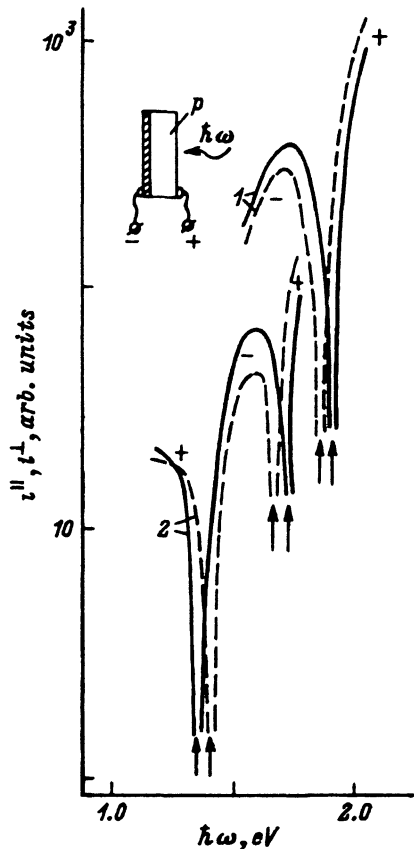


Рис. 23. Спектральные зависимости фототока структуры $n-p\text{-ZnGeP}_2$ при освещении ЛПИ со стороны базы. $T = 300$ К. Поляризация: штриховые кривые — $E \parallel c$, сплошные — $E \perp c$. Полярность фототока дана у кривых. Прямое смещение V , В: 1 — -3.5 , 2 — -4.6 .

(рис. 23). Для каждой из ортогональных поляризаций имеется своя точка инверсии знака i . Характерно, что в области отрицательного знака фототока $|i^\perp| > |i^\parallel|$, поскольку амплитуда определяется расположенным на расстоянии d от освещаемой плоскости $n-p$ -переходом, а в области положительного знака i , где доминирует вклад от ФП базы, напротив, $|i^\parallel| > |i^\perp|$. Управление положением точек инверсии для $E \parallel c$ и $E \perp c$ посредством изменения прямого смещения представлено на рис. 24. С ростом V точки инверсии $\hbar\omega_i^{(2)}$ и $\hbar\omega_i^{(1)}$ сближаются, причем расщепление их в поляризованном свете при этом сохраняется на уровне 30–50 мэВ. Коротковолновая и длинноволновая точки по-разному расщепляются в ЛПИ. Так, из рис. 23 видно, что $\hbar\omega_i^{(1)\perp} > \hbar\omega_i^{(1)\parallel}$, в то время как $\hbar\omega_i^{(2)\parallel} > \hbar\omega_i^{(2)\perp}$. Из рис. 23 также следует свойственный только анизотропным полупроводникам эффект инверсии знака фототока при изменении положения плоскости поляризации $E \parallel c$ на $E \perp c$ фотонов с энергией из интервала между $\hbar\omega_i^\parallel$ и $\hbar\omega_i^\perp$.

Прямое смещение, которое проявляется в контролируемой поляризацией света полярности (рис. 23), обеспечивает резкое увеличение амплитуды КФ (рис. 24). Вблизи характерной энергии $\hbar\omega_\infty$ в спектре КФ имеется разрыв, связанный с тем, что по разные стороны от этой

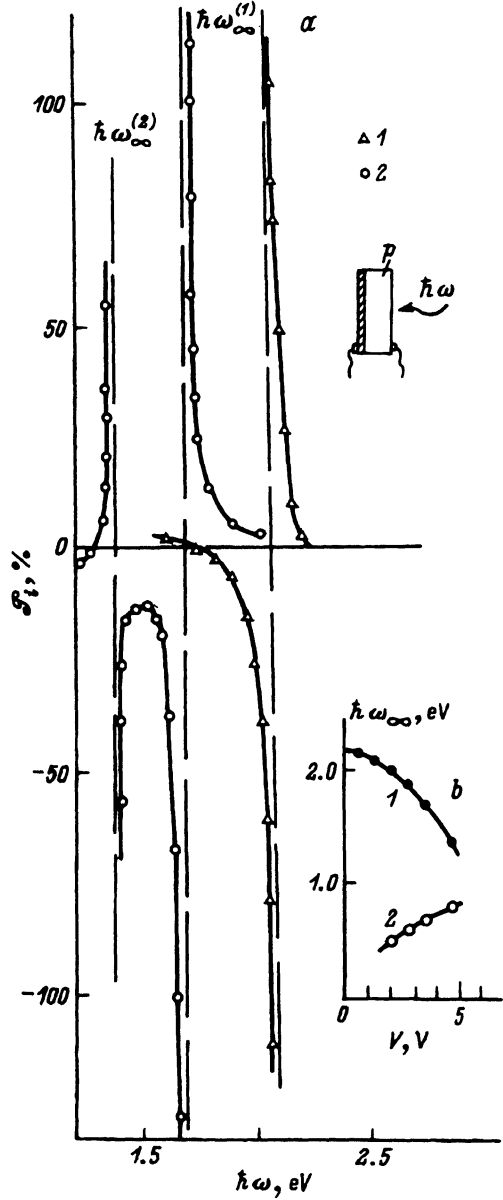


Рис. 24. а — спектральные зависимости КФ $n-p$ - $ZnGeP_2$ в зависимости от напряжения смещения. $T = 300$ К. Освещение со стороны базы. Прямое смещение V , В: 1 — -0.5 , 2 — -4.6 . б — зависимости энергетического положения асимптот $\hbar\omega_\infty^{(1)}$ (1) и $\hbar\omega_\infty^{(2)}$ (2) от напряжения прямого смещения структур $n-p$ - $ZnGeP_2$ при освещении со стороны базы.

точки $|P_i| \rightarrow \pm\infty$. Экспериментальные кривые КФ имеют вид гипербол, асимптоты которых пересекают ось энергий в точке $\hbar\omega_\infty$. В случае, когда при $V = \text{const}$ спектр i обнаруживает две точки инверсии $\hbar\omega_i^{(1)}$ и $\hbar\omega_i^{(2)}$, спектр КФ имеет две асимптоты — $\hbar\omega_\infty^{(1)}$ и $\hbar\omega_\infty^{(2)}$. Положение энергии $\hbar\omega_\infty$ определяется внешним смещением (рис. 24). Экспериментально на созданных гомодиодных структурах в окрестности $\hbar\omega_\infty$ удается получить $|P_i| = 300 \div 400\%$ [69].

Таким образом, поляризационно-управляемая инверсия знака фототока прямо смещенной диодной структуры в анизотропном полупроводнике $ZnGeP_2$ позволяет значительно превысить «разрешенный» природой материала КФ неинвертирующих фотодетекторов [12]. Высокая амплитуда КФ, малая полуширина спектров и экспрессность перестройки спектрального диапазона посредством напряжения прямого смещения является основой к созданию из диодов на $ZnGeP_2$ высокочувствительных селективных фотоанализаторов линейно-поляризованного излучения.

9.2. Инверсия знака фототока реализована также в полученных естественным легированием структурах, включающих 2 потенциальных барьера с противоположно направленными внутренними электрическими полями [12].

На рис. 25 представлены спектры фототока структуры $p-n-p$ $ZnGeP_2$ и составляющих ее барьеров в неполяризованном излучении. В коротковолновой области спектра знак i определяется i_{1-2} с максимумом фототока при $\hbar\omega \gtrsim E_G$, а при $\hbar\omega < 2.5$ эВ — i_{2-3} с максимумом фототока при $\hbar\omega < E_G$, причем в точке инверсии $\hbar\omega_i = 2.53$ эВ выполняется равенство $|i_{1-2}| = |i_{2-3}|$. Напряжением внешнего смещения точку инверсии знака фототока ($i_{1-3} = 0$) удается сместить по шкале энергий в коротковолновую область от 2.5 к 3 эВ. Реализованная на структурах $p-n-p$ $ZnGeP_2$ зависимость знака i_{1-3} от энергии падающих фотонов хорошо известна для структур с двумя потенциальными барьерами встречного направления в изотропных материалах и по аналогии может найти применение в известных для изотропных полупроводников задачах: а) определение энергии фотонов монохроматического излучения и б) дистанционное измерение высоких температур.

На рис. 26 демонстрируется новая функциональная способность структур с двумя неэквивалентными потенциальными барьерами в $ZnGeP_2$. Она состоит в том, что изменение угла между E и s при энергии фотонов вблизи E_A вызывает инверсию знака фототока. Фототоки

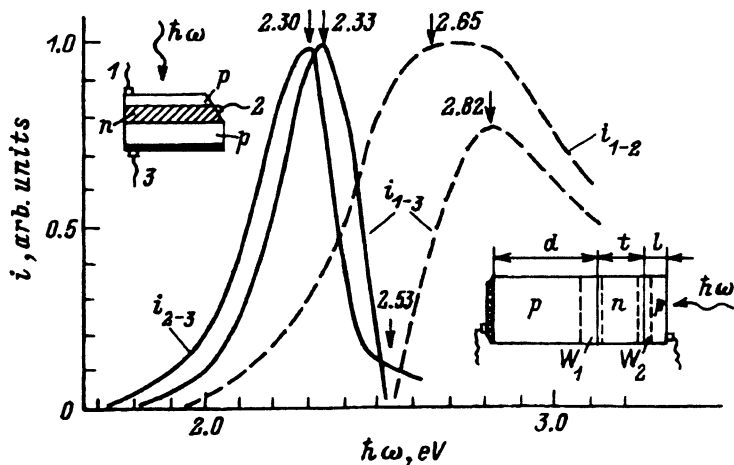


Рис. 25. Конструкция структур $p-n-p$ $ZnGeP_2$ и спектральные зависимости фототока при неполяризованном излучении.

$T = 300$ К. Штриховые кривые — знак плюс, сплошные — минус.

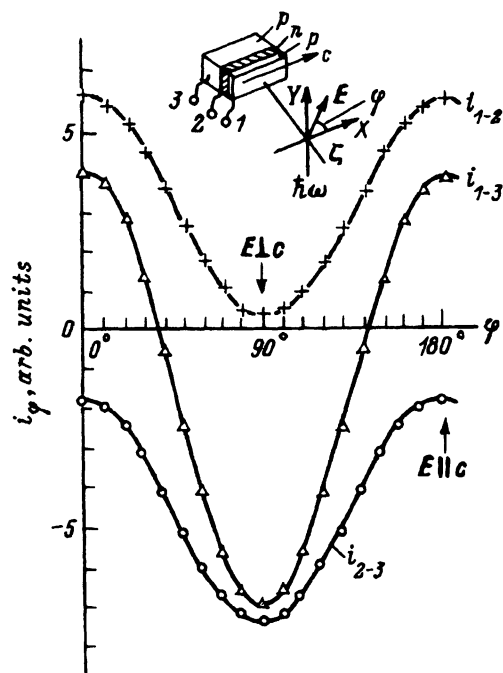


Рис. 26. Схема измерений и поляризационные индикатрисы фототока структур $p-n-p$ - ZnGeP_2 (1 — i_{1-3}) и ее составляющих (2 — i_{1-2} , 3 — i_{2-3}).

для каждого из $n-p$ -переходов следуют закону Малюса, но различаются по знаку. При сложении i_{1-2} и i_{2-3} имеется область углов от 0 до 37° , в пределах которой $i_{1-3} > 0$, а при $\varphi > 37^\circ$ происходит смена знака $i_{1-3} < 0$. Следовательно, совокупность двух неэквивалентных слоев объемного заряда со встречным направлением электрических полей в анизотропном монокристалле позволяет инвертировать знак фототока посредством изменения положения плоскости поляризации ЛПИ относительно тетрагональной оси ZnGeP_2 .

Спектры фототока двухбарьерных структур в ЛПИ расщепляются и положение точки инверсии знака фототока приходится на область $\hbar\omega \simeq E_A$ (рис. 27). При изменении поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ на $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ точка инверсии знака i_{1-3} смещается в коротковолновую область от $\hbar\omega = 2.46$ к 2.52 эВ. Максимум «отрицательного» фототока реализуется при $\hbar\omega < E_A$ и связан с разделением электронно-дырочных пар на «глубоком» переходе. При этом $|i^{\parallel}| > |i^{\perp}|$ в области слабого поглощения, а в области фундаментального поглощения при $\hbar\omega > 2.33$ эВ $|i^{\parallel}| < |i^{\perp}|$, так как сильно поглощаемый в ZnGeP_2 свет $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ генерирует носители заряда на большем расстоянии от слоя объемного заряда глубокого перехода, чем $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$, что приводит к ускоренному спаду коэффициента сбора для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ по отношению к $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$. Максимум «положительного» фототока (рис. 27, штриховые кривые) наблюдается в области $\hbar\omega > E_A$, и закономерности влияния поляризации на фототок структуры теперь определяются сбором носителей на $n-p$ -переходе, локализованном у освещаемой поверхности, и являются (с точностью до знака i) такими же, как и при $\hbar\omega < E_A$.

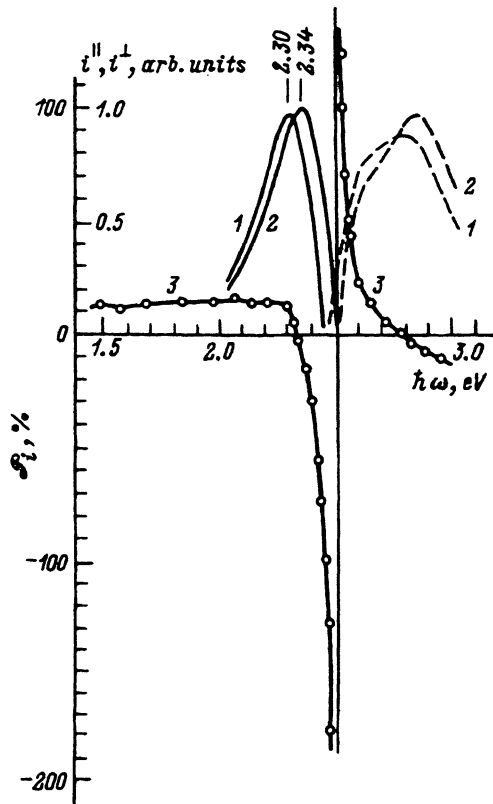


Рис. 27. Спектральная зависимость фототока (1 — $E \parallel c$, 2 — $E \perp c$, штриховая кривая — знак плюс на контакте 1 из рис. 25, сплошная кривая — знак минус) и коэффициента естественного фотохроизма (3) структур $p-n-p$ - $ZnGeP_2$ при $T = 300$ К.

Отличительной особенностью спектра КФ $p-n-p$ -структур (рис. 27, кривая 3) по сравнению с [60] является то, что: а) в очень узкой области энергий ≈ 60 мэВ естественный фотохроизм, изменяясь от -100 до $+100\%$, стремится к бесконечности при $\hbar\omega_\infty \approx 2.5$ эВ, причем при этой энергии фотоны фототоки для ортогональных положений E равны по величине и противоположны по знаку и б) в спектре КФ обнаруживаются две точки ($\hbar\omega_1 = 2.33$ и $\hbar\omega_2 = 2.76$ эВ), при которых фотоответ структуры является изотропным, поскольку $P_i = 0$.

Таким образом, сочетание двух энергетических барьеров с встречным направлением электрических полей в $ZnGeP_2$ представляет собой фотоприемник с инвертируемым посредством изменения положения плоскости поляризации падающего излучения знаком фототока при $\hbar\omega \approx E_A$, а сам фотоприемник при этом в узком интервале энергий обладает гигантским значением КФ [12]. Благодаря этому двухбарьерные структуры могут быть использованы в поляриметрии и специальных системах лазерной связи со «скрытым» характером модуляции излучения по поляризации.

10. Резюмируя результаты комплексных физико-технологических исследований, следует отметить, что, несмотря на относительно большое число работ, посвященных изучению оптоэлектронных явлений в $ZnGeP_2$, многие вопросы, касающиеся фундаментальных и структурно-

чувствительных свойств этого полупроводника, остаются пока не выясненными. Уровень достигнутых технологических решений позволил вырастить монокристаллы только p -типа проводимости и контролировать величину их проводимости. Достоверно не установлен факт существования фазового перехода халькопирит \rightleftharpoons сфалерит в области стабильности твердой фазы ZnGeP_2 , однако многие авторы недостаточно обоснованно связывают выраженные процессы трещинообразования именно с указанным превращением. Достигнутая в процессах ТО конверсия типа проводимости в ZnGeP_2 и экспериментальное доказательство существования доноров и акцепторов с мелкими уровнями пока касаются лишь тонких слоев, образующихся на поверхности объемных кристаллов p -типа. Почти полностью не изучено влияние равновесия в системе кристалл-паровая фаза-расплав на свойства объемных монокристаллов и их однородность. До сих пор отсутствуют расчеты анизотропии процессов рассеяния носителей заряда в ZnGeP_2 , хотя в последнее время опубликованы экспериментальные результаты, указывающие на изотропный характер токопереноса в этих кристаллах. Очень слабо изучены процессы нелинейного преобразования излучений в ZnGeP_2 , что объективно затруднено еще достаточно значительным уровнем поглощения излучения в области прозрачности дифосфида цинка и германия.

Изучение тройных полупроводников II-IV-V₂ продолжается [1,2,70,71]. Более широкому их применению и исследованиям мешают пока трудности, связанные с получением однородных и совершенных монокристаллов с требуемыми в каждом конкретном случае ориентацией и размерами. Нет сомнений в том, что дальнейшее изучение внесет много нового в наши знания о физических свойствах ZnGeP_2 и тем самым ускорит их применение при изготовлении конкурентоспособных преобразователей лазерных излучений, фотодетекторов линейно-поляризованного излучения, терморезисторов и т.п.

Список литературы

- [1] Yu.V Rud'. *Workshop on ZnGeP₂ and related semiconductor materials* (USA, Univ. of Cincinnati, June 16-17, 1992).
- [2] Yu.V. Rud'. *Workshop on Chalcopyrite, problems and opportunities* (USA, Univ. of Pittsburg, June 22-23, 1992).
- [3] Н.А. Горюнова. Автореф. канд. дис. (Л., ФТИ, 1950).
- [4] Ж.И. Алферов, Б.В. Царенков. ФТП, **19**, 2113 (1985).
- [5] Ж.И. Алферов. В кн.: *Наука и человечество* (М., 1976) с. 276.
- [6] O.G. Folbert. Patent BRD N 1044980 (1955).
- [7] *Полупроводники A²B⁴C⁵*, под ред. Н.А.Горюновой, Ю.А.Валова. (М., Сов. радио, 1974).
- [8] J.L., J.H. Wenick. *Ternary chalcopyrite semiconductors: growth, electronic properties and applications* (Pergamon Press, N.Y., 1975).
- [9] S. Wagner. Appl. Phys., **17**. *Electroluminescence*, ed. by J.I.Pankove (Berlin, Springer-Verlag, 1977) p. 171.
- [10] Ю.В. Рудь. *Tagungsbericht Verbindungshalbleiter* (Bergakademie Freiberg/Sa, 1977) p. 15.
- [11] В.Д. Прохучан, Ю.В. Рудь. ФТП, **12**, 209 (1978).
- [12] Ю.В. Рудь. Изв. вузов. Физика, **29**, 68 (1986).
- [13] C.H.L. Goodman. Nature, **179**, 828 (1957).
- [14] Бин-си Цзян, И.И. Тычина, Э.О. Османов, Н.А. Горюнова. Докл. 21 науч. конф. (Л., ЛИСИ, 1963) с. 8.

- [15] А.П. Вяткин, В.Г. Воеводин, А.И. Грибенюков, М.А. Кривов, В.В. Крыгин, В.С. Морозов. В кн.: *Получение, свойства и применение фосфидов* (Киев, Наук. думка, 1977) с. 41.
- [16] S.A. Mughal, A.I. Payne, B. Ray. *J. Mat. Sci.*, **4**, 895 (1969).
- [17] A.I. Spring-Thorpe, R.W. Monk. *Phys. St. Sol. (a)*, **1**, K9 (1970).
- [18] В.Г. Воеводин, А.И. Грибенюков, А.Н. Морозов, Г.Я. Минич. В сб.: *Тройные полупроводники и их применение* (Кишинев, Штиинца, 1983) с. 18.
- [19] E. Buehler, J.H. Wernick, J.L. Shay. *J. Mater. Res. Bull.*, **6**, 303 (1971).
- [20] B. Ray. *Proc. Int. Conf. on the Phys. and Chem. of Semicond. Heterojunctions and Layer Structures* (Budapest, 1970) p. 172.
- [21] В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *Изв. АН СССР. ЖНМ*, **27**, 1557 (1991).
- [22] A. Miller, G.D. Holah, W.C. Clark. *J. Phys. Chem. Sol.*, **35**, 685 (1974).
- [23] В.С. Григорьева, В.Д. Прочухан, Ю.В. Рудь, М. Таштанова, А.А. Яковенко. *ДАН СССР*, **216**, 303 (1974).
- [24] И.С. Горбань, В.А. Горыня, В.И. Луговой, И.И. Тычина. *Укр. физ. журн.*, **20**, 1428 (1975).
- [25] I. Bertoti, K. Somogui, *Phys. St. Sol. (a)*, **6**, 439 (1971).
- [26] K. Somogui, I. Bertoti, *Japan. J. Appl. Phys.*, **11**, 103 (1972).
- [27] B. Ray, A.I. Payne, G.I. Burrell. *Phys. St. Sol.*, **35**, 197 (1969).
- [28] В.С. Григорьева, В.Д. Прочухан, Ю.В. Рудь, А.А. Яковенко. *ФТП*, **8**, 1582 (1974).
- [29] И.М. Иванова, Е.К. Иванов, Л.Б. Златкин, В.Д. Прочухан. *ФТП*, **3**, 1871 (1968).
- [30] V.S. Grigoreva, V.D. Prochukhan, Yu.V. Rud', A.A. Yakovenko. *Phys. St. Sol.*, **17**, K69 (1973).
- [31] E. Buehler, J.H. Wernick, J.D. Willey. *J. Electron. Mater.*, **2**, 445 (1973).
- [32] K. Masumoto, S. Isomura, W. Goto. *J. Phys. Chem. Sol.*, **27**, 1939 (1966).
- [33] В.С. Григорьева, В.Д. Прочухан, Ю.В. Рудь, А.А. Яковенко. В сб.: *Легированные полупроводники* (М., Наука, 1975) с. 8.
- [34] С.И. Борисенко. Автореф. канд. дис. (Томск, СФТИ, 1986).
- [35] А.И. Губанов. *ФТП*, **10**, 1145 (1985).
- [36] S. Isomura, K. Masumoto. *Phys. St. Sol. (a)*, **6**, K139 (1971).
- [37] R. Bendoric, V.D. Prochukhan, A. Shileika. *Phys. St. Sol. (b)*, **53**, 745 (1977).
- [38] В.М. Глазов, С.Н. Чижевская, Н.Н. Глаголева. *Жидкие полупроводники* (М., Наука, 1967).
- [39] Н. Мотт. *Электронны в неупорядоченных системах* (М., Мир, 1969).
- [40] А.С. Борщевский, К. Овезов, В.Д. Прочухан, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **10**, 126 (1976).
- [41] V.S. Grigoreva, A.A. Lebedev, V.D. Prochukhan, Yu.V. Rud', A.A. Yakovenko. *Phys. St. Sol. (a)*, **36**, K51 (1976).
- [42] Ю.А. Валов, Ю.В. Рудь, Ф.Н. Мухтасимов, Р.В. Масагутова. *Изв. АН СССР. ЖНМ*, **19**, 529 (1983).
- [43] Г.П. Шпеньков. Автореф. канд. дис. (Л., ФТИ АН СССР, 1968).
- [44] G.K. Averkieva, V.S. Grigoreva, I.A. Maltseva. V.D. Prochukhan, Yu.V. Rud. *Phys. St. Sol. (a)*, **39**, 453 (1977).
- [45] Ю.В. Рудь, И.А. Мальцева. *ФТТ*, **19**, 870 (1977).
- [46] В.Н. Брудный, М.А. Кривов, А.И. Потапов, Р.В. Масагутова, В.Д. Прочухан, Ю.В. Рудь. *Письма в ЖТФ*, **4**, 41 (1978).
- [47] V.N. Brudnyi, D.L. Budnitskii, M.A. Krivov, R.V. Masagutova, V.D. Prochukhan, Yu.V. Rud'. *Phys. St. Sol. (a)*, **50**, 379 (1978).
- [48] Ю.В. Рудь, Р.В. Масагутова. *ФТП*, **14**, 2069 (1980).
- [49] Ю.В. Рудь, Р.В. Масагутова, А.А. Вайполин. *Письма в ЖТФ*, **6**, 347 (1980).
- [50] Ю.В. Рудь, А.А. Вайполин, Р.В. Масагутова. *Письма в ЖТФ*, **6**, 389 (1980).
- [51] В.Ф. Мастеров, Б.Е. Саморуков. *ФТП*, **12**, 625 (1978).
- [52] A.S. Jordan, R. Caruso, A.R. Neida, M.E. Weiner. *J. Appl. Phys.*, **45**, 3472 (1974).
- [53] A.S. Jordan, Neida A.R., R. Caruso, C.K. Kim. *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 153 (1974).
- [54] К. Хилсум, А. Роуз-Инс. *Полупроводники A^{III}B^V* (М., Мир, 1963).
- [55] В.П. Тартачник. Автореф. канд. дис. (Киев, ИЯИ АН УССР, 1976).
- [56] Г.А. Грищенко, А.П. Сакалас, А.С. Содейка, И.С. Трегуб. *Литов. физ. сб.*, **19**, 797 (1979).

- [57] Ю.В. Рудь, Р.В. Масагутова. Письма в ЖТФ, 7, 167 (1981).
- [58] Г. Бабонас, А. Гейнрих, В. Кордс, И. Монеке, А. Шилейка. Литов. физ. сб., 20, 619 (1980).
- [59] A. Shileika. Surf. Sci., 37, 730 (1973).
- [60] Г.К. Аверкиева, Р.В. Масагутова, В.Д. Прочухан, Ю.В. Рудь. Письма в ЖТФ, 3, 907 (1977).
- [61] В.С. Григорьева, А.А. Лебедев, К. Овезов, В.Д. Прочухан, Ю.В. Рудь, А.А. Яковенко. ФТП, 9, 1605 (1975).
- [62] A. Raudonis, V.S. Grigoreva, V.D. Prochukhan, A. Shileika. Phys. St. Sol. (b), 57, 415 (1973).
- [63] Ю.В. Рудь, Р.В. Масагутова. ФТП, 14, 731 (1980).
- [64] А.А. Абдурахимов, Ю.В. Рудь, К.В. Санин, М. Сергинов. ЖТФ, 53, 325 (1983).
- [65] А.А. Абдурахимов, А.В. Лунев, Ю.В. Рудь, В.Е. Скорюкин, Ю.К. Ундалов. Изв. вузов. Физика, № 7, 7 (1985).
- [66] G.C. Bhar, S. Das, U. Chatterjee, K.L. Vodopyanov. Appl. Phys. Lett., 54, 313 (1989).
- [67] P.A. Budni, P.G. Shunemann, M.G. Knights, T.M. Pollak, E.P. Chocklis. *Workshop on ZnGeP₂ and related semiconductor materials* (USA, Univ. of Cincinnati, June 16-17, 1992).
- [68] Ю.В. Рудь, Р.В. Масагутова, Г.А. Медведкин. ФТП, 14, 1873 (1980).
- [69] Ю.В. Рудь, Р.В. Масагутова. ФТП, 15, 439 (1981).
- [70] Yu.V. Rud'. *Abstracts ICTMC-9*, August 8-12, 1993, Yokohama (Japan, 1993) p. 119.
- [71] G.C. Bhar. *Abstracts ICTMC-9*, August 8-12, 1993, Yokohama (Japan, 1993) p. 159.

Редактор В.В. Чалдышев

Optoelectronic Phenomena in Zinc Germanium Diphosphide

Yu. V. Rud'

A.F.Ioffe Physico-Technical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021, St. Petersburg, Russia

Review of experimental works on fabrication methods and complex investigations of physical properties of ZnGeP₂ crystals, one of the most promising materials for creation of laser radiation converters and devices of polarization photoelectronics, is presented. The model of point lattice defects of different physical properties which allows to control the optoelectronic parameters of homogeneous ZnGeP₂ single crystals and create photosensitive structures, is considered. The anisotropy of physical properties of ZnGeP and device structures based on it is analyzed. The prospects of application of zinc germanium diphosphide in polarization photoelectronics are discussed.