

## ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ $p$ -ZnGeP<sub>2</sub>

© В.Ю.Рудь, Ю.В.Рудь, П.Г.Шунеманн\*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Локхид Сандерс, Нашуа, Нью-Гемпшир, США

(Получена 7 июля 1995 г. Принята к печати 17 июля 1995 г.)

Исследованы спектральные зависимости интенсивности фотолюминесценции монокристаллов ZnGeP<sub>2</sub>  $p$ -типа проводимости, взятых после выращивания и последующей термообработки. Установлено, что в диапазоне температур 80–300 К происходит тушение длинноволновой составляющей с максимумом в интервале 1.2–1.4 эВ для разных кристаллов, в результате чего при комнатных температурах определяющей становится коротковолновая компонента фотолюминесценции с максимумом вблизи 1.95 эВ.

Термообработка вызывает смещение максимума длинноволновой полосы фотолюминесценции в коротковолновую сторону спектра при одновременном снижении ее ширины на полувысоте. Обнаружено, что с повышением уровня накачки длинноволновая компонента также смещается в коротковолновую область. На основании полученных данных обсуждается природа излучательных переходов в монокристаллах  $p$ -ZnGeP<sub>2</sub> и высказывается предположение об использовании установленных закономерностей фотолюминесценции при диагностике их качества.

Дифосфид цинка и германия ZnGeP<sub>2</sub> кристаллизуется в структуре халькопирита и является полупроводником с псевдопрямыми переходами [1,2]. Благодаря высокой нелинейной восприимчивости и практически важной области оптического пропускания ZnGeP<sub>2</sub> находит применение при создании высокоэффективных генераторов гармоник и оптических параметрических осцилляторов [1–4]. Главным препятствием в реализации уникальных возможностей этого полупроводника остается достаточно значительное оптическое поглощение в ближней инфракрасной области [1,2,5,6]. Отсюда вытекает проблема поиска эффективных путей снижения оптического поглощения в области прозрачности ZnGeP<sub>2</sub>, и на ее решение сфокусированы усилия исследователей [2,5,6]. В данной работе представлены результаты систематического изучения фотолюминесценции (ФЛ) монокристаллов  $p$ -ZnGeP<sub>2</sub> в широкой области температур. До сих пор излучательная рекомбинация в этом полупроводнике исследовалась лишь в области низких температур ( $T \leq 80$  К), что связано с ее довольно быстрым тушением [5–8]. Такие исследования могут способствовать формированию физических основ бесконтактной диагностики оптического качества кри-

сталлов  $\text{ZnGeP}_2$ , что позволит в итоге выявить технологические условия получения вещества с высоким совершенством структуры и, соответственно, даст возможность обеспечить необходимое оптическое качество тройного фосфида.

1. Монокристаллы  $\text{ZnGeP}_2$  выращивались методом направленной кристаллизации близкого к стехиометрии тройного соединения расплава при горизонтальном расположении графитизированного кварцевого тигля в условиях низких градиентов температуры [2]. Для повышения оптического пропускания в околкекраевой области спектра для ряда кристаллов после выращивания применялась также термообработка [9]. Поверхность пластин со средними размерами  $2 \times 5 \times 10$  мм после механической полировки на алмазной пасте с размером зерна  $\approx 1$  мкм подвергалась также химической полировке в составе 5 ч. HF : 1 ч.  $\text{H}_2\text{O}$  : несколько капель  $\text{HNO}_3$  ( $T \approx 60-100^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 1-5$  мин) с последующей промывкой в деионизованной воде. Поверхность обработанных указанным образом монокристаллов сохраняла достигнутое при механической полировке совершенство и не обнаруживала каких-либо изменений в течение длительного (до 5 лет) хранения пластин в нормальных условиях. Качество такой обработки не обнаруживало какой-либо зависимости и от кристаллографической ориентации пластин. Концентрация свободных дырок в исследованных образцах лежала в диапазоне  $(1-3) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$  ( $T = 300 \text{ K}$ ), что типично для нелегированного вещества.

Стационарная фотолуминесценция возбуждалась сфокусированным излучением (диаметр пятна  $\approx 0.1-0.2$  мм) He-Cd-лазера с длиной волны возбуждающего излучения  $\lambda_{\text{ex}} = 441.6$  нм при плотности мощности  $0.1-0.3 \text{ Вт/см}^2$ . Свет ФЛ анализировался решеточным монохроматором МДР-3 и регистрировался ФЭУ-62. Спектры ФЛ коррелировались на чувствительность ФЭУ и оптическое пропускание спектральным трактом установки посредством учета аппаратной функции; реализованное спектральное разрешение было  $\approx 1 \text{ мэВ}$ ; измерения ФЛ проводились в интервале температур  $77-300 \text{ K}$ .

Экспериментальные результаты выполненных в работе измерений ФЛ для характерных образцов представлены на рис. 1-4, а также в таблице и состоят в следующем.

При возбуждении ФЛ излучением с энергией фотонов, которая превышает энергию прямых межзонных переходов в  $\text{ZnGeP}_2$  [10], излучательная рекомбинация исследовавшихся кристаллов в области  $80 \text{ K}$  включает широкую доминирующую длинноволновую полосу с максимумом  $\hbar\omega_m$ , а также протяженное коротковолновое плечо (рис. 1, кривые 1 и 3) или широкий коротковолновый пик в окрестности  $1.8-2 \text{ эВ}$  (рис. 1, кривая 2). Максимум коротковолновой компоненты лежит в области межзонных псевдопрямых переходов и может свидетельствовать в пользу краевой излучательной рекомбинации, которая для  $\text{ZnGeP}_2$  до сих пор не наблюдалась. Из таблицы также следует, что наиболее интенсивное коротковолновое излучение, характеризующее соотношением  $I_K/I_D$ , наблюдается, как правило, в кристаллах  $p\text{-ZnGeP}_2$  непосредственно после выращивания (образцы 58 и 180), а приводящая к просветлению термообработка [9] вызывает заметное снижение интенсивности коротковолновой компоненты ФЛ в области азотных температур. Высокие значения спектральной ширины коротковолновой и длинноволновой полос на их полувысоте  $\delta_{1/2}$  свидетель-

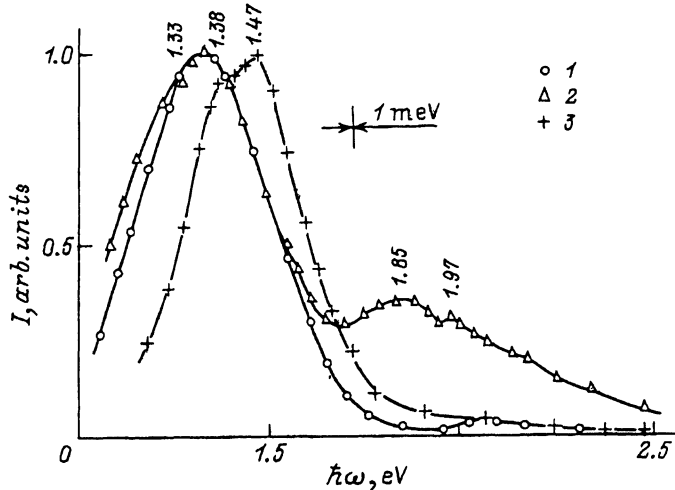


Рис. 1. Спектральные зависимости интенсивности ФЛ монокристаллов  $p\text{-ZnGeP}_2$  при  $T = 80$  К. Образцы после выращивания: 1 — 161, 2 — 58 и после просветляющей термообработки [9]: 3 — 8,  $T_{TO} = 500$  °С,  $\tau_{TO} = 500$  ч. Ориентация произвольная.

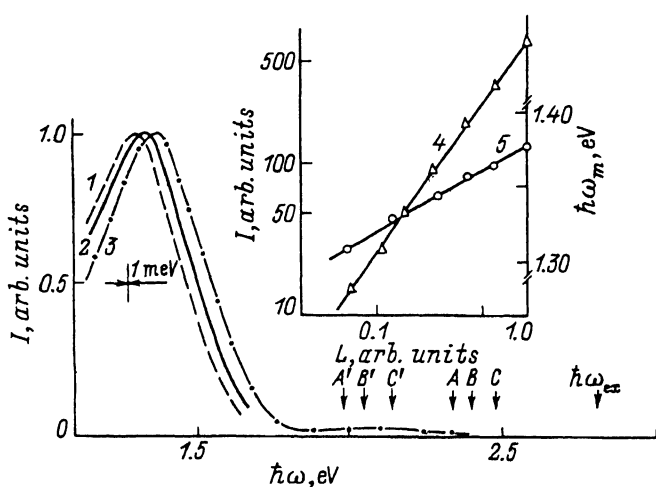


Рис. 2. Спектральные зависимости интенсивности ФЛ (1-3), а также зависимости интенсивности ФЛ (4) при  $\hbar\omega_m^D$  и энергетического положения максимума полосы  $\hbar\omega_m^D$  ФЛ (5) от интенсивности накачки при  $T = 77$  К. Образец 25 после просветляющей термообработки [9],  $T_{TO} = 500$  °С,  $\tau_{TO} = 150$  ч. Энергия возбуждающих фотонов  $\hbar\omega_{ex} = 2.82$  эВ. Стрелками  $A'$ ,  $B'$ ,  $C'$  и  $A$ ,  $B$ ,  $C$  указаны энергии межзонных переходов в  $\text{ZnGeP}_2$  [10].

ствуют в пользу предположения об их неэлементарности. При этом необходимо отметить, что «просветляющая» термообработка  $\text{ZnGeP}_2$  [9] сопровождается систематическим смещением максимума длинноволновой полосы ФЛ в коротковолновую область и одновременным ее сужением (таблица, образцы 8 и 25). Для кристаллов  $\text{ZnGeP}_2$  после их выращивания характерна локализация энергетического положения  $\hbar\omega^D$

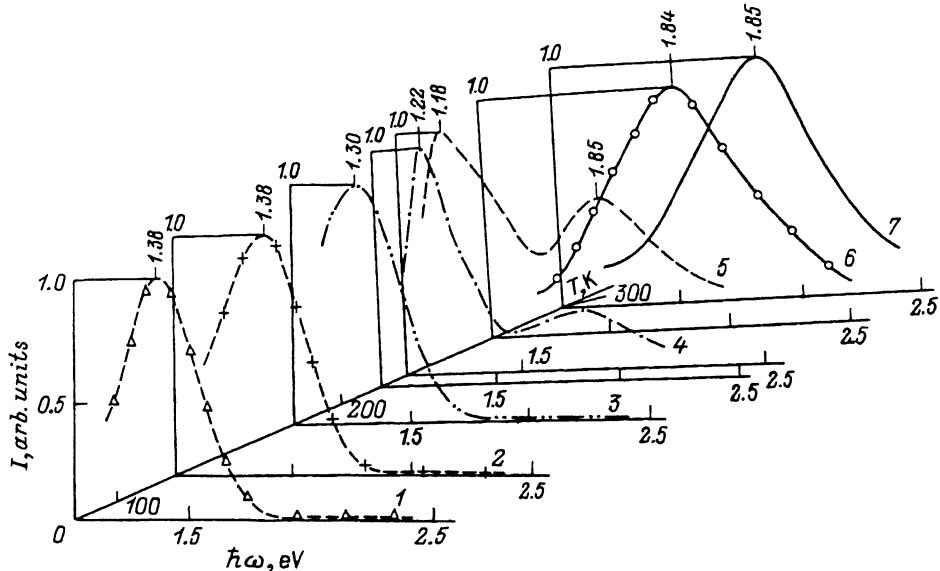


Рис. 3. Температурная зависимость спектров ФЛ монокристалла  $p\text{-ZnGeP}_2$  (образец 25,  $L = \text{const}$ ).

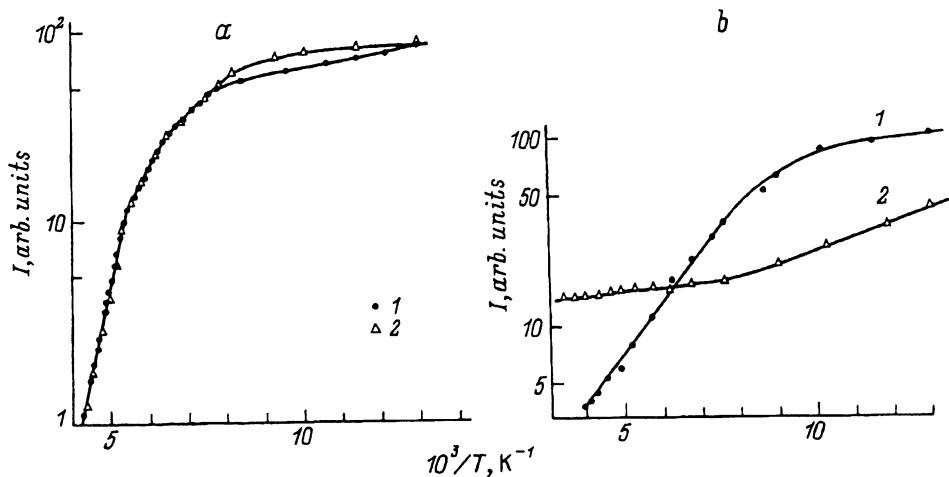


Рис. 4. Температурные зависимости интенсивности ФЛ монокристаллов  $p\text{-ZnGeP}_2$ . а: 1 — образец 8, 2 — образец 25; б: образец 27 непосредственно после выращивания,  $\hbar\omega_m$ , эВ: 1 — 1.77, 2 — 1.33.

в диапазоне от 1.2 до 1.4 эВ, причем полоса ФЛ в большинстве из них оказывается асимметричной, что проявляется в неравенстве ее длинноволновой и коротковолновой полуширин  $\delta_{1/2}^D$  и  $\delta_{1/2}^K$  (таблица). Следует также подчеркнуть и то обстоятельство, что параметры длинноволновой составляющей ФЛ при возбуждении излучением с энергией фотонов, которая выше энергии прямых А-переходов в  $\text{ZnGeP}_2$  [1,10], оказались близкими к сообщенным в работе [7], где возбуждение ФЛ осуществлялось He-Ne-лазером с энергией фотонов вблизи энергии псевдо-

Фотолюминесцентные свойства монокристаллов  $p$ -ZnGeP<sub>2</sub> (уровень и условия накачки стандартизованы)

Метод получения	Номера образцов	$T = 77 \text{ K}$			$T = 300 \text{ K}$	
		$\hbar\omega_m^D$ эВ	$\delta_{1/2}^D, *$ мэВ	$I^K/I^D$	$\hbar\omega_m^K$ эВ	$\delta_{1/2}^K, *$ мэВ
Направленная кристаллизация	58	1.34	450 (200–250)	0.36	1.83	620 (290–330)
	161	1.33	400 (190–210)	0.03	—	—
	17	1.38	410 (200–210)	0.02	1.85	640 (310–330)
	180	1.32	490 (210–280)	0.35	1.85	650 (300–350)
«Просветляющая» термообработка [9]	8	1.44	350 (120–130)	0.05	1.85	680 (330–350)
	25	1.38	370 (190–180)	0.02	1.85	660 (310–350)
	Lockheed	1.44	410 (210–200)	0.03	1.80	700 (300–370)
	Sanders					

Примечание. \*В скобках даны полуширины коротковолновой и длинноволновой части полосы на ее полувысоте.

прямого  $A'$ -перехода в ZnGeP<sub>2</sub> [10]. Это обстоятельство наряду с тем, что  $\hbar\omega_m^D < E_{A'}$ , позволяет связать длинноволновое излучение с уровнями дефектов решетки ZnGeP<sub>2</sub> различной природы. В таком случае изменения положения  $\hbar\omega_m^D$  и соотношения  $I^K/I^D$  (см. таблицу) указывает на колебания концентрации и типа дефектов решетки ZnGeP<sub>2</sub> под воздействием изменений в условиях выращивания монокристаллов.

В пользу вывода о дефектной природе длинноволновой составляющей ФЛ свидетельствуют и исследования влияния уровня накачки  $L$  на спектральные зависимости фотолюминесценции (рис. 2, кривые 1–3). Видно, что с понижением уровня накачки энергетическое положение длинноволнового максимума  $\hbar\omega_m^D$ , а также длинноволновое и коротковолновое крылья этой полосы смещаются параллельно друг другу в длинноволновую спектральную область. Спектральный контур длинноволновой полосы от уровня накачки практически не зависит, и это свидетельствует о том, что механизм излучательных переходов при этом не претерпевает существенных изменений. Коротковолновая составляющая ФЛ в виде протяженного плеча с размытым максимумом в ряде кристаллов, как видно из рис. 2 (кривая 1), находится в области межзонных псевдопрямых и прямых переходов [1,10]. Интенсивность ФЛ в области максимума длинноволновой полосы растет по степенному закону  $I \sim L^{1.1}$  (рис. 2, кривая 4), тогда как смещение максимума этой полосы с ростом уровня накачки на порядок (рис. 2, кривая 5) характеризуется величиной  $\partial(\hbar\omega_m^D)/\partial L \simeq 30$  мэВ, что с учетом результатов [11–14] позволяет сделать вывод о высокой concentra-

и других кристаллов трансформация в спектрах ФЛ. Типичный пример наблюдавшейся эволюции спектров ФЛ, вызванной повышением температуры кристаллов от 80 до 300 К, приведен на рис. 3. Видно, что с ростом температуры длинноволновая компонента тушится, и выше определенной для каждого конкретного кристалла температуры возгорается и начинает доминировать широкая несимметричная коротковолновая компонента. В области комнатной температуры во всех образцах  $p$ -ZnGeP<sub>2</sub> спектр ФЛ включает уже только коротковолновую компоненту с максимумом  $\hbar\omega_m^K \simeq 1.85$  эВ. На рис. 4, *a* и *b* даны типичные температурные зависимости интенсивности ФЛ в области энергии фотонов, отвечающей максимумам длинноволновой (рис. 4, *a* и *b*, кривая 1) и коротковолновой полос (рис. 4, *b*, кривая 2). Тушение длинноволновой составляющей характеризуется слабой температурной зависимостью в низкотемпературной области и экспоненциальным спадом с несколькими значениями энергии активации процесса тушения ФЛ, которые изменяются от образца к образцу. Для коротковолновой составляющей температурная зависимость интенсивности ФЛ оказалась более слабой (рис. 4, *b*, кривая 2), из-за чего выше некоторой температуры эта составляющая как раз и становится доминирующей. Температура, отвечающая смене вклада этих полос в ФЛ, для разных кристаллов различается, что является следствием отличий в концентрациях и природе ответственных за эти излучательные переходы дефектов решетки. В целом полученные для кристаллов  $p$ -ZnGeP<sub>2</sub> температурные зависимости ФЛ являются характерными для донорно-акцепторной рекомбинации, а установленные различия в процессах тушения этих составляющих свидетельствуют об их возможной взаимосвязи с технологическими условиями. Дальнейшие исследования могут вскрыть возможности применения фотолюминесценции для экспрессной диагностики свойств и корректировки условий выращивания монокристаллов ZnGeP<sub>2</sub>.

Работа частично поддержана Wright Laboratory, Wright-Patterson AFB, USA.

#### Список литературы

- [1] J.L. Shay, J.H. Wenrick. *Ternary Chalcopyrite Semiconductors* (Pergamon Press, N. Y. 1975).
- [2] Ю.В. Рудь. ФТП, **28**, 1105 (1994).
- [3] P.A. Budni, P.G. Shunemann, M.G. Knields, T.M. Pollak, L.P. Chicklis. OSA. Proc. Adv. Sol. St. Lasers, **13**, 380 (1992).
- [4] J.H. Churnside, J.J. Wilson, A.J. Grebenyukov, S.I. Shubin, S.I. Dolgii, Y.M. Andreev, V.V. Zuev. NOAA Tech. Memo, ERI. WPL-224, 1 (1992).
- [5] N. Dietz, I. Tsveybak, W. Ruderman, G. Wood, K.J. Bachman. Appl. Phys. Lett., **64**, 23 (1994).

- [6] J.E. McCrae, Jr., M.R. Gregg, R.L. Hengehold, Y.K. Yeo, P.H. Ostdiek, M.C. Ohmer, P.G. Schunemann, T.M. Pollak. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 23 (1994).
- [7] G.K. Averkieva, V.S. Grigoreva, I.A. Maltseva, V.D. Prochukhan, Yu.V. Rud'. *Phys. St. Sol. (a)*, **39**, 453 (1977).
- [8] Ю.В. Рудь, И.А. Мальцева. *ФТТ*, **19**, 870 (1977).
- [9] Ю.В. Рудь, Р.В. Масагутова. *Письма ЖТФ*, **7**, 167 (1981).
- [10] Г. Бабонас, А. Гейнрих, В. Кордс, И. Монеке, А. Шилейка. *Лит. физ. сб.*, **20**, 619 (1980).
- [11] И.А. Мальцева, Ю.В. Рудь, Ю.К. Ундалов. *ФТП*, **10**, 400 (1976).
- [12] А.С. Борщевский, И.А. Мальцева, Ю.В. Рудь, Ю.К. Ундалов. *ФТП*, **10**, 1101 (1976).
- [13] В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, М. Сергинов. *Изв. вузов. Физика*, № 4, 35 (1990).
- [14] А. Мамедов, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, М. Сергинов. *Изв. вузов. Физика*, № 10, 78 (1991).

Редактор В.В. Чалдышев

## Photoluminescence of $p\text{-ZnGeP}_2$ single crystals

*V. Yu. Rud', Yu. V. Rud', P. G. Schunemann\**

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

\*Lokhid Sanders, Nashua, New Hampshire, USA

---