

ДИСЛОКАЦИИ, ПОЛОСЫ РОСТА И ВКЛЮЧЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ  $ZnGeP_2$ 

А.О.Окунев, Г.А.Верозубова\*, В.А.Стащенко, А.И.Грибенюков\*, А.В.Колесников\*\*

DISLOCATIONS, GROWTH STRIAE, AND INCLUSIONS IN  $ZnGeP_2$  SINGLE CRYSTALS

A.O.Okunev, G.A.Verozubova\*, V.A.Stashchenko, A.I.Gribenyukov\*, A.V.Kolesnikov\*\*

*Институт электронных и информационных систем НовГУ, alexei.okunev@mail.ru**\* Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, Томск, verozubova@mail.tomsknet.ru**\*\* Институт физики полупроводников СО РАН, Новосибирск*

Проведено сравнение фактической структуры нелинейно-оптических кристаллов  $ZnGeP_2$ , выращенных в Харбинском политехническом университете (НПТ), КНР, и Институте мониторинга климатических и экологических систем СО РАН (ИМКЭС СО РАН), Томск, Россия. Использовались рентгеновская топография на основе эффекта Бормана, метод кривых качания и оптическая просвечивающая микроскопия. Основное внимание уделялось дислокациям, полосам роста и включениям. Установлено, что кристаллы, выращенные в НПТ, имеют большую плотность дислокаций из-за их высокой плотности в рядах. Дислокации в кристаллах НПТ декорированы избыточными компонентами, в российских кристаллах декорирования дислокаций не наблюдается, но могут образовываться включения типа solute trails, ассоциированные с дислокациями. Для ранних кристаллов, выращенных в НПТ, были характерны очень широкие полосы роста, до 3 мм шириной. Сопоставление рентгеновских топограмм и оптических изображений соответствующих областей образцов выявило большое количество дислокаций, как перпендикулярных полосам роста, так и сконцентрированных в границах между ними. Различие в параметрах решетки для соседних полос настолько велико, что образуются дислокации несоответствия. Для кристаллов, выращиваемых в обеих лабораториях в настоящее время, характерна высокая частота возникновения полос роста, но имеются различия в их распределении.

**Ключевые слова:**  $ZnGeP_2$ , нелинейно-оптические материалы, рентгеновская топография, эффект Бормана, контраст, монокристалл, полупроводник, дефект, дислокация, полосы роста

Some structure defects were studied in  $ZnGeP_2$  single crystals, grown by VB seeded method in China (Harbin Institute of Technology, Harbin) and Russia (Institute of Monitoring of Climatic and Ecological Systems SB RAS, Tomsk), by X-ray topography based on Borrmann effect, obtaining rocking curves and optical transmission microscopy. The main attention was given to dislocations, growth striae, and precipitates of second phases. From the higher density of dislocations in rows in Chinese crystals the average dislocation density  $N_d=4 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$  which is still higher than in Russian crystals  $N_d \sim 10^2 \text{ cm}^{-2}$ . Dislocations in Chinese crystals are decorated by excess components. There are no decorations of dislocations in Russian crystals but there are solute trails inclusions associated with dislocations. For early Chinese crystals very wide striae are noted, up to 3 mm in width. X-Ray topography image of the area of such samples gives a great number of dislocations, both perpendicular to growth striae and concentrated in the boundaries between them. The lattice parameters between striae are so different that misfit dislocations are formed. For Russian and recent Chinese crystals frequency of emergence of striae is much higher but have a difference in distribution.

**Keywords:**  $ZnGeP_2$ , nonlinear optical materials, X-ray topography, Borrmann effect, contrast, single crystal, semiconductor, defect, dislocation, growth striae

## 1. Введение

Дифосфид цинка-германия ( $ZnGeP_2$ , ZGP), алмазоподобный полупроводник с тетрагональной структурой типа халькопирита из группы  $A^2B^4C^5_2$ , имеет выдающиеся нелинейно- и линейно-оптические свойства [1] и применяется в нелинейно-оптических приборах для получения мощного когерентного излучения в области 3-8 мкм путем параметрической генерации света (ПГС) от твердотельного лазера накачки, генерирующего излучение в районе 2 мкм. Такие приборы могут использоваться в медицине, мониторинге атмосферы, оптическом подавлении самонаводящихся ракет в ИК-диапазоне и др. [2].

При выращивании кристаллов, предназначенных для применения в какой-либо области, обращают внимание на их дефектность, поскольку свойства кристаллов зависят в большей или меньшей степени от их фактической структуры. При этом стараются

выяснить, какой реальной структурой обладают выращенные кристаллы, какова причина отдельных проявлений этой структуры, и какой эффект она оказывает на свойства, предназначенные для применения. Ответ на последний вопрос выявляет большие технические, методические и материальные издержки, так же как и развитие методов и их использование для устранения дефекта, оказывающего влияние на применение кристаллов.

$ZnGeP_2$  содержит два сильно летучих элемента, цинк и фосфор, а тройная система Zn-Ge-P помимо  $ZnGeP_2$  обладает большим количеством бинарных соединений, что делает практически невозможным выращивание стехиометрического кристалла.

Так, согласно ЭПР исследованиям [3-6] основным дефектом для  $ZnGeP_2$  является, по-видимому, точечный дефект «ионизованная вакансия Zn», дающая высокое поглощение света в области 0,65-2,5 мкм, приходящееся на область накачки кристалла

лазерным излучением при параметрической генерации света. Есть и другие модели поглощения света, где точечными дефектами, отвечающими за высокое поглощение в этой области, признаются все три точечных дефекта: вакансии цинка и фосфора, а также дефект замещения  $\text{Ge}_{\text{Zn}}$  [7]. Для того, чтобы уменьшить оптическое поглощение на длине волны 2,06 мкм до  $0,02 \text{ см}^{-1}$ , кристалл отжигается и облучается электронами с высокой энергией (до 4-10 МэВ), что вызывает большие материальные издержки, обуславливающие высокую цену нелинейно-оптического элемента, изготовленного из  $\text{ZnGeP}_2$ .

Ростовая полосчатость, дислокации и включения будут влиять на оптические потери, создавая периодические изменения оптической прозрачности, внутренние напряжения и изменения в энергетических зонах. Было показано, что поле деформаций вокруг дислокации обуславливает появление неоднородных изменений плотности, обусловленных суммой главных напряжений, вызывая рассеяние света. Большие градиенты напряжений и, следовательно, коэффициентов преломления в направлении, перпендикулярном дислокации, вызывают заметное искривление траектории световых лучей, падающих на кристалл параллельно линии дислокации [8].

Известно, что изменение состояния электронов под влиянием дислокации приводит к появлению аномалий в спектрах поглощения и люминесценции. Существующее вокруг каждого из типов дислокаций своеобразное поле деформаций вызывает изгиб энергетических зон, определяющийся различными константами деформационного потенциала, появление новых уровней или зон, изменяет кинетические закономерности электронных процессов, определяющих разнообразные оптические свойства. Это проявляется в изменении спектров поглощения и люминесценции [8,9]. В [8] показано, что пластическая деформация монокристаллов  $\text{CdS}$  приводит к значительному сдвигу края фундаментального поглощения в сторону красного света в зависимости от его поляризации. Этот эффект мог определяться появлением дополнительной полосы поглощения вблизи края поглощения.

С другой стороны, дислокации являются эффективным стоком для вакансий и других примесей (в нашем случае избыточных компонентов), очищая кристаллы ZGP от точечных дефектов, отвечающих за оптическое поглощение. Фактически мы не можем сейчас определенно ответить, как сильно влияют дислокации на оптические свойства ZGP. Эта проблема подлежит изучению.

Цель данной работы — исследование и сравнение дислокационной структуры, ростовой полосчатости и включений в кристаллах ZGP, выращенных в Харбинском политехническом университете (НПТ), КНР, и Институте мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, Томск, Россия.

## 2. Экспериментальная часть

$\text{ZnGeP}_2$  номинально стехиометрического состава синтезировали из элементов высокой чистоты двухтемпературным методом [10,11]. Фосфор, как

наиболее летучий компонент, располагали в холодной зоне печи при температуре  $520^\circ\text{C}$ , что соответствовало 10 атмосферам насыщенного пара фосфора. Реакция образования соединения  $\text{ZnGeP}_2$  происходила в горячей зоне печи путем взаимодействия паровоздушного фосфора с конденсированными Zn и Ge. Температура горячей зоны в китайской горизонтальной печи составляла  $1040^\circ\text{C}$ ; в российской —  $1010^\circ\text{C}$ , печь была расположена под углом 7 градусов к горизонту и вращалась. Гомогенизированный расплав медленно кристаллизовался для оттеснения возможных вторых фаз к концу слитка, который затем отрубался.

Монокристаллы  $\text{ZnGeP}_2$  в обеих лабораториях выращивались вертикальным методом Бриджмена на затравку [10,12]. В таблице приведены основные данные выращивания кристаллов.

Параметры роста китайских и российских кристаллов вертикальным методом Бриджмена

Параметры роста кристаллов	Китайские	Российские
Горячая зона	1060-1070°C	1045-1060°C
Холодная зона	990-1010°C	990-1015°C
Температурный градиент вблизи фронта кристаллизации	6-10°C/см	3-4°C/см
Скорость протяжки	0,5-1,0 мм/час	0,4-0,8 мм/час
Скорость охлаждения после роста	5-20°C/час	2,5-20°C/час

Кристаллы в обеих лабораториях были выращены вдоль направления оси  $c$ . Образцы для исследования вырезались в виде плоскопараллельных пластинок вдоль и поперек оси роста кристаллов. Для анализа дефектной структуры использовался метод кривых качания, рентгеновская топография на основе эффекта Бормана и оптическая просвечивающая микроскопия. Рентгеновская топография осуществлялась в двухкристальном варианте с монохроматизацией первичного пучка (отражение 111 от совершенного кристалла Ge). Применялось  $\text{CuK}\alpha_1$ -излучение от рентгеновской трубки БСВ-10, топограммы фиксировались на фотопластинки для ядерных исследований с эмульсией типа МК-10 и МР-10 (разрешение эмульсии ~ 300 линий на мм). Для оцифровки обзорных топограмм и получения оптических изображений образцов использовался планшетный сканер Epson Perfection V 750 Pro с разрешением 6400 dpi и динамическим диапазоном 4.0 D. Увеличенные изображения с топограмм получали с помощью микроскопа МИН-8 со специальным оптическим переходным модулем и цифрового фотоаппарата.

## 3. Результаты и обсуждение

### 3.1. Дислокации

В целом, дислокационная структура китайских и российских кристаллов оказалась сходной. Прежде всего, при рассмотрении обзорных топограмм (рис. 1а,б) обращает на себя внимание неоднородность распределения дислокаций по объему кристал-

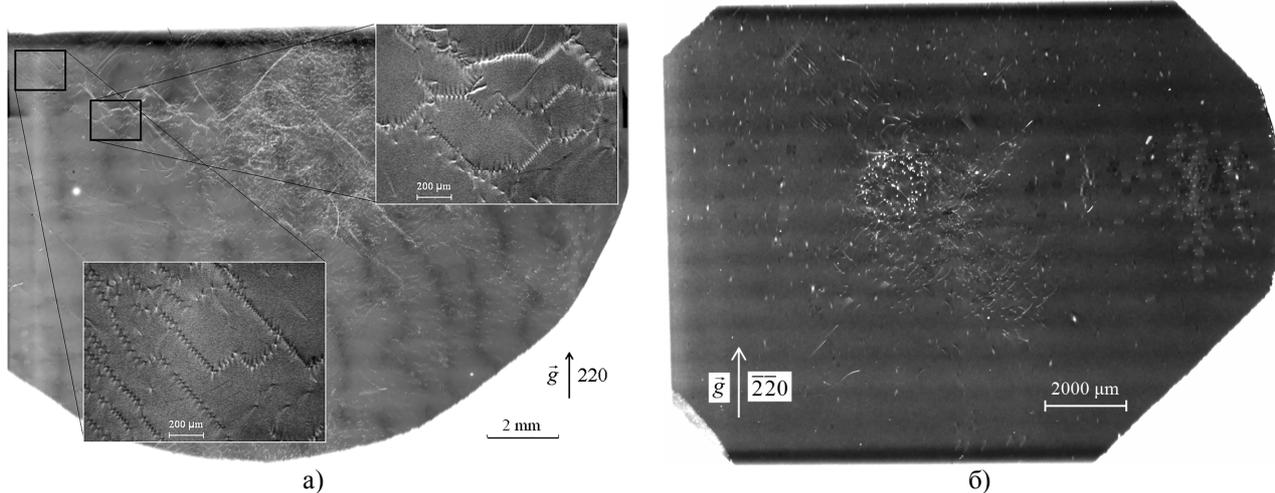


Рис.1. Обзорные топограммы поперечных срезов начальных участков монокристаллических слитков китайского (а) и российского (б) кристаллов

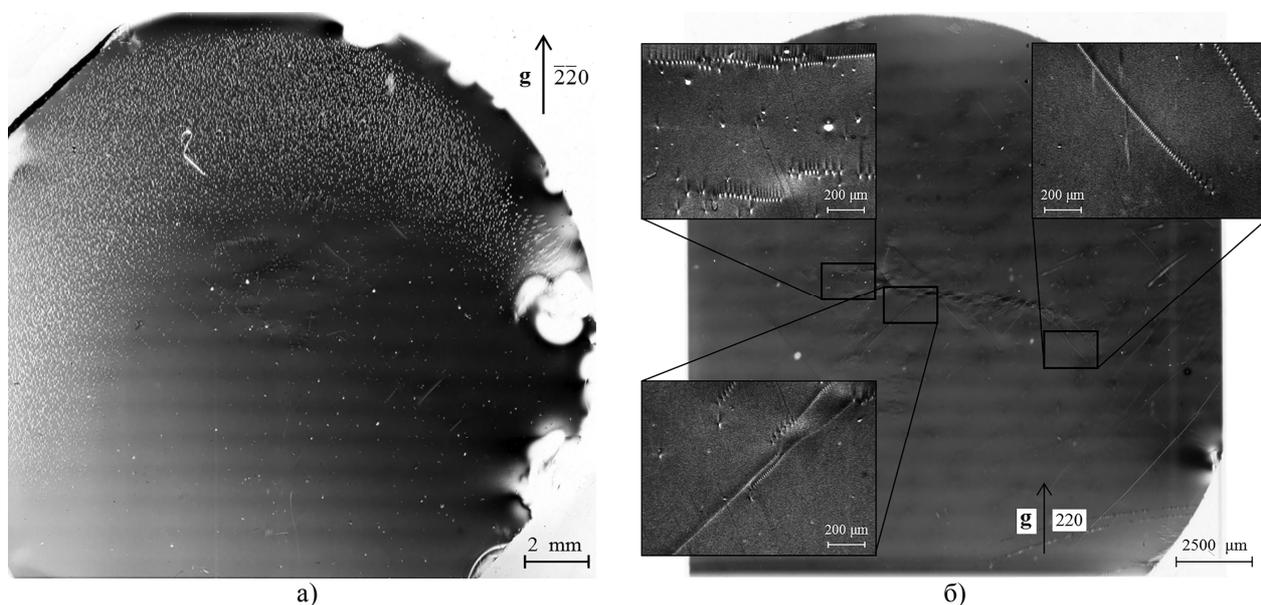


Рис.2. Обзорные топограммы поперечных срезов конечных участков монокристаллических слитков российского (а) и китайского (б) кристаллов

лов. Наибольшая плотность дислокаций наблюдается в центре поперечного среза кристалла, где пересекаются взаимно перпендикулярные ряды дислокаций.

В российских кристаллах дислокации быстро выходят на латеральную поверхность слитка, так что к концу слитка остаются только единичные дислокации. Однако в конце слитка иногда могут встретиться цепочки включений, расположенных на дислокациях, так называемые «solute trails» (верхняя часть на рис.2а). Как видно из топограммы поперечного среза, к концу китайского кристалла дислокации формируют ряды, распределенные по всей площади образца (рис.2б). Плотность дислокаций минимальна для российских кристаллов (в среднем  $N_d = 3 \times 10^2 \text{ см}^{-2}$ ), и ряды состоят из небольшого количества дислокаций (от 3 до 40), которые дают отдельные изображения на топограмме (рис.3а). Китайские кристаллы имеют большую плотность дислокаций (рис.3б). Для ранних кристаллов, полученных в процессе обработки технологии в НИГ,

она составляла в среднем  $N_d = 7 \times 10^4 \text{ см}^{-2}$ , для современных кристаллов —  $N_d = 4 \times 10^3 \text{ см}^{-2}$ . Отдельные дислокации в рядах не разрешаются и представляют собой фактически малоугловые границы. К концу слитка остаются дислокации, параллельные оси роста, которые не могут выклинить из кристалла, но появляются и новые дислокации, возникающие, по-видимому, из-за термоупругих напряжений в растущем кристалле. Анализ контраста от дислокаций показывает, что подавляющее большинство (~95%) дислокаций в кристаллах ZGP являются краевыми с векторами Бюргера вдоль направлений [100] и [010]. Подробный анализ типов выявленных дислокаций будет дан в рамках другой статьи.

Источник зарождения дислокаций в кристаллах связан с сильно дислокационной областью, образующейся на латеральной поверхности затравки ниже границы раздела «затравка-кристалл» из-за затекания расплава между тиглем и затравкой

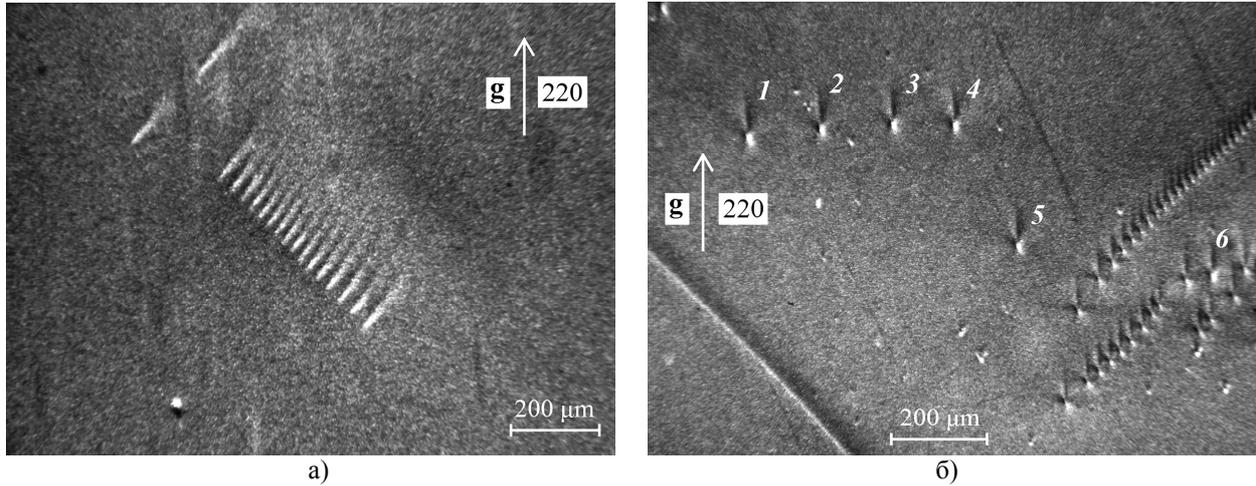


Рис.3. Ряды дислокаций в российских (а) и китайских (б) кристаллах

(рис.4). Затекший расплав становится поликристаллическим из-за быстрого его затвердевания ниже границы раздела фаз и обуславливает большую плотность дислокаций  $N_d > 10^5 \text{ см}^{-2}$ . От сильно деформированной области (указаны цифрами 2 на рис.4) на латеральной поверхности затравки в растущий кристалл распространяются мощные пучки дислокаций (указаны цифрами 3). Кроме того, в китайских кристаллах, по-видимому, значения термоупругих напряжений существенно выше, чем в российских, что и определяет большую среднюю плотность дислокаций.

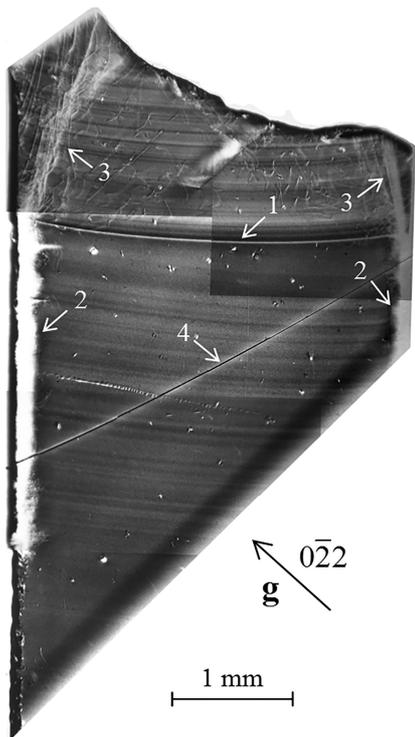


Рис.4. Рентгенотопографическое изображение затравки после выращивания российского кристалла. Цифрой 1 отмечена граница затравка-кристалл, 2 — сильно деформированные области в затравке, 3 — распространяющиеся от них в слиток пучки дислокаций, 4 — царапина на поверхности образца

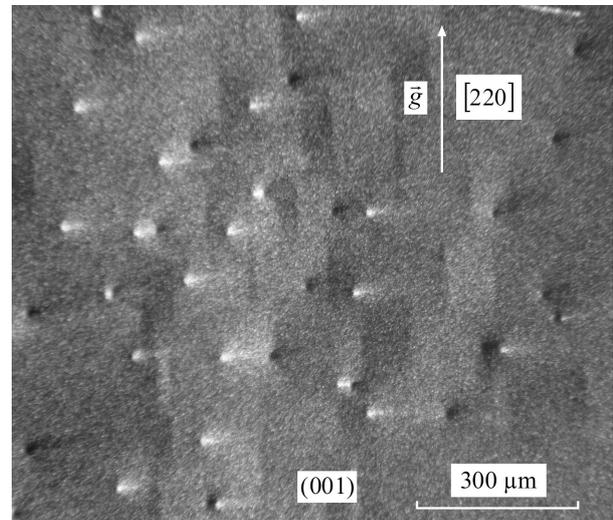


Рис.5. Изображение группы винтовых дислокаций

И в российских, и в китайских кристаллах выявляются винтовые дислокации, расположенные ближе к периферийной поверхности слитка, как редко расположенные одиночные, так и сгруппированные в пучки, состоящие из нескольких десятков дислокаций. Изображения такой группы винтовых дислокаций занимают крайнюю правую часть топограммы на рис.1б. Увеличенное изображение этой области кристалла с дислокациями различного знака (левовинтовыми и правовинтовыми) приведено на рис.5. Средняя плотность винтовых дислокаций составляет  $\sim 15 \text{ см}^{-2}$  для российских и китайских кристаллов.

### 3.2. Полосы роста

Полосы роста в тонких образцах ZGP могут наблюдаться в простой просвечивающий оптический микроскоп, но гораздо более контрастную и детальную картину дает рентгеновская топография. Наблюдаемые полосы являются полосами первого типа, повторяющими форму фронта кристаллизации. Судя по их форме, фронт несколько вогнут в сторону растущего кристалла.

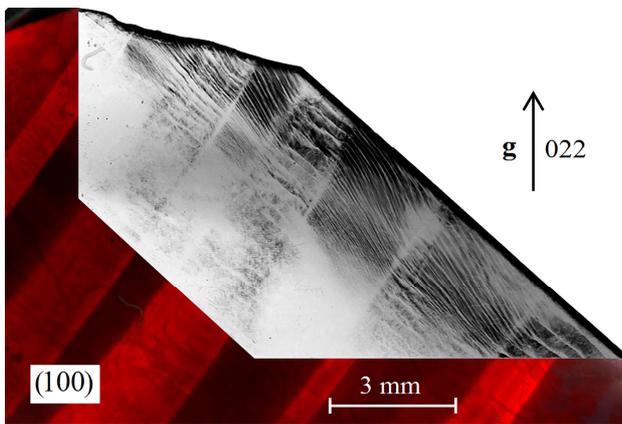


Рис.6. Наложение рентгеновской топограммы на оптическую для раннего китайского кристалла, полученного при разработке технологии

Рис.6 демонстрирует наложенные друг на друга оптические и рентгеновские топограммы для раннего кристалла, выращенного в НТ при разработке технологии получения монокристаллов. Оптическая топограмма показывает широкие светлые и темные полосы роста разного размера, до 3 мм шириной. Помимо очень высокой нестехиометричности расплава при росте этого кристалла имели место также нестационарные колебания температуры в зоне печи, в которой находился фронт кристаллизации. Подаваемая на зону мощность меняла свои значения от 0 до 7%, что соответствовало изменению температуры в зоне кристаллизации приблизительно на  $\pm 2$  градуса. Эти факторы были, по-видимому, основными, определившими такой вид полос роста. При внимательном рассмотрении оптического изображения этого образца в светлых и темных полосах видны тонкие продольные нити. Такие нити могут встречаться в самом начале ячеистого роста кристалла, т.е. являются его предтечей [13]. На рентгеновской топограмме фиксируется очень большое количество дислокаций вдоль и поперек оси кри-

сталла, ассоциированных с широкими полосами роста, так что нити, видимые в оптический микроскоп, здесь не разрешаются. Большая часть дислокаций образца организована в пучки разной толщины и вида, вытянутые вдоль оси кристалла. Изменение дислокационной конфигурации происходит на границах широких полос: количество пучков в светлых полосах меньше, а их толщина больше, чем в темных, т.е. каждый пучок содержит большее количество дислокаций. Параметры решетки в темных и светлых полосах настолько различаются, что между ними образуются дислокации несоответствия. Избыточные компоненты не могут покинуть полосу роста, т.к. в этом случае дислокации несоответствия вызвали бы напряжения, затягивающие примесь обратно. К центру слитка рентгенотопографический контраст пропадает из-за деформации образца, плоскости кристалла выходят из отражающего положения, и изображения дефектов в этой области не фиксируются.

Частота появления полос намного выше для поздних китайских (рис.7а) и российских кристаллов (рис.8а), но полосы в этих кристаллах имеют различный характер распределения. В начале слитка китайского кристалла ширина полос варьировалась от 30 до 200 мкм, период составил от 60 до 380 мкм. Ширина полос роста российских кристаллов значительно меньше, наиболее узкая полоса имела ширину 10 мкм, а самая широкая — 70 мкм, период составил от 20 до 90 мкм. Оценки размеров были проведены измерениями по оцифрованным рентгеновским топограммам средствами программы Adobe Photoshop. Скорее всего, в обоих случаях вариации скорости роста (и обусловленной ею полосчатости) вызывались нестационарной гравитационной конвекцией вблизи вогнутого фронта кристаллизации [14].

Для китайского кристалла рентгеновское изображение дает более яркий контраст полос роста, чем

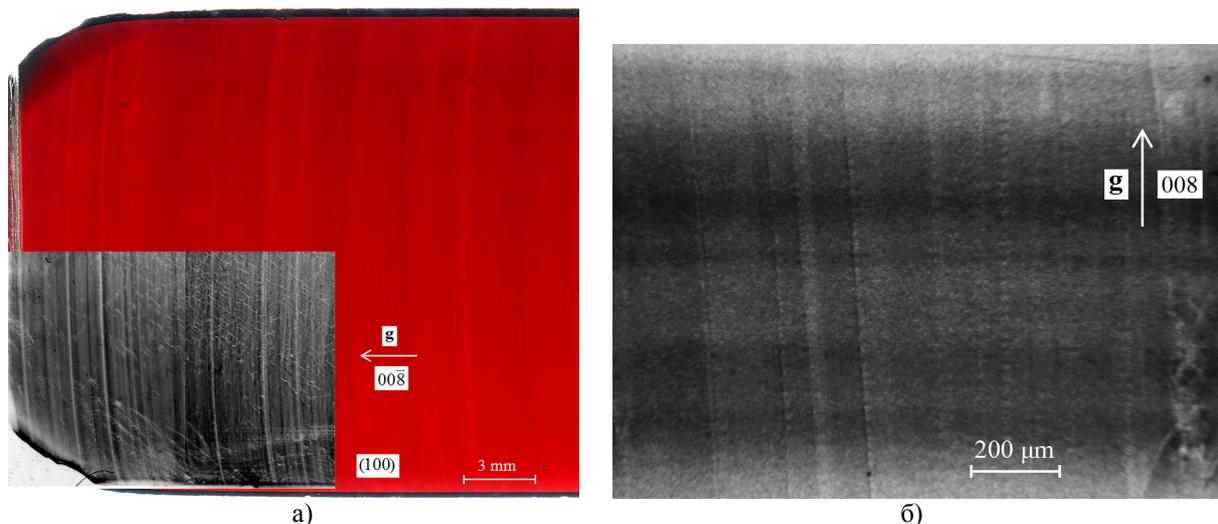


Рис.7. Изображение полос роста в китайском кристалле (а), увеличенное изображение полос роста (б)

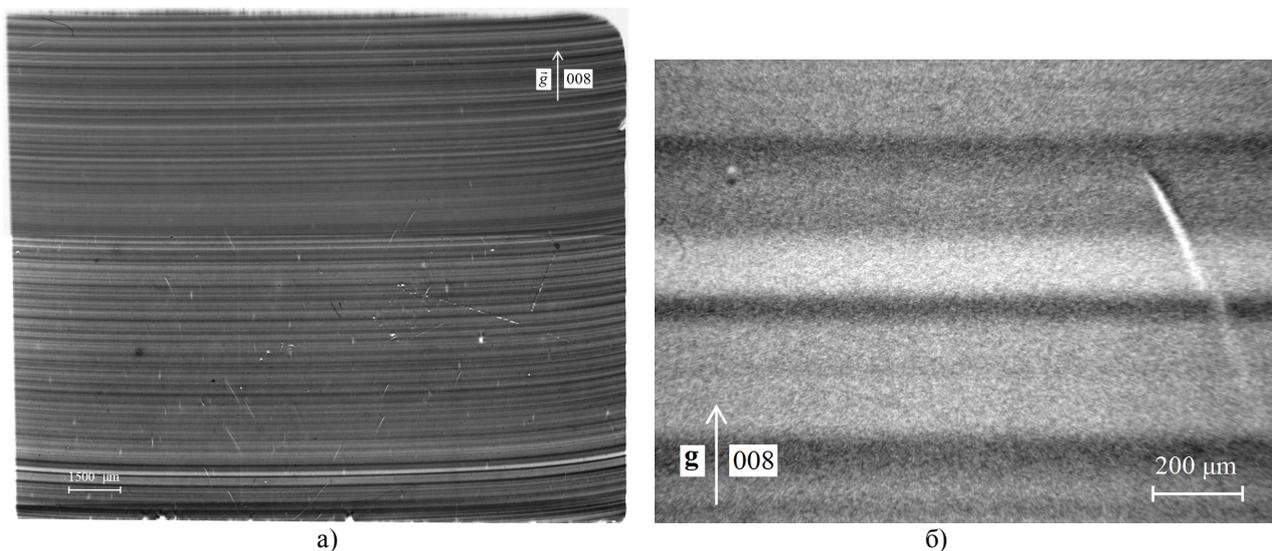


Рис.8. Рентгенотопографическое изображение полос роста в российском кристалле (а), увеличенное изображение полос роста (б)

оптическое, как видно из рис.7а. В центральной части топограммы наблюдается большое количество дислокаций, наклонных к поверхности образца и к оси роста. Рис.7б показывает увеличенное изображение полос роста (горизонтальные полосы) и пересекающих их дислокаций, почти параллельных оси роста кристалла (вертикальные линии). Изображение каждой дислокации состоит из равномерно распределенных зерен, представляющих собой, очевидно, контраст от микровыделений вторых фаз, декорировавших линию дислокации.

Как видно из рис.8а, на топограммах российских кристаллов, полученных при том же направлении вектора дифракции, дислокации практически отсутствуют, декорирование дислокаций также не выявляется (рис.8б), что может объясняться более стехиометрическим составом российского кристалла или условиями роста, отличными от китайских.

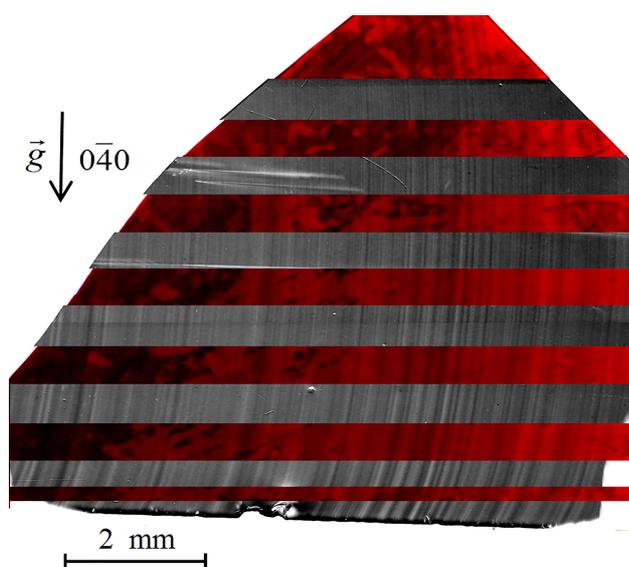


Рис.9. Наложение рентгеновского изображения на оптическое для российского кристалла

На рис.9 показано наложение рентгеновского изображения на оптическое для российского кристалла. Аналогичное изображение для китайского кристалла приведено на рис.7а. Как видно из сравнения совмещенных изображений для обоих образцов, китайского и российского, темные полосы на оптическом изображении соответствуют темным полосам на рентгеновских топограммах, соответственно, как и светлые полосы на обоих изображениях. Темный контраст на рентгеновском изображении соответствует уменьшению постоянной решетки, на оптическом изображении темный контраст обусловлен большим оптическим поглощением света. Если предположить, что уменьшение параметров решетки обусловлено вакансиями, то полосы роста могут быть связаны с осцилляцией концентрации точечных дефектов, описанных в [3-7].

### 3.3. Кривые качания

Как видно из кривых качания на рис.10а, полная ширина кривой на половине высоты (FWHM) для китайских кристаллов значительно больше, чем для российских (рис.10б). Для российского кристалла FWHM составляет  $13.5''$ , в то время как для двух китайских кристаллов на рис.10а она равна  $68''$  и  $36''$  соответственно. Последнее может быть связано с более дефектной структурой китайских кристаллов по сравнению с российскими, в частности, с более высокой плотностью дислокаций или большими нарушениями стехиометрии. Нами были получены кривые качания от шести поперечных образцов, вырезанных из одного слитка, выращенного в ИМКЭС СО РАН, на всем его протяжении. Только один образец в центре показал большую FWHM —  $34''$ , что, как оказалось, было связано с включениями состава  $\text{GeP}_2\text{-ZnGeP}_2$  [15].

### Выводы

Проведен анализ фактической структуры кристаллов  $\text{ZnGeP}_2$ , выращенных в двух научных организациях России и КНР. Рассмотрены дислокации, включения и ростовая полосчатость.

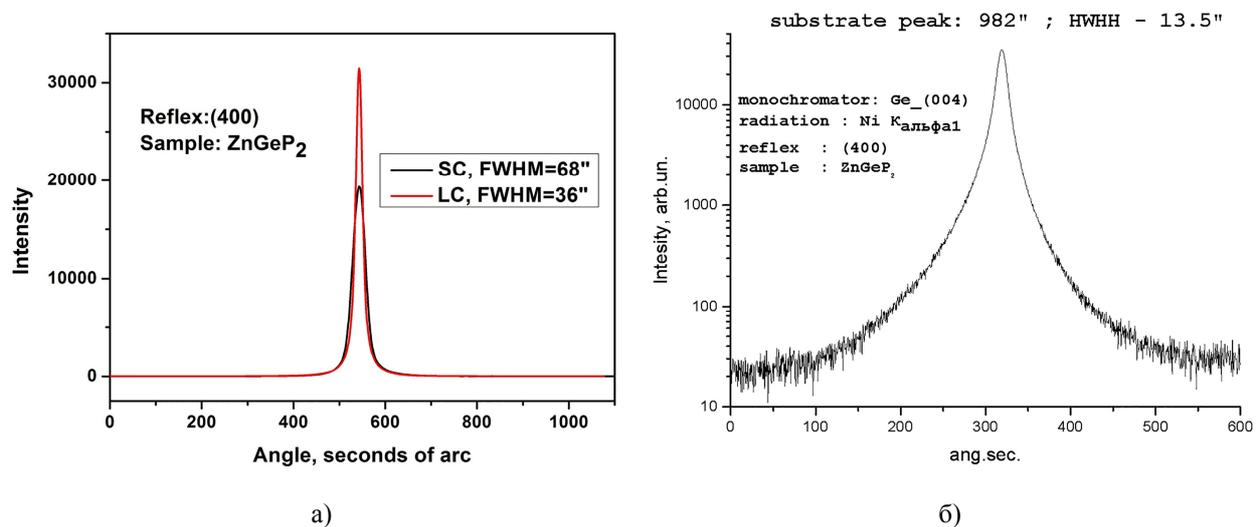


Рис.10. Кривые качания для китайских (а) и российского кристаллов (б)

Из-за высокой плотности дислокаций в рядах средняя плотность дислокаций в китайских кристаллах ( $N_d = 4 \times 10^3 \text{ см}^{-2}$ ) остается выше, чем в российских ( $N_d \sim 10^2 \text{ см}^{-2}$ ). Дислокации в китайских кристаллах декорированы примесями, в данном случае избыточными компонентами, первоначально содержащимися в расплаве. Дислокации российских кристаллов не декорированы, но иногда содержат включения типа solute trails. В специально легированных кристаллах такие включения образуют цепочки преципитатов, ассоциированных с дислокациями.

Количество дислокаций может быть уменьшено путем уменьшения термоупругих напряжений, возникающих в растущем кристалле, в том числе и за счет уменьшения разницы температуры плавления растущего кристалла и средней температуры окружающей его среды [9]. Второй подход — это введение легирующей примеси, повышающей критическое сдвиговое напряжение введения дислокаций, что приводит к уменьшению плотности ростовых дислокаций. Например, введение Te при определенной концентрации в GaAs уменьшает плотность дислокаций до нуля [9].

Для ранних китайских кристаллов характерны широкие полосы роста, до 3 мм шириной. Рентгеновская топограмма участка такого образца демонстрирует большое количество дислокаций. Наблюдается взаимодействие дислокаций с полосами роста: часть дислокаций меняют направление своей оси [001] на  $90^\circ$  и выходят на границы между полосами роста. Кроме того, образуются дислокации несоответствия. Для российских и современных китайских кристаллов частота возникновения полос роста высока, но имеются различия в их распределении. Скорее всего, возникновение полос обусловлено нестационарной гравитационной конвекцией, возникающей вблизи вогнутого фронта кристаллизации. Кроме того, во внимание должны быть приняты различия в аппаратном оформлении печи, прежде всего, системы регулирования температуры.

Кривые качания для китайских кристаллов все еще шире, чем для российских.

Следует обратить внимание, что китайская лаборатория за весьма небольшой период (7 лет) сумела вырастить кристаллы  $\text{ZnGeP}_2$ , которые могут с успехом применяться в нелинейной оптике.

Авторы благодарят заведующую лабораторией Харбинского политехнического университета проф. Chung-hui Yang за образцы  $\text{ZnGeP}_2$ , предоставленные для исследований.

1. Nikogosyan D.N. Nonlinear Optical Crystals: A Complete Survey. Berlin: Springer, 2005. 428 p.
2. Dmitriev V.G., Gurzadyan G.G., Nikogosyan D.N. Springer Series in Optical Sciences. Handbook of Nonlinear Optical Crystals. Berlin: Springer, 1999. 414 p.
3. Giles N. and Halliburton L.E. Native defects the ternary chalcopyrites // MRS Bulletin. 1998. V.23. Issue 7. P.37-40.
4. Giles N.C., Lihua Bai, Chirila M.M. et al. Infrared absorption bands associated with native defects in  $\text{ZnGeP}_2$  // J. Appl. Phys. 2003. V.93. P.8975-8981.
5. Setzler S.D., Schunemann P.G., Pollak T.M. et al. Characterization of defect-related optical absorption in  $\text{ZnGeP}_2$  // J. Appl. Phys. 1999. V.86. P.6677-6681.
6. Stevens K.T., Setzler S.D., Halliburton L. E. et al. Electron-nuclear double resonance study of the zinc vacancy in zinc germanium phosphide ( $\text{ZnGeP}_2$ ) // Materials Research Society Symposium Proc. 1998. V.484. P.549.
7. Hofmann D. M., Romanov N. G., Gehlhoff W. et al. Optically detected magnetic resonance experiments on native defects in  $\text{ZnGeP}_2$  // Physica B. 2003. V.340-342. P.978-981.
8. Проблемы современной кристаллографии: Сборник статей памяти академика А.В.Шубникова. М.: Наука, 1975. 407 с.
9. Мильвидский М.Г., Освенский В.Б. Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников. М.: Металлургия, 1984. 256 с.
10. Verozubova G.A., Gribenyukov A.I., Korotkova V.V., Ruzaiкин M.P.  $\text{ZnGeP}_2$  synthesis and growth from melt // Mater. Sci. Eng. B. 1997. V.48(3). P.191-197.
11. Zuotao Lei, Chongqiang Zhu, Chao Xu et al. Growth of crack-free  $\text{ZnGeP}_2$  large single crystals for high-power mid-infrared OPO applications // Journal of Crystal Growth. 2014. V.389. P.23-29.
12. Verozubova G.A., Gribenyukov A.I., Korotkova V.V. et al.  $\text{ZnGeP}_2$  growth: melt non-stoichiometry and defect substructure // Journal of Crystal Growth. 2002. V.237-239. P.2000-2004.
13. Современная кристаллография: В 4-х т. Т.3: Образование кристаллов / Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. и др. М.: Наука, 1980. 407 с.

14. Muller G. Convection and Inhomogeneities in Crystal growth from Melt. *Crystals Growth, Properties, and Application*. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 1988. 136 p.
15. Verozubova G.A., Okunev A.O., Gribenyukov A.I. Bulk growth of ZnGeP<sub>2</sub> crystals and their study by X-ray topography // *Journal of Crystal Growth*. 2014. V.401. P.782-786.

#### References

1. Nikogosyan D.N. *Nonlinear optical crystals: A complete survey*. Springer, Berlin, 2005. 428 p.
2. Dmitriev V.G., Gurzadyan G.G., Nikogosyan D.N. *Springer series in optical sciences. Handbook of nonlinear optical crystals*. Springer, Berlin, 1999. 414 p.
3. Giles N., Halliburton L.E. Native defects the ternary chalcopyrites. *MRS Bulletin*, 1998, vol. 23, no. 7, pp. 37-40.
4. Giles N.C., Lihua Bai, Chirila M.M., Garces N.Y., Stevens K.T., Schunemann P.G., Setzler S.D., Pollak T.M. Infrared absorption bands associated with native defects in ZnGeP<sub>2</sub>. *Journal of Applied Physics*, 2003, vol. 93, pp. 8975-8981.
5. Setzler S.D., Schunemann P.G., Pollak T.M., Ohmer M.C., Goldstein J.T., Hopkins F.K., Stevens K.T., Halliburton L.E., Giles N.C. Characterization of defect-related optical absorption in ZnGeP<sub>2</sub>. *Journal of Applied Physics*, 1999, vol. 86, no. 12, pp. 6677-6681.
6. Stevens K.T., Setzler S.D., Halliburton L.E., Fernelius N.C., Schunemann P.G., Pollak T.M. Electron-nuclear double resonance study of the zinc vacancy in zinc germanium phosphide (ZnGeP<sub>2</sub>). *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1998, vol. 484, p. 549.
7. Hofmann D.M., Romanov N.G., Gehlhoff W., Pfisterer D., Meyer B.K., Azamat D., Hoffmann A. Optically detected magnetic resonance experiments on native defects in ZnGeP<sub>2</sub>. *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 2003, vol. 340-342, pp. 978-981.
8. Vainshtein B.K., ed. *Problemy sovremennoi kristallografi. Sbornik statei pamiati akademika A.V. Shubnikova* [Problems of modern crystallography. Collection of works in memory of A.V. Shubnikov]. Moscow, "Nauka" Publ., 1975. 407 p.
9. Mil'vidskii M.G., Osvenskii V.B. *Strukturnye defekty v monokristallakh poluprovodnikov* [Structural defects of single crystals in semiconductors]. Moscow, "Metallurgiya" Publ., 1984. 256 p.
10. Verozubova G.A., Gribenyukov A.I., Korotkova V.V., Ruzaikin M.P. ZnGeP<sub>2</sub> synthesis and growth from melt. *Materials Science and Engineering B*, 1997, vol. 48, no. 3, pp. 191-197.
11. Zuotao Lei, Chongqiang Zhu, Chao Xu, Baoquan Yao, Chunhui Yang. Growth of crack-free ZnGeP<sub>2</sub> large single crystals for high-power mid-infrared OPO applications. *Journal of Crystal Growth*, 2014, vol. 389, pp. 23-29.
12. Verozubova G.A., Gribenyukov A.I., Korotkova V.V., Vere A.W., Flynn C.J. ZnGeP<sub>2</sub> growth: melt non-stoichiometry and defect substructure. *Journal of Crystal Growth*, 2002, vol. 237-239, pp. 2000-2004.
13. Chernov A.A., Givargizov E.I., Bagdasarov Kh.S. et al. *Sovremennaya kristallografiia* [Modern crystallography] (in 4 vols.). Vol 3. *Obrazovanie kristallov* [Crystal formation]. Moscow, "Nauka" Publ., 1980. 407 p.
14. Muller G. Convection and inhomogeneities in crystal growth from melt. *Crystals growth, properties, and application*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1988. 136 p.
15. Verozubova G.A., Okunev A.O., Gribenyukov A.I. Bulk growth of ZnGeP<sub>2</sub> crystals and their study by X-ray topography. *Journal of Crystal Growth*, 2014, v.401, p.782-786.