

# Влияние процедуры легирования железом CVD-ZnSe с помощью высокотемпературной диффузии на состав и пространственное распределение примесно-дефектных центров

© В.П. Калинушкин<sup>1</sup>, О.В. Уваров<sup>1</sup>, А.А. Гладилин<sup>1</sup>, С.А. Миронов<sup>1,¶</sup>, М.В. Поплавский<sup>1</sup>,  
П.Д. Пупырев<sup>2</sup>, Е.М. Гаврищук<sup>3</sup>, Д.В. Савин<sup>3</sup>, Н.А. Тимофеева<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,  
119991 Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук,  
111250 Москва, Россия

<sup>3</sup> Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук,  
603951 Нижний Новгород, Россия

¶ E-mail: sa.mironov@kapella.gpi.ru

Поступила в Редакцию 7 мая 2024 г.

В окончательной редакции 28 ноября 2024 г.

Принята к публикации 5 декабря 2024 г.

Исследуется пространственное распределение примесно-дефектных центров в кристаллах CVD-ZnSe, образующееся после проведения процедуры легирования этих кристаллов железом с помощью высокотемпературного легирования. Эксперименты велись с помощью метода двухфотонной конфокальной микроскопии, позволяющего регистрировать люминесценцию в диапазоне 0.44–0.73 мкм с пространственным разрешением в несколько микрон. Показано, что в результате этой процедуры кристалл становится существенно неоднородным не только в зоне легирования. В нем образуются области размерами в сотни микрон, прилегающие ко всем его поверхностям с отличным от основного объема составом собственных точечных дефектов и их комплексов. Установлено, что размеры этих областей зависят от времени легирования. Сделаны предположения о природе комплексов собственных дефектов с остаточными примесями, образующихся во время легирования, и механизме образования указанных выше областей.

**Ключевые слова:** ZnSe:Fe; двухфотонная конфокальная микроскопия, примесно-дефектный состав, диффузия.

DOI: 10.61011/FTP.2024.12.59830.6864

## 1. Введение

Легирование полупроводников с помощью высокотемпературной диффузии (ВД) является основой многих технологических процессов. Однако при проведении этих процессов могут происходить существенные изменения в характеристиках полупроводниковых материалов, причем не только в зоне легирования, но и в областях кристаллов, где легирующей компоненты практически нет. Возможно, испарение того или иного компонента полупроводника в процессе ВД, образование или перестройка различных дефектов структуры и собственных точечных дефектов и т.д. Например, во время ВД в CVD-ZnSe происходит процесс рекристаллизации зерен [1,2]. Этим процессам было посвящено много работ. Основное внимание в них уделялось изменениям, происходящим либо в зоне легирования, либо во всем объеме кристаллов. При этом работы, в которых детально исследовалось пространственное распределение тех или иных характеристик вне зоны легирования, авторам данной статьи не известны. Однако возможно, что полупроводниковые кристаллы при легировании путем ВД могут становиться существенно неоднородными по своим свойствам не только в зоне легирования. Цель данной работы — исследование возможного влияния

процедуры ВД на однородность кристаллов, прошедших эту процедуру. При этом основное внимание будет уделяться исследованию частей образцов, находящихся вне зоны легирования. Для таких экспериментов необходимо использовать методы с высоким пространственным разрешением и позволяющие исследовать большие объемы кристаллов. В данной работе делается попытка исследовать влияние легирования железом кристаллов CVD-ZnSe с помощью ВД на пространственное распределение люминесцентных характеристик всего подвергнутого этой процедуре образца. Использование люминесценции для исследования характеристик кристаллов связано с тем, что эта методика обладает высокой чувствительностью к наличию в кристаллах примесно-дефектных центров (ПДЦ). Кроме того, авторы работы располагают методикой регистрации люминесцентных характеристик кристаллов ZnSe с пространственным разрешением в несколько микрон, которая позволяет исследовать области в объеме кристалла на расстояниях вплоть до нескольких миллиметров от их поверхности (двухфотонная конфокальная микроскопия — ДФКМ). Эта методика сочетает хорошее пространственное разрешение, возможности исследовать относительно большие объемы кристаллов и высокую экспрессность экспериментов. Так, люминесцентные характеристики в

диапазоне 0.44–0.72 мкм части кристалла  $1 \times 1 \times 2$  мкм могут быть определены за 10 мин с пространственным разрешением в несколько микрон [3,4].

Выбор исследуемого материала связан с тем, что в случае двухкомпонентных полупроводников влияние высокотемпературных термообработок на их характеристики должно быть больше, чем в моноатомных кристаллах за счет разницы в скорости испарении разных компонент. Также кристаллы CVD-ZnSe-Fe, легированные с помощью ВД, широко используются для создания лазеров среднего ИК диапазона [5–9]. Работы по повышению эффективности создаваемых на основе этих лазеров систем требуют исследования состава и пространственного распределения ПДЦ в этих кристаллах.

## 2. Описание эксперимента

В качестве исходного материала во всех экспериментах использовался высокочистый поликристаллический CVD-ZnSe. В работе исследовалась серия поликристаллов, легированных железом при температуре  $1000^\circ\text{C}$  в атмосфере Ar и давлении 1 атмосфера. Время отжига составляло 8, 12, 20, 40 и 90 ч (образцы 1–5 соответственно). В данной работе также изучались кристаллы, легированные железом в атмосфере паров цинка при давлении 1 атмосфера, температуре  $1000^\circ\text{C}$  в течение 20 ч (образец 6) и нелегированные образцы ZnSe, отожженные в атмосферах цинка и аргона ( $1000^\circ\text{C}$ , давление 1 атмосфера, время 72 ч, образцы 7, 8). Подробное описание методики высокотемпературного диффузионного легирования приведено в работе [2].

Анализ примесного состава образцов до и после легирования проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС–ИСП). Результаты приведены в таблице. Из таблицы видно, что существенного загрязнения побочными примесями во время легирования не происходило.

Исследуемые образцы имели форму параллелепипеда размером  $10 \times 15 \times 2.7$  мм. Легирование проводи-

лось с одной поверхности размером  $10 \times 15$  мм. Эту поверхность в дальнейшем будем называть поверхностью „легирования“. Перпендикулярные ей поверхности обозначим как поверхности „скола“, противоположную поверхность легирования — как „свободную“ поверхность. Края кристалла между поверхностью „легирования“ и поверхностью „скола“ будем называть „гранями легирования“, между поверхностями скола — „гранями скола“, между „свободной“ поверхностью и поверхностями „скола“ — „свободными гранями“.

Исследование люминесцентных характеристик и их пространственного распределения производилось с помощью ДФКМ. Исследования методом ДФКМ проводились на конфокальном микроскопе фирмы Carl Zeiss LSM 710 NLO. Основное внимание уделялось определению пространственного распределения люминесценции ПДЦ в спектральном диапазоне 480–725 нм. Подробное описание методики приведено в работах [3,4].

Концентрационный профиль железа определяли по методике, разработанной в работе [11].

Результаты исследования зоны легирования и прилегающей к ней части кристаллов 1–5 приведены в работе [10]. Однако в этой работе исследовалась небольшая часть объема образцов. Глубина зоны легирования в этих образцах не превышала 500 мкм. В работе [10] исследовалась эта зона кристалла и примыкающая к ней область глубиной также  $\sim 500$  мкм. Таким образом, общая глубина области кристалла, исследуемая в работе [10] не превышала 1 мм. Кроме того, исследовалась часть этой области шириной 2 мм и на расстоянии от поверхности „скола“ на 200–400 мкм. Таким образом, в образце размером  $10 \times 15 \times 2.7$  мм исследовался параллелепипед размером  $2 \times 1 \times 0.2$  мм. В данной работе будет исследован весь объем этих кристаллов.

## 3. Результаты

На рис. 1 приведены плоские карты люминесценции образца, легированного железом в атмосфере аргона в течение 20 ч (образец 3), снятые на длине волны 541 нм на расстояниях от поверхности „скола“ 40, 200 и 350 мкм соответственно, и спектры люминесценции в диапазоне 480–700 нм разных областей этого кристалла.

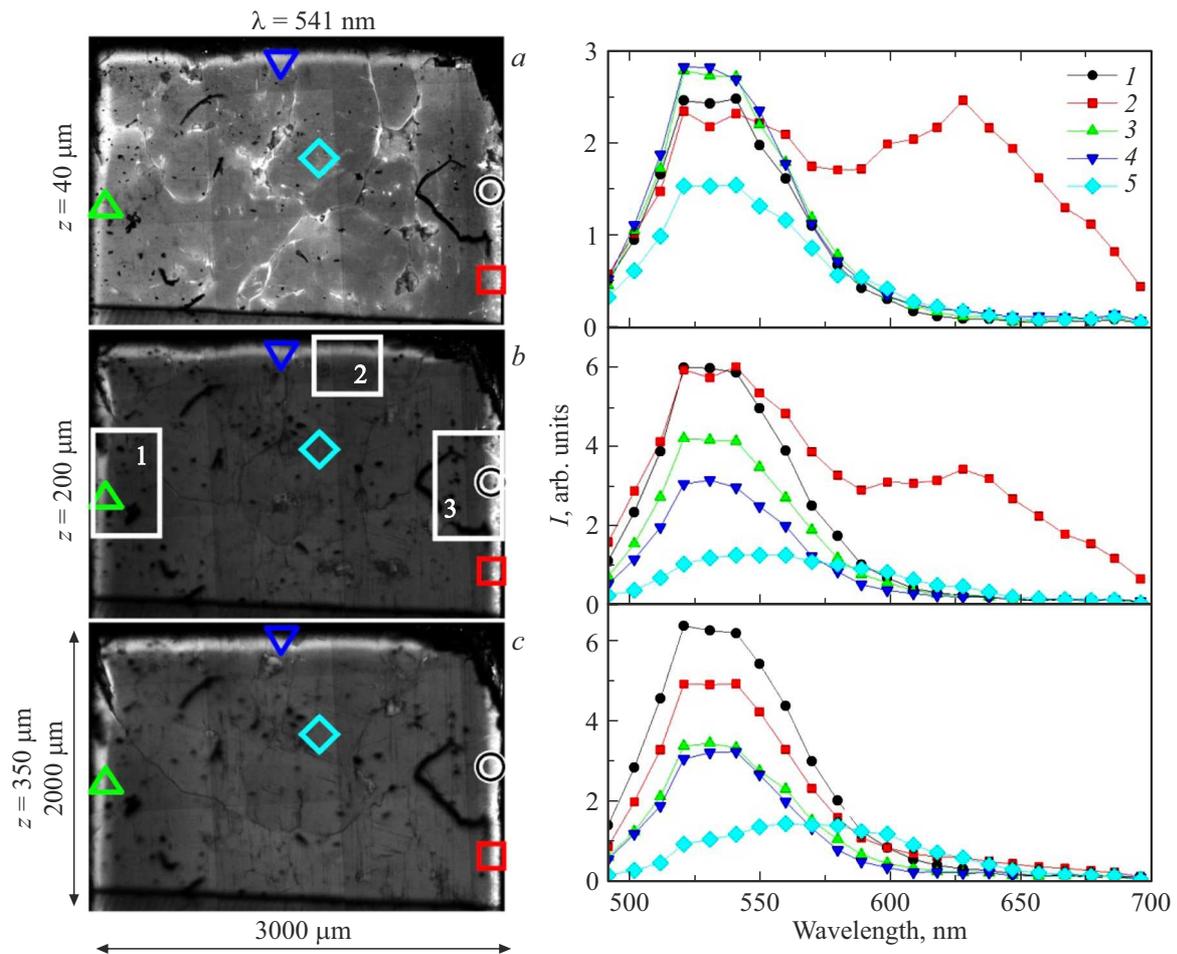
На рис. 2 показаны детальные плоские карты люминесценции зон 1, 3 того же образца на длинах волн 541 и 628 нм. Также приведены зависимости интенсивности люминесценции на длинах волн 541 и 628 нм от расстояния от „свободной“ грани и граней „скола“ и легирования, снятые из областей, показанных на плоских картах, приведенных на рис. 2.

Видно, что области со всех сторон кристалла, прилегающие к его поверхностям, по своим люминесцентным характеристикам отличаются от основного объема кристалла. Можно выделить следующие зоны кристалла:

зона 1 — область кристалла, прилегающая к поверхности „легирования“;

Примесный состав, масс.%

Примесь	Исходный CVD-ZnSe	Fe <sup>2+</sup> :ZnSe (Ar, 1000°C, 90 ч)
Al	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Ca	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$
Cr	$< 3 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-5}$
Cu	$4 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Fe	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-3}$
K	$< 4 \cdot 10^{-4}$	$< 4 \cdot 10^{-4}$
Mg	$3 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-6}$
Mn	$< 5 \cdot 10^{-6}$	$< 5 \cdot 10^{-6}$
Mo	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$
Na	$4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$
Ni	$< 4 \cdot 10^{-5}$	$< 5 \cdot 10^{-5}$
Si	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$



**Рис. 1.** Плоские карты люминесценции на длине волны 541 нм и спектры в указанных точках образца 3 на расстояниях 40 (а), 200 (б) и 350 мкм (с) от поверхности „скола“.

зона 2 — область кристалла, прилегающая к поверхности „скола“;

зона 3 — область кристалла, прилегающая к „свободной поверхности“;

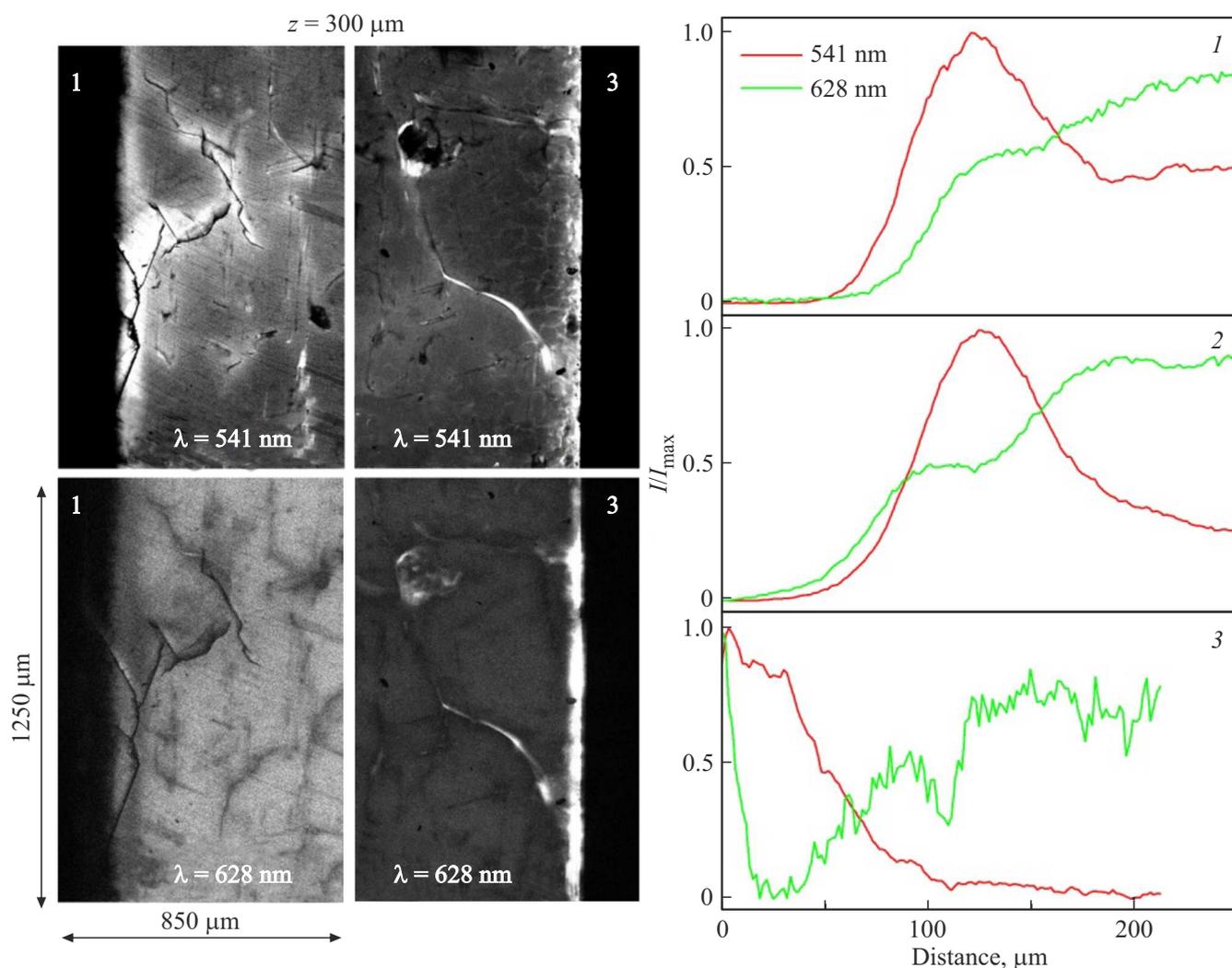
зона 4 — основной объем кристалла, в который не входят зоны 1, 2 и 3.

Зона 1 (зона легирования) исследовались в работе [10]. Она состоит из области с высокой ( $\sim 10^{19} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) концентрацией ионов железа, в которой подавлена люминесценция во всем спектральном диапазоне — так называемая „мертвая“ зона. Ее ширина в данном кристалле  $\sim 50 \text{ мкм}$ . К ней примыкает широкая (в данном кристалле —  $100 \text{ мкм}$ ) полоса, параллельная поверхности „легирования“ с высокой интенсивностью люминесценции в диапазоне 520–541 нм (рис. 1, 2). Концентрация ионов железа в ней падает до  $10^{17} \text{ см}^{-3}$  и становится ниже предела обнаружения используемой методики. В спектре люминесценции этой части кристалла доминирует широкая полоса с максимумом 520–541 нм (линия 541, рис. 1). Интенсивность линии 541 увеличивается при увеличении расстояния от грани легирования. Она достигает максимума на расстоянии  $\sim 100 \text{ мкм}$

(рис. 2). Затем ее интенсивность начинает падать, в результате образуется область повышенной интенсивности люминесценции (ОПИЛ) этой линии в виде полосы, параллельной поверхности легирования. На расстоянии  $\sim 200 \text{ мкм}$  от грани легирования интенсивность линии 541 выходит на плато (рис. 2). Линия ОПИЛ имеет вид достаточно правильной линии, параллельной поверхности, которая немного искривляется в случае пересечения ее границей зерен (рис. 1, 2). Такой вид ОПИЛ свидетельствует о том, что линия ОПИЛ образовалась в результате диффузии неких точечных дефектов вглубь кристалла. Форма спектра линий в зоне 1 не зависит от расстояния от поверхности скола (рис. 1).

Зона 2 близка по своим люминесцентным характеристикам к зоне 1. В ней также регистрируется и мертвая зона, и зона ОПИЛ. Параметры этих областей аналогичны характеристикам таких же областей в зоне 1 (рис. 1, 2).

Зону 4 можно условно разделить, как минимум, на две зоны. Люминесценция части зоны 4, находящаяся на расстоянии меньше или  $\sim 50 \text{ мкм}$  от поверхности „скола“, имеет спектральный состав, близкий к спектру



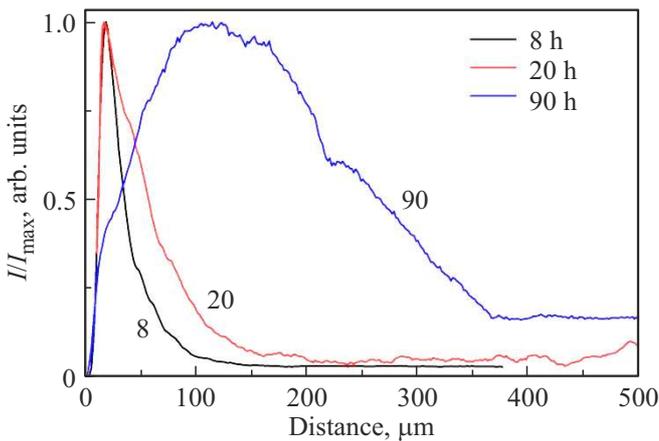
**Рис. 2.** Плоская карта люминесценции образца 3 на длине 628 нм и расстоянии 300 мкм от поверхности „скола“. На графиках приведено распределение интенсивности люминесценции на указанных длинах волн от расстояния от грани „легирования“ (график 1), грани „скола“ (график 2) и „свободной“ грани (график 3).

в ОПИЛ — линия 541 нм (рис. 1, а). Ситуация меняется при исследовании областей зоны 4, находящихся на расстоянии  $> 50$  мкм от поверхности „скола“. Как видно на рис. 1, б, в спектре люминесценции области зоны 4, находящейся на расстоянии 200 мкм от поверхности скола, наблюдается сдвиг максимума интенсивности люминесценции линии 541 в длинноволновую зону. Он смещается к 560 нм. Дальнейшее смещение области исследования в глубину образца переводит линию 541 в линию с максимумом интенсивности люминесценции вблизи 570–580 (линия 570) во всем объеме. В результате, как видно из рис. 1, с, спектр части зоны 4, находящейся на расстоянии 350 мкм от поверхности скола, однороден. В нем доминирует линия 570.

Результаты исследования зон 1 и части зоны 4, находящейся на расстояниях от поверхности скола  $> 200$  мкм, аналогичны результатам, полученным в работе [10]. В зоне 1 также регистрируются мертвая зона

и зона ОПИЛ. Спектры люминесценции в зоне ОПИЛ и в части указанной выше зоны 4, наблюдаемые в данной работе, также аналогичны регистрируемым в работе [10]. Однако в работе [10] исследовалась небольшая часть кристаллов, находящихся на расстоянии  $> 200$  мкм от его поверхности. Соответственно, в работе [10] отсутствует информация о том, что люминесцентные характеристики части зоны 4, прилегающей к поверхности „скола“, аналогичны характеристикам зоны ОПИЛ и существенно отличаются от характеристик остальной части зоны 4.

Зона 3 также не исследовалась в работе [10]. Как видно из рис. 1, ее спектр состоит из линии, близкой к линии 541, и широкой линии с максимумом вблизи 628 нм (линия 628). В этой части кристалла не наблюдается „мертвой“ зоны, в которой подавлена люминесценция в исследуемом диапазоне. Интенсивность практически всех линий максимальна у свобод-



**Рис. 3.** Нормированное распределение интенсивности люминесценции на длине волны 541 нм от расстояния от поверхности легирования образцов 1, 2 и 5 (время легирования 8, 20 и 90 ч соответственно).

ной грани кристалла. Интенсивности линий 541 и 628 различны в разных областях зоны 3. Интенсивность линии 541 более однородна в этой зоне, в то время как интенсивности линии 628 существенно различаются в разных областях зоны 3 (рис. 1, 2). Эта зона не выглядит монолитной в отличие от ОПИЛ, она состоит из областей различных размеров с разными спектрами и интенсивностью люминесценции. Ее граница с зоной 4 неоднородна. Интенсивности люминесценции всех линий уменьшаются при удалении от свободной грани скола (рис. 2). При этом наиболее быстро спадает интенсивность люминесценции линии 628 (рис. 2). Спектр люминесценции зоны 3 в среднем не меняется при разных расстояниях от поверхности скола. Однако пространственное распределение областей с разными люминесцентными характеристиками в зоне 3 на разных расстояниях от поверхности скола различно.

Эти результаты были типичны для всех исследуемых в данной работе серий образцов, легированных железом в атмосфере аргона. Менялось только расстояние от поверхностей „легирования“, „скола“ и „свободной“, которое занимают зоны 1, 2, 3. Эти изменения для зоны 1 подробно описаны в работе [10]. Увеличение времени легирования приводит к увеличению ширины мёртвой зоны и расстояния до достижения максимумов интенсивности люминесценции экситона и линии 541. Также увеличивалась ширина линии ОПИЛ. В результате ширина зоны 1 при легировании в течение 90 ч достигала 500 мкм. Изменения ширины зоны 2 были аналогичны указанным выше. На рис. 3 приведены зависимости интенсивности люминесценции линии 541 от расстояния от свободной грани для кристаллов, легированных в течение 8, 20 и 90 ч (т.е. фактически ширины зоны 3). Видно, что ширина зоны 3 также увеличивалась при увеличении времени легирования. Спектры люминесценции

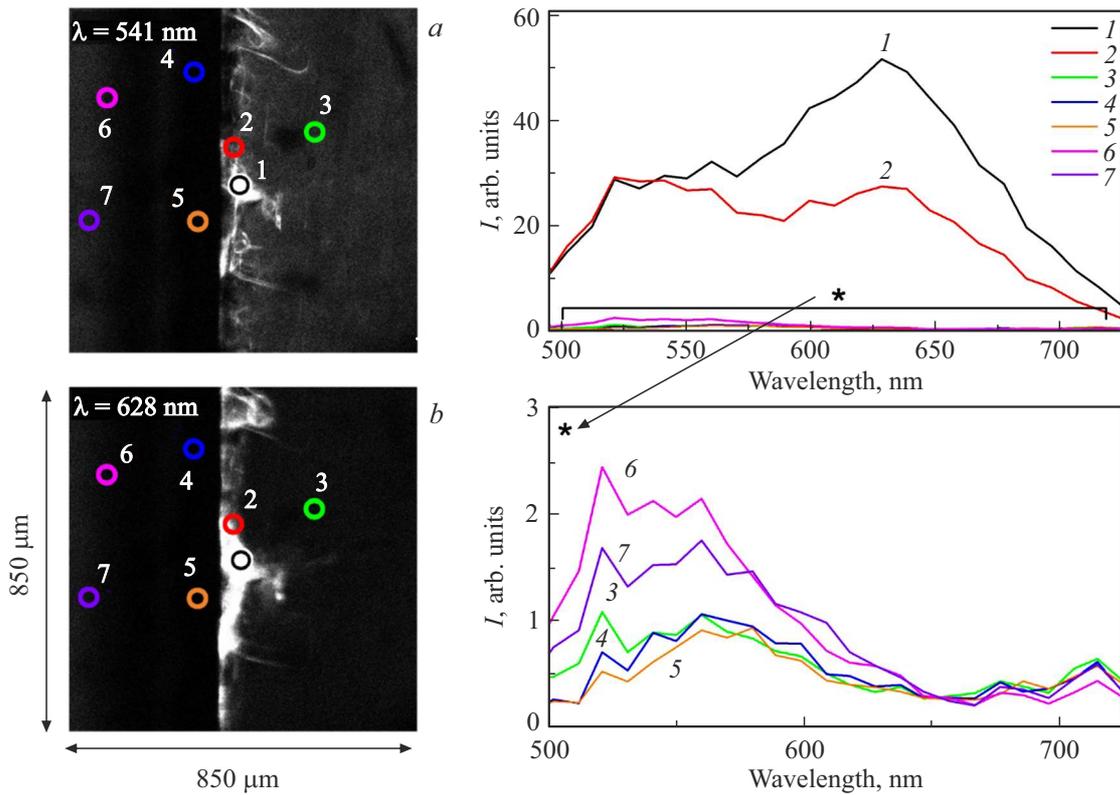
ОПИЛ и зон 3 и 4 всей серии образцов 1–5 при этом не менялись.

На рис. 4, *a, b* приведены плоские карты люминесценции, снятые на длинах волн 541 и 628 нм, и на расстоянии от поверхности примерно 100 мкм, и спектры люминесценции из разных областей кристаллов ZnSe, отожженных при температуре 1000°C в течение 72 ч в атмосферах цинка и аргона при давлении 1 атмосфера (образцы 7 и 8). Условия отжига были приближены к условиям легирования исследуемых в данной работе образцов. Предполагалось, что люминесцентные характеристики приповерхностной зоны кристалла, отожженного в аргоне, будут близки к характеристикам зоны 3. Однако видно, что у кристалла, отожженного в атмосфере аргона, зона, прилегающая к поверхности, имеет однородную, пониженную по сравнению с объемом интенсивность люминесценции во всем спектральном диапазоне. Ее спектр состоит из слабой по интенсивности линии люминесценции ПДЦ с максимумом вблизи 550 нм. Люминесцентные характеристики этой зоны качественно отличаются от параметров зоны 3 образцов 1–5. В то же время область кристалла 8, отожженного в цинке, прилегающая к поверхности, имеет люминесцентные характеристики близкие к зоне 3 образцов, легированных в аргоне. Спектр этой части кристалла 8 также состоит из люминесценции двух линий ПДЦ с максимумами вблизи 520–541 и 628 нм. Так же, как и зона 3, эта область состоит из отдельных участков с разной интенсивностью люминесценции.

На рис. 5, *a, b* приведены плоские карты и спектры люминесценции разных областей кристалла ZnSe, легированного железом в атмосфере цинка при температуре 1000°C в течение 20 ч при давлении 1 атмосфера (образец 6) на длинах волн 541 и 638 нм. Показана часть этого образца, прилегающая к „свободной“ поверхности. Видно, что эта область кристалла 6 также имеет спектральные характеристики, близкие к люминесцентным характеристикам зоны 3 кристаллов 1–5. Ее спектр состоит из линии с максимумом 628 нм с большой интенсивностью люминесценции, которая сливается с линией с максимумами от 520 до 560 нм. Эта часть кристалла также состоит из областей с разной интенсивностью люминесценции.

#### 4. Обсуждение результатов

Полученные результаты можно объяснить на основе следующих моделей. Во время нанесения пленки железа на кристаллы ZnSe происходит напыление железа не только на поверхность легирования, но и на поверхности сколов. Зона 3 во время напыления железом закрыта, и железо на нее не попадает или почти не попадает. В результате во время легирования в зонах 1 и 2 происходит образование мертвых зон и ОПИЛ по механизму, предложенному в работе [10]. Эти зоны образуются на всех поверхностях „скола“. Этим объясняется измене-



**Рис. 4.** Плоские карты люминесценции на длинах волн 541 (а) и 560 нм (b) образцов 7 (отжиг в цинке) и 8 (отжиг в аргоне). На графиках приведены спектры люминесценции в указанных областях (области 1–3 образец 7, точки 4–6 — образец 8).

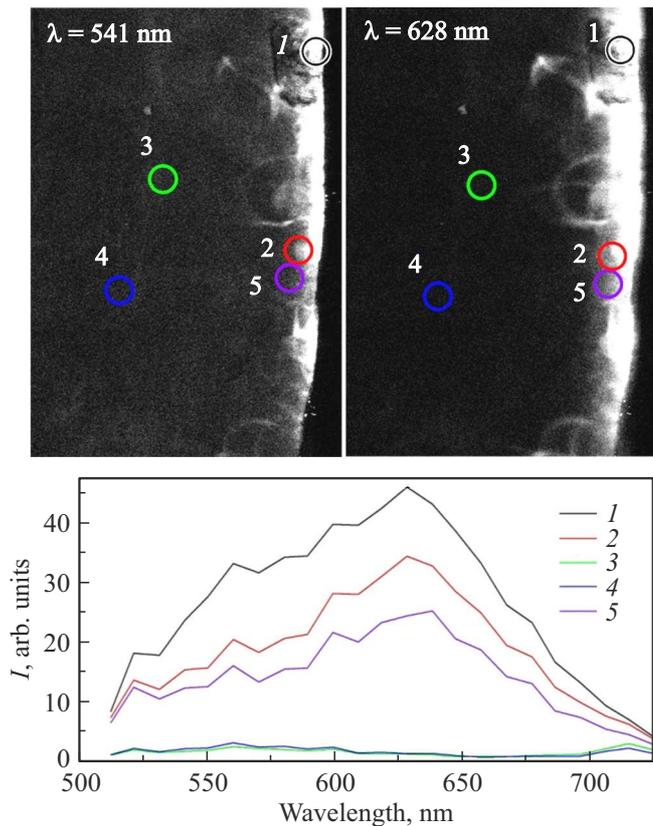
ние спектрального состава люминесценции зоны 4 при изменении расстояния от поверхности „скола“. Карта люминесценции, снятая на расстоянии 50 мкм от поверхности „скола“, попадает в зону ОПИЛ. Соответственно, ее спектр характерен для этой области кристалла — линия 541 нм. При дальнейшем увеличении расстояния от поверхности „скола“ зоны возбуждения носителей, последняя выходит из зоны ОПИЛ, прилегающей к поверхности скола, с которой идет возбуждение носителей, и входит в зону 4. Соответственно меняются спектры люминесценции на плоских картах, снятых на расстояниях 200 и 350 мкм. Именно эти спектры характеризуют изменения, происходящие в составе ПДЦ в основной части кристалла вне зоны легирования.

Это предположение позволяет объяснить часть полученных результатов. Однако то, что зона 3 кристаллов, легированных железом в атмосфере аргона, по своим характеристикам аналогична не кристаллам, отожженным в аргоне, а отожженным и легированным в атмосфере цинка, в рамках этого предположения не объясняется. Для объяснения этого факта предлагается следующая гипотеза. Предполагается, что одновременно с диффузией ионов железа происходит процесс образования атомов  $\text{Zn}_i$ , например, в результате вытеснения ионов цинка из узла ионами железа. Часть  $\text{Zn}_i$  геттерруется (растворяется) пленкой железа, часть — диффундирует в объем кристалла. О возможности процесса геттер-

ирования металлическими пленками атомов цинка сообщалось в [14,15]. Во время отжига цинк с поверхности пленки железа испаряется и через атмосферу, в которой происходит легирование, попадает на „свободную“ поверхность. Процесс геттерирования Zn, в исследуемых кристаллах идет как на поверхности легирования, так, скорее всего, и на поверхностях „сколов“. Атомы цинка, попав на „свободную“ поверхность кристалла, начинают диффундировать в его объем и образуют комплексы с другими точечными дефектами и примесями. Аналогичный процесс происходит и во время отжига и легирования кристаллов ZnSe в атмосфере цинка. Это объясняет, почему характеристики „свободной“ поверхности после легирования в аргоне близки к аналогичным характеристикам кристаллов, отожженных в атмосфере цинка и легированных железом в атмосфере цинка. Также эта гипотеза объясняет то, что ширина зоны 3 увеличивается при увеличении времени легирования.

Из предлагаемой гипотезы следует, что линии 628 и 541 нм образованы комплексами, в которые входит междуузельный цинк. В литературе [16] линию, по своим характеристикам (максимум, ширина спектра) похожую на линию 628 нм, связывают с люминесценцией донорно-акцепторной пары  $\{\text{O}_{\text{Se}} \cdot \text{Zn}_i \cdot \text{V}_{\text{Zn}}\} - \text{Zn}_i$ . Эта линия наблюдается в зоне 3 в ее отдельных областях.

Похожая (максимум, ширина спектра) на линию 541 нм линия наблюдалась [15,16] в кристаллах, леги-



**Рис. 5.** Плоские карты люминесценции на длинах волн 541 (а) и 640 нм (b) образца 6 и спектры в указанных областях.

рованных медью. Считается, что эта линия образована люминесценцией донорно-акцепторной пары, в состав которой входит медь (скорее, в виде центра  $Cu_{Zn}-Cu_i$ ) и в качестве мелкого донора — собственный дефект. По нашим представлениям, этим мелким донором является, как и в случае линии 628 нм,  $Zn_i$ .

Медь, как видно из таблицы, в исследуемых кристаллах содержится, поэтому образование такого комплекса реально. В рамках этой гипотезы и учитывая, что в состав спектра зоны 3 входит образующая ОПИЛ линия 541 нм, именно межзельный цинк становится тем точечным дефектом, который, согласно данным работы [10], образуется в зоне легирования во время легирования кристаллов ZnSe железом. Как отмечалось выше, предполагается, что часть образующегося в процессе легирования  $Zn_i$  диффундирует в объем кристалла и образует комплексы с другими дефектами. Пространственное распределение этих комплексов будет коррелировать с пространственным распределением межзельного цинка. Люминесценция этих комплексов и приведет к образованию ОПИЛ. Это объясняет то, что и в ОПИЛ, и в зоне 3 доминирует люминесценция линии 541 нм, так как природа — комплекс  $Zn_i$  с некоей фоновой примесью — одинакова.

Доминирующая в спектре зоны 4 линия 570 нм по своим характеристикам (положение максимума, ширина

линии) близка к люминесценции ПДЦ, который в работе [17] связывают с избытком селена.

Таким образом, в результате стандартной процедуры легирования железом кристаллов ZnSe в них образуются области, прилегающие ко всем его поверхностям, люминесцентные характеристики и состав ПДЦ которых существенно отличаются от характеристик объемов этих образцов. Легированный образец оказывается „окружен“ со всех его поверхностей этими областями. Глубина проникновения этих зон в объем образца зависит от времени легирования и может быть порядка нескольких сотен мкм. Это необходимо учитывать при использовании для исследований методов, в которых возбуждение носителей происходит в узком (толщиной несколько мкм) приповерхностном слое. Понятно, что избежать влияния легирования на поверхности „скола“ за счет их загрязнения железом во время напыления пленки железа возможно. Но тогда поверхности „скола“ становятся аналогами „свободной“ поверхности и на них образуются зоны 3. Предотвратить же образование этих зон при легировании в атмосфере инертных газов, наверное, можно только, закрывая все поверхности кристалла каким-либо материалом. Однако в таком случае могут возникнуть другие проблемы, например загрязнение приповерхностных областей этим материалом. Скорее всего, ситуация с образованием крупномасштабных приповерхностных областей с отличными от основного объема свойствами в кристаллах, прошедших процедуру легирования с помощью ВД, носит достаточно общий характер (по крайней мере для многокомпонентных полупроводников).

## 5. Заключение

1. Легирование ZnSe железом из металлической пленки с помощью ВД в атмосфере аргона приводит к образованию областей с измененными свойствами по всем поверхностям легированного образца, размеры которых увеличиваются при увеличении времени легирования и могут достигать 500–1000 мкм.

2. Эти области образуются, в том числе в результате геттерирования пленкой железа атомов цинка и их последующего испарения и переноса через атмосферу легирования на „свободные“ поверхности кристалла.

3. Показано, что точечным дефектом, образование которого приводит при данном способе легирования к образованию ОПИЛ, скорее всего, является  $Zn_i$ , а сама ОПИЛ есть результат люминесценции донорно-акцепторной пары  $Cu-Zn_i$ .

4. Полученные результаты указывают на необходимость учета возможности образования во время легирования кристалла со всех его сторон крупномасштабных областей с отличными от объема характеристиками. Особенно это необходимо при использовании так называемых поверхностных и интегральных методов исследования.

## Финансирование работы

Исследование поддержано Российским научным фондом (грант № 23-23-00512, <https://rscf.ru/project/23-23-00512/>) в части, относящейся к разработке методики и созданию образцов  $\text{Fe}^{2+}$ : ZnSe.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] S. Fusil, P. Lemasson, J.-O. Ndar, A. Rivière, G. Neu, E. Turii, G. Geoffroy, A. Zozime, R. Triboulet. *J. Cryst. Growth*, **184–185**, 102 (1998).
- [2] С.А. Родин, В.Б. Иконников, Д.В. Савин, Е.М. Гавришук. *Неорг. матер.*, **53** (11), 1143 (2017).
- [3] В.П. Калинушкин, О.В. Уваров. *ЖТФ*, **86** (12), 119 (2016).
- [4] V.P. Kalinushkin, O.V. Uvarov, A.A. Gladilin. *J. Electron. Mater.*, **47**, 5087 (2018).
- [5] G. Steinmeyer, J.W. Tomm, P. Fuertjes, U. Griebner, S.S. Bababanov, T. Elsaesser. *Phys. Rev. Appl.*, **19**, 054043 (2023).
- [6] D.V. Martyshkin, V.V. Fedorov, M. Mirov, I. Moskalev, S. Vasilyev, S.B. Mirov. *CLEO: Science and Innovations 2015* (San Jose, California, US, 2015). [https://doi.org/10.1364/CLEO\\_SI.2015.SF1F.2](https://doi.org/10.1364/CLEO_SI.2015.SF1F.2)
- [7] С.Д. Великанов, Н.А. Зарецкий, Е.А. Зотов, С.Ю. Казанцев, И.Г. Кононов, Ю.В. Коростелин, А.А. Манешкин, К.Н. Фирсов, М.П. Фролов, И.М. Юткин. *Квант. электрон.*, **46** (1), 11 (2016).
- [8] K.N. Firsov, E.M. Gavrishchuk, S.Yu. Kazantse, I.G. Kononov, S.A. Rodin. *Laser Phys. Lett.*, **11**, 085001 (2014). DOI: 10.1088/1612-2011/11/8/085001.
- [9] K. Karki, S. Yu, V. Fedorov, Y. Wu, S. Mirov. In: *Laser Congress 2020 (ASSL, LAC)*, P. Schunemann, C. Saraceno, S. Mirov, S. Taccheo, J. Nilsson, A. Petersen, D. Mordaunt, J. Trbola (eds) [OSA Technical Digest (Optica Publishing Group, 2020) p. AW1A.3].
- [10] V. Kalinushkin, O. Uvarov, S. Mironov, K. Nartov, N. Ilichev, M. Studenikin, E. Gavrischuk, N. Timofeeva, S. Rodin, A. Gladilin. *J. Luminesc.*, **231**, 117795 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117795>
- [11] Т.В. Котерева, В.Б. Иконников, Е.М. Гавришук, А.М. Потапов, Д.В. Савин. *ЖТФ*, **7**, 1110 (2018).
- [12] Д.Д. Недеогло, А.В. Симашкевич. *Электрические и люминесцентные свойства селенида цинка* (Кишинев, Штиинца, 1984) с. 53.
- [13] Li Huan-Yong, Jie Wan-Qi, Zhang Shi-An, Sun Zhen-Rong, Xu Ke Wei. *Chin. Phys. Soc.*, **15** (10), 2407 (2006).
- [14] А.Н. Геогобиани, М.К. Шейнкман. *Физика соединений  $A^{II}B^{VI}$*  (М., Наука, 1986) с. 72.
- [15] Г.Н. Иванова, В.А. Касиян, Д.Д. Недеогло, С.В. Опря. *ФТП*, **32** (2), 171 (1988).
- [16] Н.К. Морозова, Е.М. Гавришук, И.А. Каретников, О.Р. Голованова, В.С. Зимогорский, В.Г. Галстян. *Журн. прикл. спектроскопии*, **63** (5), 731 (1996).
- [17] I. Avetissov, K. Chang, N. Zhavoronkov, A. Davydov, E. Mozhevitina, A. Khomyakov, S. Kobeleva, S. Neustroev. *J. Cryst. Growth*, **401**, 686 (2014). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2014.01.003

Редактор Г.А. Оганесян

## The influence of the procedure of iron doping of CVD-ZnSe using high-temperature diffusion on the composition and spatial distribution of impurity-defect centers

V.P. Kalinushkin<sup>1</sup>, O.V. Uvarov<sup>1</sup>, A.A. Gladilin<sup>1</sup>, S.A. Mironov<sup>1</sup>, M.V. Poplavskiy<sup>1</sup>, P.D. Pupyrev<sup>2</sup>, E.M. Gavrischuk<sup>3</sup>, D.V. Savin<sup>3</sup>, N.A. Timofeeva<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia

<sup>2</sup> Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics Russian Academy of Sciences, 111250 Moscow, Russia

<sup>3</sup> Institute of Chemistry of High-Purity Substances of the Russian Academy of Sciences, 603951 Nizhny Novgorod, Russia

**Abstract** The spatial distribution of impurity-defect centers in CVD-ZnSe crystals formed after the procedure of doping these crystals with iron using high-temperature doping is investigated. The experiments were carried out using the method of two-photon confocal microscopy, which allows recording luminescence in the range of 0.44–0.73  $\mu\text{m}$  with a spatial resolution of several  $\mu\text{m}$ . It is shown that as a result of this procedure, the crystal becomes significantly inhomogeneous not only in the doping zone. Regions hundreds of microns in size are formed in it adjacent to all its surfaces with a composition of intrinsic point defects and their complexes different from the main volume. It is found that the sizes of these regions depend on the doping time. Assumptions are made about the nature of complexes of intrinsic defects with residual impurities formed during doping and the mechanism of formation of the above regions.