

ОБОЗРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Инфракрасная фотопроводимость кремния,
легированного халькогенами

М.С. Ковалев, И.М. Подлесных, Р.И. Баталов, С.И. Кудряшов

Сверхлегирование — введение примесей в полупроводники с концентрациями, превышающими равновесную растворимость на порядки величины ($\sim 10^{20}$ см $^{-3}$), — открывает путь к формированию примесных зон в запрещённой зоне кремния. Внедрение халькогенов (S, Se, Te) позволяет достичь высоких значений коэффициента поглощения (10^2 – 10^4 см $^{-1}$) в инфракрасном диапазоне (1–6 мкм) за счёт переходов "примесь–зона". Обзор охватывает механизмы формирования примесных состояний, методы синтеза (ионная имплантация, лазерная обработка), а также структурные, электрические и оптические свойства. Особый фокус — на применении в инфракрасных фотоприёмниках, работающих при комнатной температуре, и решении проблем нестабильности (сегрегация, дефекты) через оптимизацию отжига, селективное легирование и гетероструктуры.

Ключевые слова: кремний, халькогены, легирование, ионная имплантация, импульсный лазерный отжиг, плавление, кристаллизация, глубокие уровни, примесная зона, фотоприёмник

PACS number: 71.55. – i

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2025.12.040077>

Содержание

1. Введение (601).
1.1. Электронная структура и свойства кремния. 1.2. Классификация примесей и их влияние на свойства кремния. 1.3. Методы неравновесного легирования кремния.
 2. Обзор ранних работ по легированию кремния халькогенами (1950–1990-е гг.) (605).
 3. Обзор современных работ по легированию кремния халькогенами (2000 г. – н.в.) (607).
 4. Перспективы (609).
 5. Заключение (612).
- Список литературы (613).

1. Введение

Монокристаллический кремний (Si), обладающий кубической алмазоподобной решёткой (пространственная группа симметрии $Fd\bar{3}m$), остаётся ключевым конструкционным и функциональным материалом микро-

оптоэлектроники благодаря уникальному сочетанию физических свойств. Высокая подвижность электронов ($\mu_e \approx 1400$ см 2 В $^{-1}$ с $^{-1}$) и дырок ($\mu_h \approx 450$ см 2 В $^{-1}$ с $^{-1}$) при комнатной температуре в Si обусловлена слабым рассеянием носителей на акустических фонах, что делает его эффективным проводником заряда. Наличие на базе кремния термодинамически устойчивого химического соединения SiO $_2$ с диэлектрическими свойствами, совместимого по технологии с процессами формирования тонких плёнок, обеспечивает высокую надёжность и воспроизводимость устройств. Широкий диапазон оптической прозрачности (1,1–20,0 мкм) открывает возможности для применения в интегральной фотонике [1], а возможность точного управления электронными характеристиками через легирование позволяет создавать гетероструктуры с заданными параметрами [2, 3].

Однако стремительное развитие квантовых технологий, оптоэлектроники следующего поколения и гибридных материалов требует существенной модификации электронной структуры полупроводниковых систем, включая базовые элементы типа кремния [4]. Одно из фундаментальных ограничений его применения в фотонных устройствах — непрямой характер запрещённой зоны ($E_g = 1,12$ эВ при 300 К), при котором абсолютный минимум зоны проводимости локализован в Δ -точке, а максимум валентной зоны — в Г-точке. Такое расположение экстремумов энергетических зон предполагает обязательное участие фононов с волновым вектором $\sim 0,85(2\pi/a)$ для выполнения закона сохранения квазиимпульса при оптических переходах. Подобный характер зонной структуры не только ограничивает оптическое поглощение длиной волны до 1,1 мкм, но и резко снижает вероятность излучательной рекомбинации —

М.С. Ковалев^(1,*), И.М. Подлесных⁽¹⁾,
Р.И. Баталов^(1,2), С.И. Кудряшов⁽¹⁾

⁽¹⁾ Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,
Ленинский просп. 53, 119991 Москва, Российская Федерация

⁽²⁾ Казанский физико-технический институт,
Федеральный исследовательский центр
"Казанский научный центр РАН",
Сибирский тракт 10/7, 420029 Казань, Российская Федерация
E-mail: ^(*) kovalevms@lebedev.ru

Статья поступила 16 сентября 2025 г.,
после доработки 16 декабря 2025 г.

примерно на пять порядков величины — по сравнению с прямозонными полупроводниками, такими как GaAs или InP.

Для преодоления этих ограничений активно разрабатывались и продолжают разрабатываться методы целенаправленного создания локальных состояний внутри запрещённой зоны посредством формирования глубоких примесных уровней [5]. Согласно теории эффективной массы, примесные атомы с большим атомным радиусом в кремнии ($R_B \approx 10 \text{ \AA}$) создают глубокие дискретные донорные и акцепторные уровни (E_d, E_a), а при концентрациях, превышающих $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$, происходит их перекрытие и формирование примесных зон шириной $\Delta E_{ПЗ} \approx e^2 N_d^{1/3} / (4\pi\epsilon_0\epsilon)$ (e — заряд электрона; N_d — концентрация примеси) [6]. Особенно перспективным в этом контексте представляется легирование переходными металлами (Au, Ti, V) [7, 8] и халькогенами (S, Se, Te) [9, 10], которые образуют глубокие уровни с большими энергиями ионизации ($E_i \gg k_B T$). Квантово-химические расчёты [11] методом функционала плотности подтверждают формирование донорных состояний халькогенов ($E_d = E_c - (0,1-0,6) \text{ эВ}$) и акцепторных уровней переходных металлов ($E_a = E_v + (0,2-0,8) \text{ эВ}$), сопровождаемое значительной гибридизацией d-орбиталей с валентной зоной и зоной проводимости.

Современные подходы к управлению электронной структурой кремния основаны на глубоком понимании физических механизмов, возникающих при экстремальных условиях синтеза. Технологическая реализация таких методов синтеза включает три ключевых этапа [12]: предварительную ионную имплантацию, лазерное или импульсное термическое воздействие и последующую жидкофазную эпитаксиальную рекристаллизацию (ЖФЭ), каждый из которых имеет строгое физическое обоснование. В частности, для процесса ЖФЭ необходим перевод поверхностного слоя материала в жидкое состояние ($T > T_m \approx 1687 \text{ К}$ для Si) на временных масштабах порядка $10^6 - 10^9 \text{ с}$ [13]. С точки зрения физики конденсированного состояния [14] это приводит к: (1) разрушению химических связей и растворению примесных атомов в жидкой фазе; (2) эпитаксиальному восстановлению кристаллической решётки со скоростью $V \approx 1 - 10 \text{ м с}^{-1}$, описываемому моделью Франка–Рида [15]; (3) эффективному встраиванию примесных атомов в регулярные узлы решётки вследствие быстрого затвердевания. При этом скорость охлаждения должна превышать $10^{-10} \text{ К с}^{-1}$, чтобы подавить процессы преципитации и формирования вторичных фаз.

Объединение указанных физических механизмов открывает возможность создания метастабильных твёрдых растворов с концентрацией примесей, превышающей равновесные пределы растворимости на 2–3 порядка величины ($> 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Эти системы отличаются расширенными фазовыми диаграммами, появлением новых метастабильных фаз и модификацией термодинамических потенциалов. Таким образом, современные технологии модификации кремния представляют собой синтез фундаментальных физических закономерностей и прецизионных технологических методов. Такой подход позволяет не только преодолевать принципиальные ограничения равновесных систем, но и создавать новые классы функциональных материалов с уникальными электронно-оптическими свойствами, обеспечивающими значительное поглощение через пе-

реходы "примесь–зона", что открывает широкие перспективы для развития квантовых вычислений, интегральной фотоники и гибридных полупроводниковых систем нового поколения.

В настоящем обзоре представлен анализ физических механизмов формирования глубоких примесных состояний халькогенов (S, Se, Te) в монокристаллическом кремнии при реализации режимов сверхлегирования. Рассмотрены основные подходы к созданию неравновесных концентраций примесей, превышающих равновесные пределы растворимости на несколько порядков величины ($> 10^{18} \text{ см}^{-3}$), что приводит к формированию примесных зон в запрещённой зоне полупроводника. Проанализированы оптические переходы между примесными уровнями и зонами проводимости, обуславливающие эффективное поглощение в инфракрасном диапазоне длин волн 1–6 мкм. Исследованы структурные и электронные характеристики сверхлегированных слоёв, сформированных методами ионной имплантации и лазерной обработки. Обсуждены фундаментальные проблемы, связанные с термодинамической нестабильностью данных систем, включая преципитацию примесей и образование вторичных фаз, а также возможные пути их решения. Продемонстрирован потенциал сверхлегированного кремния для практического применения в инфракрасных фотоприёмниках, функционирующих при комнатной температуре.

1.1. Электронная структура и свойства кремния

Кремний, являясь элементом IV группы периодической системы, имеет в объёмной фазе кристаллическую решётку алмазного типа, которая формируется за счёт sp^3 -гибридизации внешних электронных орбиталей и тетраэдрической координации атомов. Современные экспериментальные методы исследования, такие как фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением, а также теоретические подходы, основанные на расчётах в рамках теории функционала плотности, позволили достичь высокой степени детализации зонной структуры этого материала. Электронная структура кремния характеризуется сложным многоуровневым строением валентной зоны, максимум которой расположен в центральной точке зоны Бриллюэна Г. Зона проводимости имеет минимум вблизи Δ-точки, соответствующей направлению между центром зоны (Г) и точкой X, на расстоянии $\sim 0,85 (2\pi/a)$ от Г-точки до X.

Более детальное представление о механизмах взаимодействия света с электронными состояниями материала удалось получить с помощью современных исследований оптических свойств кремния, таких как эллипсометрия с переменным углом падения, инфракрасная (ИК) фурье-спектроскопия и спектрофотометрия. Фундаментальное поглощение в кремнии связано с двумя основными типами электронных переходов. Прямые оптические переходы между валентной зоной и зоной проводимости в точке Г зоны Бриллюэна ($\Gamma'_{25V} \rightarrow \Gamma_{15C}$) происходят при энергии 3,4 эВ, соответствующей ультрафиолетовой области спектра [16]. Непрямые оптические переходы ($\Gamma'_{25V} \rightarrow \Delta_C$), характерные для фотонов с энергией 1,12 эВ и выше, доминирующие в видимом и ближнем ИК-диапазоне, демонстрируют выраженную температурную зависимость ширины запрещённой зоны, описываемую эмпи-

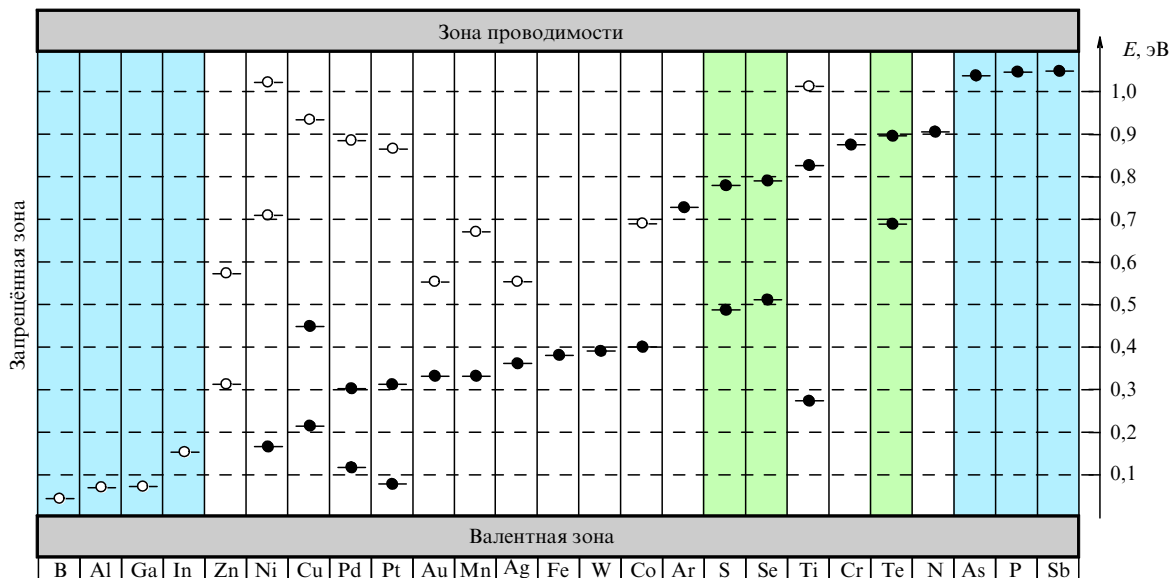


Рис. 1. Основные энергетические уровни примесных атомов в кремнии. Голубая область — область мелких примесей; белая область — глубокоуровневых. Закрашенные круги — донорные уровни; пустые круги — акцепторные. Халькогены выделены зелёным. (Адаптировано из [22].)

рической формулой $E_g(T) = 1,17 - (4,9 \times 10^{-4} T^2) / (T + 655)$ [17], где температура T выражена в Кельвинах. Это соотношение учитывает влияние теплового расширения решётки и электрон-фононного взаимодействия на зонную структуру.

Непрямозонная структура кремния оказывает существенное влияние как на его оптические, так и транспортные свойства. Эффективные массы носителей заряда, рассчитанные на основе анализа дисперсии энергетических уровней, составляют для электронов $m_e = (0,36 \pm 0,02)m_0$, где m_0 — масса свободного электрона, и для тяжёлых дырок $m_h = (0,49 \pm 0,01)m_0$ [18]. Эти значения играют ключевую роль в определении транспортных характеристик кремниевых устройств.

Рассматривая механизмы оптического поглощения в кристаллическом кремнии, стоит выделить две характерные энергетические области. Для фотонов с энергией от 1,12 эВ ($\leq 1,1$ мкм), характерной для непрямого перехода ($\Gamma'_{25V} \rightarrow \Delta_C$), преобладает собственное поглощение полупроводника (от 10^3 см $^{-1}$), формируемое инжекцией валентных электронов через запрещённую зону в зону проводимости. Для энергетической области до 1,12 эВ уровень оптического поглощения значительно снижается и для кристаллического c-Si составляет менее 10^0 см $^{-1}$. Поглощение в ближней и средней ИК-области спектра складывается из поглощения носителями, локализованными состояниями и кристаллической решёткой [19]. Причём наибольшим уровнем обладает именно поглощение на локализованных состояниях, которые могут быть сформированы наличием дефектов или примесей в кристаллической решётке кремния [20].

Таким образом, внедрение примесных центров, т.е. легирование, является одним из наиболее эффективных способов управления не только электрическими, но и оптическими свойствами кремния. Поэтому для качественного обзора легированных халькогенами кремниевых структур необходима классификация примесных элементов по их характеристикам и влиянию на свойства кремния.

1.2. Классификация примесей и их влияние на свойства кремния

Систематизация примесных центров в кремнии играет ключевую роль в понимании и управлении его электронными и оптическими свойствами, особенно при разработке новых функциональных материалов для оптоэлектроники. В рамках настоящего обзора анализ сосредоточен на донорных примесях халькогенов: серы (S), селена (Se) и теллура (Te). Предложена классификация, основанная на трёх ключевых характеристиках: энергии ионизации примесного уровня, типе создаваемой проводимости и кинетике диффузии примесных атомов. Такой подход позволяет более точно прогнозировать поведение сверхлегированного материала и оптимизировать технологические процессы его получения.

1.2.1. Энергетическая характеристика примесных уровней.

Энергия ионизации примеси (ΔE ; рис. 1) — ключевой параметр, определяющий её электронные свойства. По этому критерию примесные уровни в кремнии обычно разделяют на мелкие ($\Delta E < 0,1$ эВ) и глубокие ($\Delta E > 0,1$ эВ). Введение элементов V группы (P, As, Sb) в кристаллическую решётку кремния приводит к образованию мелких донорных уровней, расположенных вблизи дна зоны проводимости. Энергии ионизации этих уровней, определяющие глубину их залегания в запрещённой зоне, составляют, соответственно, 45 мэВ (P), 54 мэВ (As) и 43 мэВ (Sb). При замещении атомов кремния элементами III группы (B, Al, Ga) образуются мелкие акцепторные уровни, расположенные вблизи потолка валентной зоны. Соответствующие энергии ионизации равны: 45 мэВ (B), 72 мэВ (Al), 74 мэВ (Ga).

Халькогены относятся к категории глубоких двойных доноров с энергиями ионизации в диапазоне 0,2–0,6 эВ относительно дна зоны проводимости (E_C). Сера, например, образует два донорных уровня на $\sim 0,32$ эВ и $\sim 0,61$ эВ ниже E_C , что делает её слабо ионизируемой при комнатной температуре. Теоретические модели, основанные на методе функционала плотности (DFT, от

англ. Density Functional Theory), подтверждают локализованный характер донорных уровней халькогенов и их слабую зависимость от окружения [21]. Эти данные согласуются с экспериментальными измерениями, включая спектроскопию фотопроводимости и эффект Холла, и позволяют более точно предсказывать электронные свойства легированного кремния.

1.2.2. Тип создаваемой проводимости. В легированных полупроводниках тип и значение проводимости напрямую зависит от ионизации соответствующих примесных центров. Все халькогены в кремнии проявляют донорную природу при их ионизации, обеспечивая n-тип проводимости. Ионизация уровней халькогенов при комнатной температуре описывается в виде распределения электронов на донорных уровнях, зависящего от произведения их концентрации на функцию распределения Ферми – Дирака [23]:

$$n_d \approx N_d \left[1 + \frac{1}{2} \exp \left(\frac{E_d - E_F}{kT} \right) \right]^{-1}.$$

В экспериментах при высоких концентрациях халькогенов (более 10^{20} см^{-3}), происходит вырождение полупроводника и формирование примесной зоны. Это приводит к металлическому вырождению электронного газа и изменению транспортных свойств, включая резкое снижение подвижности из-за усиленного рассеяния на ионизированных примесях.

1.2.3. Диффузия примесей в кремнии. Диффузия примесей в кристаллической решётке кремния представляет собой термоактивируемый процесс, играющий ключевую роль в формировании электрофизических и оптических свойств материала. По сравнению с диффузией традиционных легирующих элементов характер диффузии халькогенов — серы, селена и теллура — отличается, что связано с их уникальной электронной структурой и характером взаимодействия с решёткой кремния.

В монокристаллическом кремнии реализуются два основных механизма твердофазной диффузии: междоузельный и замещающий. Халькогены занимают замещающие позиции, аналогично атомам V группы (например, фосфора), однако диффундируют преимущественно в виде междоузельной примеси [24]. Кинетика этого процесса описывается уравнением Аррениуса:

$$D = D_0 \exp \left(- \frac{E_a}{kT} \right),$$

где D — коэффициент диффузии; D_0 — множитель, учитывающий частоту попыток перескока; E_a — энергия активации диффузии.

Для серы в кремнии экспериментально определены значения $D_0 = 4,7 \times 10^{-2} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ и $E_a = 1,8 \text{ эВ}$, что указывает на значительную энергию активации, характерную для замещающей диффузии [25]. При температуре $\sim 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ коэффициент диффузии серы составляет порядка $\sim 10^{-8} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, что на несколько порядков величины больше, чем у традиционных доноров, например, фосфора ($\sim 10^{-12} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$) [23]. Это свидетельствует о сложной природе диффузионного механизма, включающего взаимодействие с вакансиями и образование временно стабилизированных комплексов. При этом для

температур более $1414 \text{ }^\circ\text{C}$ в жидком кремнии для большинства примесей коэффициент диффузии возрастает на несколько порядков величины до значений $10^{-4} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$.

Кроме того, растворимость халькогенов в кремнии также демонстрирует сильную температурную зависимость, описываемую уравнением:

$$C_{\text{max}} = C_0 \exp \left(- \frac{\Delta H_{\text{sol}}}{kT} \right),$$

где ΔH_{sol} — теплота растворения.

Для серы в твёрдом кремнии максимальная равновесная растворимость составляет $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ при температуре $\sim 1300 \text{ }^\circ\text{C}$ [24], а при попытках превышения этого предела возникает проблема сегрегации и образования вторичных фаз, таких как сульфиды кремния (SiS_2), которые снижают оптическую и электрическую однородность материала. Поэтому перспективными технологиями синтеза являются неравновесные методы легирования (например, ионная имплантация или лазерная обработка), позволяющие достигать концентраций до 10^{20} см^{-3} и выше, необходимых для обеспечения значительного примесного поглощения.

1.3. Методы неравновесного легирования кремния

Задача создания локализованных состояний в виде глубоких примесных уровней требует осуществлять контролируемое внедрение атомов халькогенов в кристаллический кремний в концентрациях выше предела равновесной растворимости в твёрдом теле, исключая их преципитацию. Причем классическое легирование из газовой фазы путём диффузии примесных элементов в глубь полупроводника не позволяет достигать подобных уровней концентраций [26]. Прорыв в этой области стал возможен благодаря развитию методов неравновесного легирования, в особенности комбинации ионной имплантации и импульсного лазерного отжига (ИЛО) [27, 28]. Данный подход обеспечивает формирование слоёв с концентрацией примесей до $\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$, недостижимой при термодинамическом равновесии, а также восстановление кристаллической решётки с минимальной дефектностью. В результате наблюдается возбуждение ИК-фотопроводимости и значительное увеличение коэффициента поглощения в диапазоне 1,1–20 мкм. И хотя на сегодняшний день известно несколько механизмов внедрения примесей в кристаллическую решётку: рост кристаллов с заданным составом [29], облучение заряженными частицами [30], ионная имплантация и лазерная обработка [31, 32], наиболее универсальным и управляемым методом остаётся ионная имплантация, позволяющая точно дозировать примесь и регулировать её профиль по глубине. Однако процессы высокодозной имплантации часто сопровождаются аморфизацией кристаллической структуры и накоплением дефектов, которые требуют последующей рекристаллизации [33]. Для этого используются различные режимы отжига: от традиционного термического ($10^1 - 10^4 \text{ с}$) до импульсного ($10^{-6} - 10^{-1} \text{ с}$), включая обработку импульсными лампами (ОИЛ) и лазерами. Особенно перспективным является импульсный лазерный отжиг в наносекундном диапазоне, реализующий ЖФЭ, позволяющую достичь минимальной дефектности и максимальной концентрации электрически активной примеси [34]. На рисунке 2

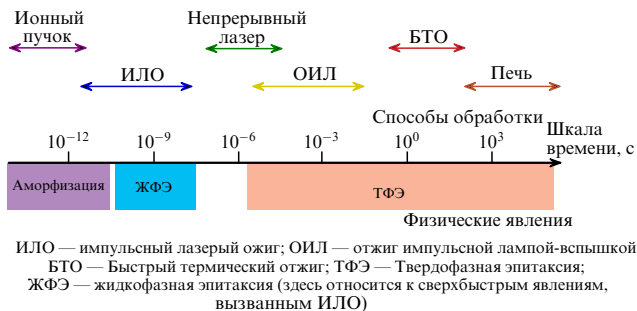


Рис. 2. Приблизительные временные масштабы, характеризующие различные процессы обработки Si. (Адаптировано из [12].)

представлена временная шкала процессов, связанных с проникновением и остановкой ионов в твёрдом теле, а также последующей рекристаллизацией имплантированных слоёв в условиях жидкофазной и твердофазной эпитаксий. Эта схема позволяет определить оптимальные параметры легирования и отжига для получения кремниевых структур с заданными электронными и оптическими свойствами.

2. Обзор ранних работ по легированию кремния халькогенами (1950–1990-е гг.)

Исследования эффекта примесной фотопроводимости в кремнии были инициированы в середине XX века, в период 1950–1960-х гг. В это время был выполнен ряд фундаментальных работ, посвященных анализу воздействия внедренных примесей на оптические и электрофизические свойства полупроводниковых материалов. Ключевые результаты исследований данного периода систематизированы в монографии Роберта Бьюба (1960 г.) [35] и представлены в табл. 1, где приведены значения энергий ионизации основных донорных и акцепторных уровней, а также рассчитанные и экспериментально определенные длинноволновые границы фотопроводимости (λ^*) для различных примесных центров в кремнии.

Примеси III и V групп Периодической системы элементов, такие как бор, алюминий, фосфор, мышьяк и сурьма, формируют мелкие донорные или акцепторные уровни с малыми энергиями ионизации (менее 0,1 эВ). Это приводит к тому, что соответствующие им переходы при возбуждении ИК-излучением происходят в дальнем ИК-диапазоне (> 20 мкм). Однако, поскольку при комнатной температуре происходит значительная термическая ионизация этих уровней, экспериментальные исследования фотопроводимости таких систем проводились при криогенных температурах (обычно до температуры жидкого азота, ~ 77 K), чтобы минимизировать темновой ток. Напротив, примеси, образующие несколько энергетических уровней, к примеру, переходные металлы (Cu, Au, Fe, Mn) и халькогены (Se, S, Te), характеризуются большими значениями энергии ионизации, превышающими 0,1 эВ. Соответственно, их длинноволновая граница фотопроводимости смещается в область среднего ИК-диапазона (~ 1 –5 мкм), что открывает потенциальную возможность создания ИК-детекторов на основе легированного кремния.

В 1970–1990-х годах внимание исследователей было сосредоточено на внедрении атомов халькогенов, в осо-

Таблица 1. Энергии ионизации и длинноволновые границы фотопроводимости некоторых примесей в Si [35]

Примесь	Номер группы периодической системы	Донор (D) или акцептор (A)	$E_c - E_i$, мэВ	$E_i - E_v$, мэВ	Вычисленная длинноволновая граница λ^* , мкм	Наблюдаемая длинноволновая граница λ^* , мкм
Li	I	D	33	—	38,0	—
Cu	I	A	—	490	2,5	2,5
		D	—	240	5,2	5,2
Au	I	D	—	330	3,8	3,8
		A	540	—	2,3	2,1
Zn	II	A	550	—	2,3	2,3
		A	—	300	4,1	4,1
B	III	A	—	45	28,0	30,0
Al	III	A	—	57	22,0	—
Ga	III	A	—	65	19,0	—
In	III	A	—	160	7,7	9,0
P	V	D	44	—	28,0	—
As	V	D	49	—	25,0	—
Sb	V	D	39	—	32,0	—
Mn	VII	D	530	—	2,3	2,1
		D	530	—	2,3	2,3
Fe	VIII	D	—	400	3,1	3,1
		D	—	400	3,1	3,1

бенности селена, серы и теллура, в кристаллическую решётку кремния [36]. Эти примеси демонстрируют двойную донорную природу, создавая два глубоких уровня в запрещённой зоне кремния, что делает их перспективными для реализации фотопроводимости в ИК-области спектра. В наиболее ранних работах примесные атомы селена, серы и теллура внедрялись в пластины кремния в равновесных условиях с помощью диффузии при температурах до 1300°C , что было обусловлено возможностью диффузного легирования из газовых сред. Однако это ограничивало концентрацию введенных примесей до уровня равновесной растворимости $\sim 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Впоследствии для повышения концентрации примесей стала применяться ионная имплантация, однако последующий термический отжиг всё равно приводил к равновесным концентрациям. Далее рассмотрим основные научные работы, проведенные до 2000 г., направленные на исследование как электронных свойств кремния, легированного селеном, серой и теллуrom (Si:Se, Si:S, Si:Te, соответственно), так и ИК-фотопроводимости полученных структур.

Первые наблюдения ИК-фотопроводимости в Si:Se были зафиксированы Султановым (1975 г.) [37] и Козловым с Ждановичем (1976 г.) [38]. Позднее исследовательская группа Vudyanath и др. (1978–1979 гг.) [39, 40] подробно исследовала процессы диффузии селена в p-Si, легированном бором, галлием, алюминием и индием. Максимальная концентрация Se достигала $\sim 7 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, а сам процесс сопровождался инверсией типа проводимости, что подтверждает донорную при-

роду примеси. Было установлено наличие двух донорных уровней: $E_c - 0,3$ эВ и $E_c - 0,2$ эВ, последний из которых связывается с комплексом Se-акцептор. На основе полученных структур были созданы первые p–p-переходы, демонстрирующие обнаружительную способность $1,5 \times 10^{11}$ см Гц^{1/2} Вт⁻¹ на длине волны 3,8 мкм при температуре 90 К.

В начале 1980-х годов исследования были расширены работами N. Sclar [41–43], который изучал низкотемпературную фотопроводимость Si:S и Si:Se, легированных диффузией при 1200 °С и при различном давлении газа, содержащего примесь. Для увеличения концентрации электрически активных центров применялась закалка после отжига. Эксперименты продемонстрировали пик фотопроводимости на длинах волн 5,5 мкм (Si:S) и 3,5 мкм (Si:Se) при температуре 78 К.

Для более точного понимания электронной структуры примесных уровней халькогенов в кремнии в 1980–1984 гг. шведской научной группой Grimmeiss и др. были выполнены исследования методом диффузии при 960 °С с равновесными концентрациями $(0,2-2,0) \times 10^{15}$ см⁻³ [44–46]. В результате были уточнены энергии ионизации уровней Se и S в зависимости от их локализации в решётке (рис. 3) — изолированные и димерные состояния, замещающие позиции. Также было установлено, что халькогены ведут себя как двойные доноры, формируя два глубоких уровня в запрещённой зоне (первые два состояния на рис. 3: нейтральное и ионизированное).

Работы по Si:Te были начаты в 1981 г. той же научной группой [47]. Теллур, аналогично Se и S, формировал два донорных уровня с энергиями $E_c - 0,199$ эВ и $E_c - 0,411$ эВ для изолированных состояний теллура Te⁰ и Te⁺, соответственно, что подтверждается данными DLTS-анализа (от англ. deep-level transient spectroscopy, спектроскопия глубоких уровней).

Важным этапом стало применение метода ионной имплантации для достижения более высоких концентраций примесей. В 1985 г. группа учёных из ФТИ им. Иоффе [48, 49] сообщила о результатах легирования кремния селеном с энергией ионов 100 кэВ и дозой 10^{15} см⁻². После отжига при 1000 °С наблюдалось увеличение фотопроводимости при температурах ниже 130–140 К, тогда как при более высоких температурах сигнал исчезал вследствие термической эмиссии электронов с уровня $E_c - 0,2$ эВ (рис. 4). Также авторы отмечали, что схожий эффект скорее всего был обнаружен в одной из вышеупомянутых работ N. Sclar [41]. Этот эффект был связан с доминированием темнового тока, вызванного низкоэнергетическими состояниями, такими как Se₂⁰-димеры и кластеры.

Таким образом, несмотря на многообещающие результаты ранних исследований, все известные на тот момент образцы кремния, легированного халькогенами, демонстрировали выраженный фотоотклик только при криогенных температурах (табл. 2). Это объясняется тем, что равновесное легирование и последующий стационарный термический отжиг приводили к формированию преимущественно нейтральных димеров и кластеров (Se₂⁰ и S₂⁰ и др.), которые создают мелкие уровни с энергией ионизации < 0,2 эВ. Глубокие уровни, связанные с изолированными атомами халькогенов в позициях замещения (Se⁰, S⁰, Se⁺, S⁺), имели низкую концентрацию, что ограничивало эффективность ИК-фотопроводимости при комнатной температуре. Следовательно, для достижения

Таблица 2. Фотоприемные структуры на основе кремния, легированного халькогенами. Для сравнения представлены характеристики p–i–n фото диода на основе InGaAs

Примесь	Структура слоёв	Обнаружительная способность, см Гц ^{1/2} Вт ⁻¹ (длина волны)	Температура (К)	Ссылка
Si:Se	n–p	$1,5 \times 10^{11}$ (3,8 мкм)	90	[40]
Si:Se	n–p	$2,2 \times 10^{11}$ (3,5 мкм)	120	[41]
Si:S	n–p	$0,5 \times 10^{11}$ (5,5 мкм)	80	
InGaAs (для сравнения)	p–i–n	$10^{11} - 10^{14}$ (1,5 мкм)	300	[50]

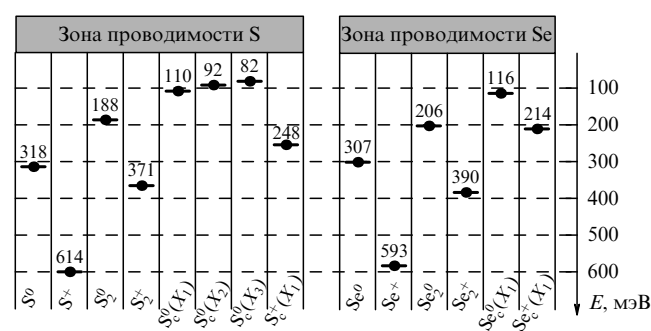


Рис. 3. Значения энергии ионизации донорных уровней серы и селена в зависимости от их локализации в кристаллической решётке кремния (энергии ионизации указаны в мэВ в абсолютных значениях, отсчитанных от дна зоны проводимости кремния). (Адаптировано из [46].)

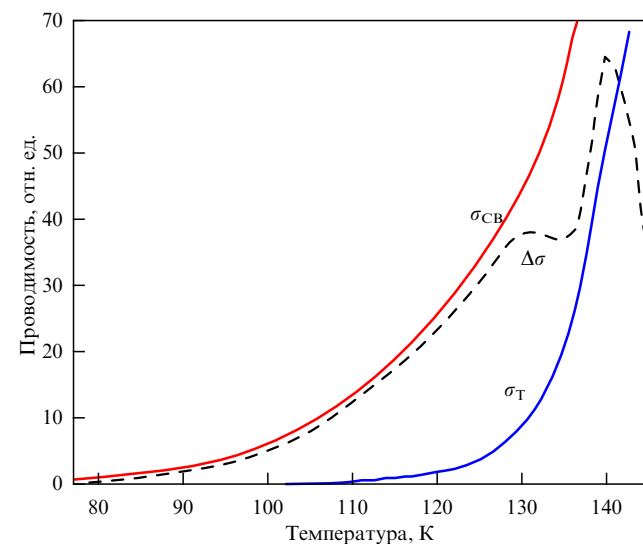


Рис. 4. Температурная зависимость проводимости образца Si:Se. (σ_T — проводимость в темноте, σ_{CB} — фотопроводимость при освещении излучением с энергией фотона 0,35 эВ, $\Delta\sigma = \sigma_{CB} - \sigma_T$). (Адаптировано из [49].)

фотопроводимости при комнатной температуре требовалось разработать новые подходы к легированию, позволяющие повысить концентрацию глубоких примесных уровней и предотвратить образование примесных димеров и кластеров. Такие задачи стали предметом дальнейших исследований в конце XX и начале XXI веков.

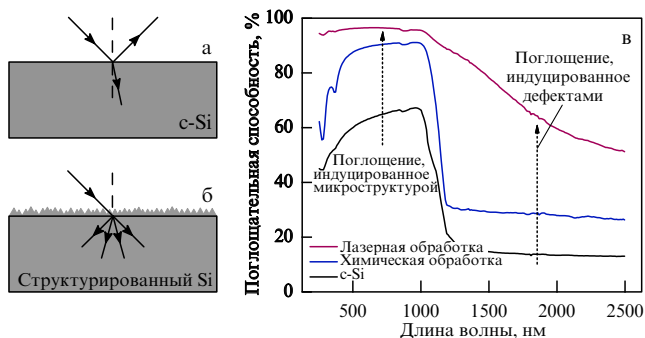


Рис. 5. (а) Схематичное изображение хода луча при падении на полированную поверхность кремниевой пластины. (б) Схематичное изображение хода луча при падении на поверхность кремниевой пластины с микроструктурой. (в) Вклад различных механизмов поглощения в спектры поглощательной способности кремниевых пластин.

3. Обзор современных работ по легированию кремния халькогенами (2000 г. – н.в.)

В начале 2000-х годов интерес к легированию кремния халькогенами возобновился благодаря исследованиям группы профессора Эрика Мазура из Гарвардского университета [51]. В работе, опубликованной в 1998 г., был предложен метод микроструктуризации поверхности монокристаллического кремния с использованием фемтосекундного лазерного излучения (длина волны $\lambda = 800$ нм, длительность импульса $\tau = 100$ фс, плотность энергии порядка 10 кДж м⁻²) в атмосфере элегаза (SF₆). Предполагается, что SF₆ способствует активному плазмохимическому травлению поверхности под действием лазерного излучения, что усиливает формирование конических микроструктур на поверхности кремния. Следует заметить, что исследования в области лазерной микроструктуризации кремниевых поверхностей велись в контексте повышения эффективности фотовольтаических модулей за счёт увеличения поглощения света. Формирование регулярных микроструктур приводит к значительному рассеянию падающего излучения, тем самым увеличивая оптический путь и общее поглощение в кремниевой пластине (рис. 5а и б). В отличие от традиционных химических методов текстурирования, которые обеспечивают рост поглощения только в спектральной области собственного поглощения кремния (~300–1100 нм), лазерная обработка позволяет расширить спектральный диапазон поглощения в ближнюю инфракрасную (БИК) область, что представлено на рис. 5в. Такое сверхширокополосное поглощение связано с образованием дефектов кристаллической решётки и локализованных состояний в запрещённой зоне. Однако, несмотря на увеличение коэффициента поглощения, данный эффект сопровождается существенным возрастанием скорости рекомбинации носителей заряда, что ограничивает практическое применение таких структур в солнечных элементах.

Позднее, в 2001 г. [52], было экспериментально установлено, что микроструктурированный кремний демонстрирует повышенное поглощение не только в области собственного поглощения кремния (до длины волны 1,1 мкм), но и за её пределами — в инфракрасном диапазоне спектра (> 1,1 мкм). Обнаруженное явление применного поглощения не укладывается в рамки класси-

ческой теории оптических переходов для собственных полупроводников, согласно которой фотоны с энергией ниже ширины запрещённой зоны не способны вызывать межзонные переходы. Тем не менее, экспериментально наблюдалась генерация фотоносителей при облучении образцов лазерным излучением с длиной волны $\lambda = 1,31$ мкм, что указывает на наличие дополнительных уровней внутри запрещённой зоны, создаваемых как примесями, так и дефектами, индуцированными лазерной обработкой. Метод вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) показал высокие концентрации серы (~0,001 ат.%, что соответствует $\sim 5 \times 10^{19}$ см⁻³) и фтора (~ 10^{-5} ат.%, $\sim 5 \times 10^{17}$ см⁻³) в приповерхностном слое кремния после лазерной микроструктуризации. После термического отжига при температуре 1200 К в течение 3 ч концентрация этих элементов снижалась более чем в два раза, что коррелировало с уменьшением интенсивности подзонного поглощения. На основании этих данных авторы предположили, что сера диффундирует в кристаллическую решётку кремния, образуя глубокие локализованные примесные уровни, которые могут частично вырождаться, формируя примесную зону. Это открывает возможность оптических переходов между примесной зоной и зоной проводимости при энергиях фотонов ниже ширины запрещённой зоны кремния, что объясняет наблюдаемое поглощение в БИК области спектра.

В 2005 г. была предложена оптимизированная конструкция фотоприёмника на основе микроструктурированного кремния [53]. Легированный слой формировали сканированием фемтосекундным лазерным пучком по поверхности кремниевой подложки. После термического отжига при 825 К в течение 30 мин и последующего нанесения контактов из Cr–Au исследовали вольтамперные и спектральные характеристики устройства. При напряжении смещения $-0,5$ В спектральная чувствительность на длине волны 1000 нм составила 120 А Вт⁻¹, что свидетельствует о реализации лавинного фотодиодного эффекта. Одним из самых важных результатов работы была демонстрация токовой чувствительности на длинах волн 1330 нм и 1550 нм при комнатной температуре, которая составляла 50 мА Вт⁻¹ и 35 мА Вт⁻¹, соответственно. Однако эти значения остаются относительно низкими для фотодиодов, что, вероятно, связано с высокой скоростью рекомбинации носителей заряда на поверхностных дефектах и структурных несовершенствах, возникших в результате лазерной микроструктуризации. Последующие исследования [54] не позволили значительно повысить уровень спектральной чувствительности в ближнем инфракрасном диапазоне: на длине волны 1330 нм она составляла 90 мА Вт⁻¹, а на 1550 нм — всего 20 мА Вт⁻¹. Это указывает на ограниченную эффективность микроструктурированного кремния в качестве активного материала для детекторов в БИК диапазоне без дополнительной пассивации поверхностей и оптимизации транспортных свойств.

Далее с целью достижения более контролируемого легирования и минимизации негативного влияния дефектов на транспортные свойства кремния был предложен метод высокодозной ионной имплантации халькогенов с последующим импульсным лазерным отжигом [55]. В рамках данного подхода однозарядные ионы серы (S⁺) были имплантированы в кремниевые подложки n-типа с энергией 200 кэВ и дозой 1×10^{16} см⁻². После имплантации проводился отжиг с использованием короткого оп-

тического импульса эксимерного лазера (длина волны $\lambda = 308$ нм, длительность $\tau = 25$ нс), который позволил восстановить кристаллическую структуру и активировать введённые примеси. Экспериментально было установлено, что после лазерного отжига поглощательная способность материала в БИК диапазоне увеличивается до 40–50%. Анализ методом ВИМС показал минимальное перераспределение профиля концентрации серы, что свидетельствует о её сохранении в кристаллической решётке кремния и указывает на эффективную активацию примесных атомов без значительной миграции в глубь подложки. Кроме того, было показано, что традиционный термический отжиг приводит к снижению интенсивности поглощения "примесь-зона". Это явление связывается с диффузией атомов серы из оптически активных позиций, а также возможной их деактивацией вследствие формирования электрически неактивных комплексов или поверхностной сегрегации.

Исследования, проведённые в 2007 г. [56], показали значительное улучшение кристаллического качества кремния, имплантированного серой, после импульсного лазерного отжига. Анализ методом резерфордского обратного рассеяния с каналированием (RBS/C) продемонстрировал снижение плотности точечных дефектов, особенно при дополнительном термическом отжиге при температуре 550 °С. Электрофизические измерения, выполненные методом эффекта Холла, показали трёхкратное увеличение подвижности носителей заряда, что указывает на эффективное восстановление кристаллической решётки и снижение рассеяния носителей на структурных дефектах. Однако вопрос о механизмах снижения поглощения в БИК диапазоне при термическом отжиге остался открытым. В работе 2013 г. [57] были подробно исследованы процессы деактивации метастабильного состояния сверхлегированного кремния. Было установлено, что последующий термический отжиг приводит к диффузии атомов серы из замещающих позиций в конфигурации, характеризующиеся образованием димеров или кластеров. Такие структуры обладают меньшей оптической активностью, что объясняет наблюдаемое снижение поглощения. При этом рост подвижности носителей заряда на порядок величины связан с уменьшением рассеяния на структурных дефектах и примесях. Таким образом, было показано, что оптическая активность сверхлегированного кремния напрямую зависит от пространственного положения атомов серы в кристаллической решётке. Лазерный отжиг, в отличие от термического, позволяет "заморозить" примесь в узловых позициях, сохраняя её высокую электрическую и оптическую активность. Это делает его предпочтительным методом для формирования оптоэлектронных структур с заданными свойствами. На сегодняшний день преимущества лазерного отжига над традиционным термическим становятся всё более очевидными. Данный факт также служит объяснением результатов ранних исследований, таких как [41] или [49], в которых использование термического отжига ограничивало наблюдение фотопроводимости лишь криогенными температурами. Это связано с тем, что при термическом нагреве лишь небольшая часть атомов серы остаётся в глубоких локализованных состояниях, необходимых для реализации оптических переходов "примесь-зона".

Однако достижение максимальной концентрации оптически активных центров халькогенов в кристалличе-

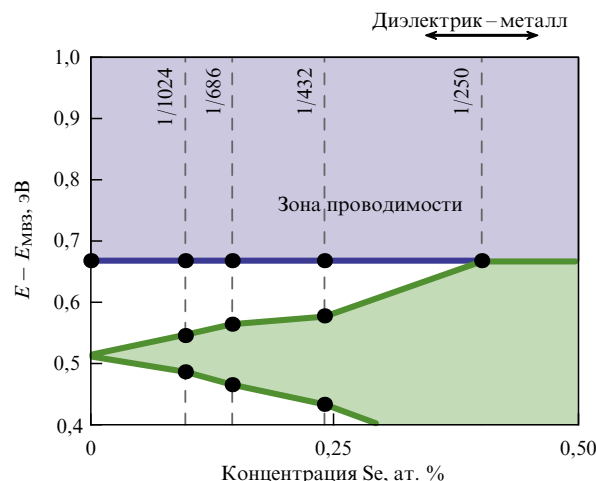


Рис. 6. Схема запрещённой зоны кремния вблизи края зоны проводимости в зависимости от концентрации селена. (Адаптировано из [58].)

ской решётке кремния не гарантирует эффективной примесной фотопроводимости. В работе [58] на основе DFT-расчётов показано, что донорные уровни, связанные с атомами халькогенов, расположены всего на 0,1–0,3 эВ ниже дна зоны проводимости. Увеличение концентрации примеси до ~0,37 ат.% приводит к уширению примесной зоны за счёт межпримесных взаимодействий и её перекрытию с зоной проводимости (рис. 6). Донорная природа этих уровней способствует их сильному заселению электронами, вследствие чего уровень Ферми располагается внутри объединённой зоны, что обеспечивает металлический тип проводимости. Это согласуется с экспериментальными данными, где для образца состава $\text{Se}_1\text{Si}_{99}$ наблюдалась слабая зависимость проводимости от температуры — характерный признак вырожденных полупроводников или металлов. Кроме того, измерения эффекта Холла для высоколегированных образцов подтвердили экстремально высокую концентрацию электронов в зоне проводимости ($\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$) [59].

В работе [60] была предпринята попытка управления положением уровня Ферми в сверхлегированном кремнии за счёт компенсации донорных уровней серы акцепторной примесью — бором. Профили имплантации подбирались таким образом, чтобы концентрации обеих примесей после проведения отжига перекрывались в одном поверхностном слое. С увеличением отношения концентраций бора и серы (N_B/N_S) уровень Ферми постепенно смещался в глубь примесной зоны, а при $N_B/N_S > 1$ наблюдалась инверсия типа проводимости, что было подтверждено измерениями эффекта Холла.

Спектральные измерения показали снижение интенсивности оптического поглощения в диапазоне энергий фотонов от 0,2 до 1,0 эВ. Это явление объясняется изменением доступного числа состояний для оптических переходов между примесной зоной и зоной проводимости ($\text{ПЗ} \rightarrow \text{ЗП}$) при смещении уровня Ферми. В то же время возрастает количество доступных состояний для переходов из валентной зоны в примесную ($\text{ВЗ} \rightarrow \text{ПЗ}$). Таким образом, в зависимости от относительного вклада этих двух типов переходов, инфракрасное поглощение может как уменьшаться, так и увеличиваться с ростом степени компенсации. Несмотря на снижение поглощения, как и ожидалось, компенсация привела к

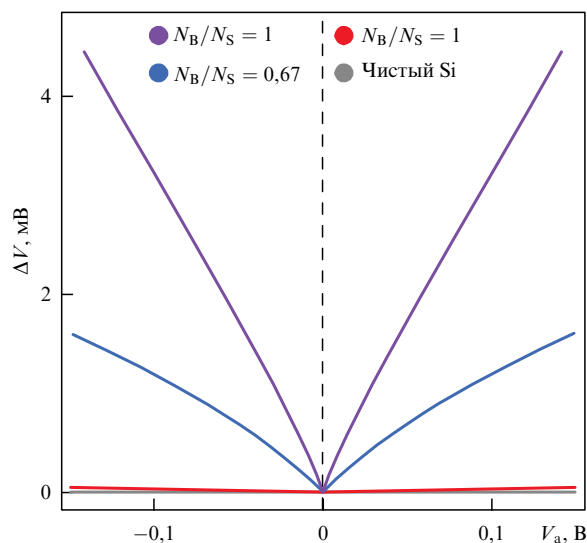


Рис. 7. Относительный рост сигнала фотопроводимости в зависимости от соотношения концентраций примесей. (Адаптировано из [60].)

значительному росту инфракрасной примесной фотопроводимости (рис. 7). Измерения проводились в фоторезистивном режиме, поэтому высокие абсолютные значения спектральной чувствительности не прогнозировались. Тем не менее, авторы наблюдали выраженный относительный рост фототока при комнатной температуре под действием излучения с длиной волны 1550 нм. Вольтамперные характеристики образцов демонстрировали линейный характер, соответствующий фоторезистивному режиму работы. При этом сигнал от контрольного кремниевого образца и образца без компенсации зарегистрировать не удалось. Благодаря внедрению компенсирующей примеси удалось снизить темновую концентрацию носителей в зоне проводимости на два порядка величины, что связано с уменьшением вклада термической ионизации примесных уровней. Это, в свою очередь, привело к увеличению инфракрасного фототклика примерно на три порядка величины при длине волны 1550 нм. Таким образом, в данной работе были экспериментально продемонстрированы ключевые физические механизмы, способствующие усилению примес-

ной фотопроводимости. Вместе с тем, достижение высоких абсолютных значений спектральной чувствительности ($A \text{ Вт}^{-1}$) представляет собой отдельную задачу, связанную с разработкой и оптимизацией устройства, включая архитектуру фотодиода, пассивацию поверхности, геометрию контактов и другие технологические параметры.

4. Перспективы

За последние два десятилетия исследования по сверхлегированию кремния халькогенами (S, Se, Te) продемонстрировали значительный прогресс, открывая функциональные свойства одного из самых изученных и технологически освоенных полупроводников. Впервые стало возможным выйти за рамки традиционных представлений об оптических и электронных свойствах кремния — благодаря внедрению атомов халькогенов непосредственно в узловые позиции его кристаллической решётки. Это приводит к образованию глубоких донорных уровней, которые при концентрациях $\sim 10^{19} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$ могут вырождаться в примесную зону, и даже частично перекрываться с зоной проводимости. Такое вырождение открывает уникальное явление — прямое примесное поглощение, при котором фотоны с энергией, меньшей ширины запрещённой зоны, способны генерировать свободные носители заряда. Этот эффект не укладывается в стандартные правила оптических переходов для полупроводников и демонстрирует, что кремний может быть адаптирован под задачи БИК детектирования и других перспективных применений. К примеру, в табл. 3 представлены достигнутые характеристики сформированных фотоприёмных устройств БИК диапазона на основе сверхлегированного кремния.

Одним из наиболее эффективных методов реализации этого подхода стало микроstructuringирование поверхности кремния с использованием фемтосекундного лазерного излучения в атмосфере SF_6 . Такой подход обеспечивает как физическое усиление светового захвата, так и активное легирование примесью серы, которая занимает замещающие позиции в решётке. При концентрациях порядка 10^{19} см^{-3} эти атомы формируют плотную систему донорных уровней, образующих примесную

Таблица 3. Характеристики фотоприёмных структур на основе кремния, легированного халькогенами неравновесными методами. Для сравнения представлены характеристики фотодиода на основе InGaAs

Примесь (особенности формирования)	Структура образцов	Обнаружительная способность, $\text{см Гц}^{1/2} \text{ Вт}^{-1}$ (длина волны)	Ссылка, год публикации
Si:S (структурированный)	$n^+ - n$	$5,64 \times 10^9$ (1,55 мкм) $8,06 \times 10^9$ (1,31 мкм)	[53], 2005
Si:S (структурированный)	$n^+ - n$	$4,13 \times 10^8$ (1,55 мкм) $1,86 \times 10^9$ (1,31 мкм)	[54], 2006
Si:Se (имплантация + отжиг)	$n^+ - p$	$3,76 \times 10^6$ (1,55 мкм)	[61], 2017
Si:Te (имплантация + отжиг)	$n^+ - p$	$1,07 \times 10^7$ (1,55 мкм)	[62], 2018
Si:S (структурированный + пассивация)	$n^+ - n$	$1,96 \times 10^{11}$ (1,55 мкм) $1,42 \times 10^{11}$ (1,31 мкм)	[63], 2020
Si:Te (распределённый волноводный детектор)	$p - i - n$	$1,76 \times 10^7$ (1,55 мкм)	[64], 2025
InGaAs (для сравнения)	гетероструктура	$6,3 \times 10^{12}$ (1,55 мкм)	Hamamatsu, G12180-010A

зону, которая может взаимодействовать как с валентной зоной, так и с зоной проводимости. Экспериментально показана возможность генерации фототока при комнатной температуре под действием излучения с длиной волны $\lambda = 1,31$ мкм ($h\nu \approx 0,95$ эВ), что указывает на успешную реализацию примесного поглощения в реальных устройствах.

Ключевым фактором получения устойчивых оптически-активных состояний является контроль над процессами рекристаллизации и закрепления атомов примеси в узловых позициях. Здесь решающую роль играет импульсный лазерный отжиг, позволяющий за малые времена (\sim нс – пс диапазон) лазерного воздействия восстановить кристаллическую решётку и "заморозить" атомы серы в оптически-активных положениях. Это резко снижает вероятность их термически-активированной диффузии и позволяет сохранить высокую плотность состояний в примесной зоне. Напротив, стационарный термический отжиг, особенно при температурах выше 550°C , вызывает твердофазную диффузию серы в менее активные состояния, такие как димерные или кластерные образования. Это существенно снижает оптическую активность материала, однако, положительно влияет на структурное качество кристаллической решётки, а также улучшаются транспортные характеристики — увеличивается подвижность носителей заряда (до трёхкратного роста — по данным эффекта Холла) за счёт снижения частоты рассеяния на дефектах и границах кристаллитов (зёрен) [65], возрастает время жизни носителей за счёт снижения скорости рекомбинации Шоки–Рида–Холла на более редких ловушках – атомах примеси, а также зернограничной и поверхностной рекомбинации [66]. Таким образом, термический отжиг целесообразно использовать для пассивации дефектов, но не для увеличения оптической активности.

Ещё одним мощным инструментом управления свойствами сверхлегированного кремния стало управление положением уровня Ферми. С помощью компенсационного легирования бором можно контролируемо перемещать уровень Ферми внутри примесной зоны, изменяя соотношение вероятностей переходов между валентной зоной, примесной зоной и зоной проводимости. Такое управление позволяет минимизировать термическую ионизацию примесных уровней, снизить концентрацию темновых носителей и повысить отношение сигнал/шум. Несмотря на некоторое уменьшение общего поглощения в ИК диапазоне, это приводит к значительному увеличению фотопроводимости при комнатной температуре — особенно при возбуждении на длине волны 1550 нм ($h\nu \approx 0,8$ эВ). Таким образом, управление уровнем Ферми становится важным элементом оптимизации характеристик кремниевых детекторов в ближнем ИК диапазоне.

Однако для достижения высоких значений спектральной чувствительности (A Вт^{-1}) необходимо преодолеть ряд технологических барьеров. К числу ключевых ограничений относятся:

- наличие поверхностных дефектов, усиливающих рекомбинацию носителей [66], и их недостаточная пассивация;
- сложности формирования контактов с сильнолегированными слоями кремния;
- неконтролируемое образование кластеров и химических соединений (или даже фаз последних) примеси.

Следовательно, дальнейший прогресс в этой области связан с разработкой воспроизводимых технологий изготовления сверхлегированных кремниевых структур, включая комбинированные подходы с использованием ионной имплантации, лазерного отжига и последующего компенсационного легирования. Одновременно требуется оптимизация архитектуры фотодиодных устройств, направленная на улучшение геометрии контактов, минимизацию потерь на рекомбинацию и повышение эффективности сбора фотогенерированных носителей. Только комплексный подход позволит реализовать весь потенциал сверхлегированного кремния как материала для высокоэффективных детекторов излучения в ближнем и среднем инфракрасном диапазонах.

При этом, несмотря на значительный объём экспериментальных и теоретических исследований, задача объективного сопоставления эффективности различных методов сверхлегирования по-прежнему остаётся методологически сложной. Основное затруднение обусловлено существенной неоднородностью исходных условий, а именно различиями в толщине подложек, исходном типе проводимости, кристаллографической ориентации, а также технологических параметров легирования, в том числе энергии и дозе ионной имплантации. Для обеспечения сопоставимости и объективной оценки перспективности сверхлегированных структур целесообразно использовать интегральные критерии, которые учитывают не только оптическую активность материала, но и его ключевые транспортные характеристики. Так, в работе [67] предложен комплексный показатель эффективности, определяемый как произведение трёх фундаментальных параметров: коэффициента поглощения (α), дрейфовой подвижности носителей заряда (μ) и их времени жизни (τ). Данный подход позволяет проводить количественное сравнение различных технологий сверхлегирования и выявлять оптимальные режимы обработки, при этом концентрация легирующей примеси выступает в качестве центрального управляющего параметра, определяющего величину оптоэлектронного отклика сверхлегированного кремния. Следует отметить, что ранее предполагалось, что высокая скорость рекомбинации носителей через состояния промежуточной зоны может быть подавлена за счёт делокализации этих состояний, возникающей в результате концентрационного перехода "металл–диэлектрик" [68]. Характер этого перехода теоретически может быть либо дискретным (согласно модели Мотта [68]), либо непрерывным (перколяционным — в рамках моделей Андерсона и Лифшица [69, 70]).

В обзорной работе [71] авторы проводили анализ параметров сверхлегированного материала для различных примесных элементов в зависимости от имплантационных доз. При этом в исследовании не было представлено выводов об оптимальном выборе примесного элемента и/или имплантационной дозы. К тому же анализ относительно имплантационных доз, а не объёмных концентраций примеси, не учитывает перераспределение примеси при процедуре отжига. Поэтому ниже анализ эффективности сверхлегированного материала проведён в зависимости от объёмной концентрации. Причём в качестве примеси была выбрана сера, так как для неё было проведено наибольшее количество исследований по сравнению с другими халькогенами (селеном и теллуром).

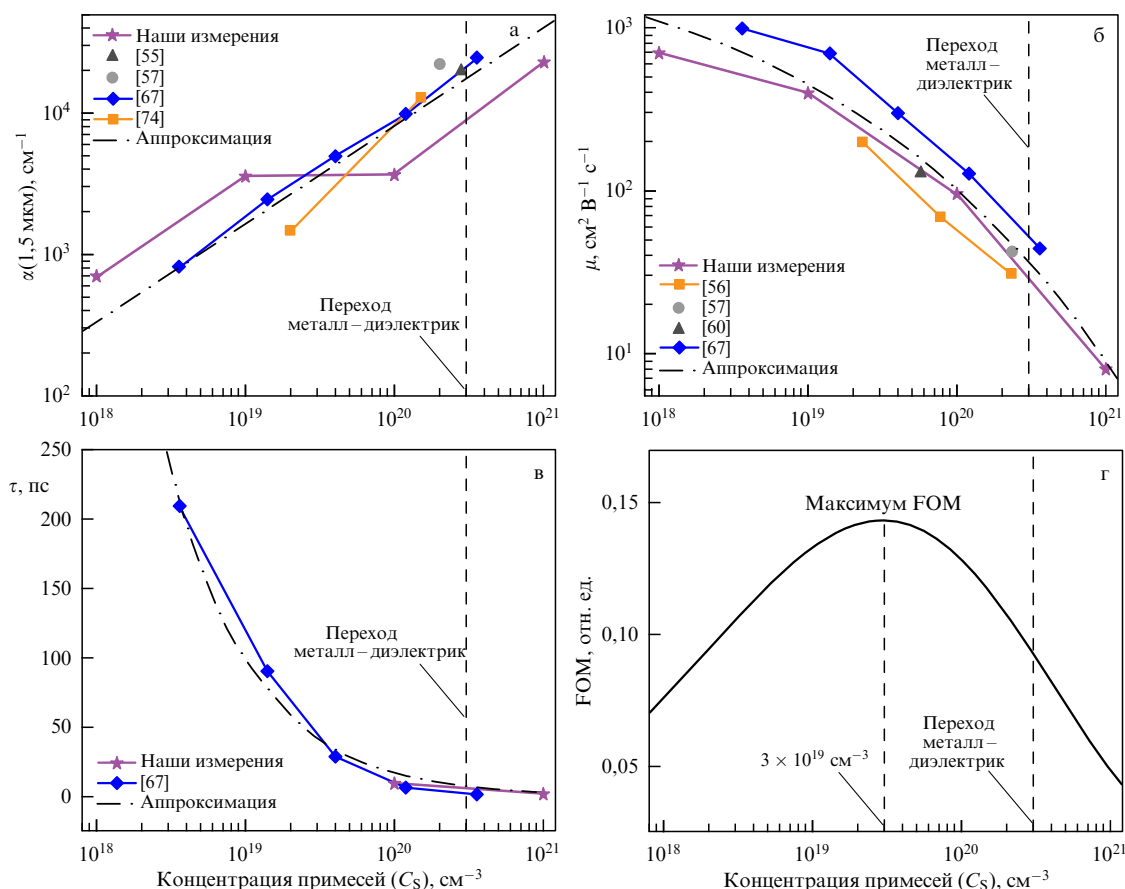


Рис. 8. (а) Коэффициент поглощения на длине волны 1,55 мкм, (б) подвижность носителей заряда, (в) время жизни носителей заряда и (г) показатель эффективности в зависимости от концентрации атомов селена.

На рисунке 8а представлены результаты измерения коэффициента поглощения кремния, легированного серой методом ионной имплантации с последующим лазерным отжигом, в зависимости от концентрации примеси [72]. Аналогично, на рис. 8б и в приведены результаты измерений подвижности и времени жизни носителей заряда, полученные методом анализа эффекта Холла и методом фемтосекундной оптической лазерной накачки/пикосекундного ТГц-зондирования, соответственно. Помимо результатов, представленных в цитируемых работах, на графиках представлены результаты собственных измерений образцов, полученных авторами в рамках работы [59]. Также на графиках выделена граничная концентрация селена, при которой происходит переход диэлектрик – металл [73].

На основе представленных значений α , μ и τ из различных работ была проведена аппроксимация значений показательной функцией в зависимости от концентрации селена. В дальнейшем, аналогично работе [71], был проведён расчёт комплексного показателя эффективности FOM (от англ. figure-of-merit) кремния, сильнолегированного серой, по формуле: $FOM = (E_g/q) \alpha^2 \mu \tau$. Результат теоретического расчёта представлен на рис. 8г, где максимум FOM приходится на концентрацию селена $3 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и составляет $\sim 0,15$ отн. ед.

С точки зрения фотовольтаики, для эффективного преобразования величина FOM должна быть $\gg 1$ [75, 76], что значительно превосходит максимум FOM в слу-

чае сильнолегированного кремния (рис. 8г). В данном случае, наиболее сильным ограничивающим фактором является именно время жизни носителей заряда, которое резко снижается при высоких степенях легирования вплоть до единиц пикосекунд. В сверхлегированном слое рекомбинация носителей заряда в основном происходит на тех же глубоких уровнях (рекомбинация Шокли – Рида – Холла), которые обеспечивают увеличенное поглощение "примесь – зона". Поэтому повышение эффективности работы устройств на основе сильнолегированного кремния может быть получено за счёт быстрой инжекции фотогенерированных носителей заряда из легированного слоя в чистый кремний. Это может быть достигнуто формированием высоких внутренних электрических полей внутри фотоприёмных структур, к примеру, за счёт р – n-переходов или барьеров Шоттки. Альтернативным подходом к увеличению времени жизни и, как следствие, показателя эффективности, является резкое снижение концентрации легирования до пороговых значений, при которых только начинает образовываться примесная зона. Несмотря на то, что это неизбежно приведёт к резкому снижению коэффициента поглощения кремния в БИК области, это ограничение удаётся преодолеть посредством кратного увеличения длины оптического хода луча [64]. К примеру, в волноводных схемах поглощающий слой может формироваться с длиной до единиц миллиметров в отличие от классических фотоприёмных структур на сильнолегирован-

ном кремнии, в которых поглощающий слой ограничен толщиной легированного слоя до 500 нм.

Недавние бесконтактные терагерцовые исследования динамической проводимости в сверхлегированном кремнии с широко варьируемой концентрацией донорной примеси серы ($C_S = 10^{18} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$) выявили [72], что процесс захвата носителей заряда на ионизированных примесных центрах с последующей рекомбинацией по механизму Шокли–Рида–Холла сопровождается эмиссией ~ 250 краевых поперечных акустических ТА-фононов, причём полное время захвата является временем жизни носителя, а время эмиссии ТА-фонона характеризует время рассеяния носителя на решётке, определяющее его подвижность. Данное наблюдение указывает на существование концентрационно-инвариантного соотношения между временем жизни носителей τ и характерным временем единичного акта рассеяния на ионизированном примесном центре τ_{sc} [77], что свидетельствует о фундаментальной связи элементарных рассеивающих событий и макроскопической рекомбинационной динамики. Наблюдаемые эффекты сильного электрон-электронного и электрон-ионного взаимодействия в рамках примесной зоны и зоны проводимости ещё не совсем понятны и нуждаются в дальнейших исследованиях.

Также было экспериментально установлено [72], что при концентрациях примеси ниже точки металл–диэлектрического перехода частота рассеяния носителей ν , как и их время жизни τ остаются практически не зависящими от C_S — вплоть до достижения определённой концентрации серы $C_S^* \approx (2-3) \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$. При $C_S > C_S^*$ наблюдается степенная зависимость вида $\nu \propto 1/R_S^2$, где $R_S = \sqrt[3]{1/C_S}$ — среднее межзонное расстояние, а πR_S^2 — эффективное транспортное сечение рассеяния. Таким образом, впервые выявленная концентрация C_S^* служит границей, разделяющей два качественно различных режима взаимодействия электронов с примесной подсистемой:

- при $C_S < C_S^*$ доминирует некоррелированное (случайное) рассеяние, обусловленное зернограничной рекомбинацией [65];
- при $C_S > C_S^*$ реализуется коррелированное взаимодействие, пространственный масштаб которого ограничен величиной $R_S^* \approx 3 \text{ нм}$, что соответствует среднему расстоянию между ионами при C_S^* и значительно меньше размера кристаллита [65].

С учётом установленных экспериментальных зависимостей дрейфовой подвижности $\mu_d(C_S)$ и времени жизни носителей $\tau_d(C_S)$ [78], а также слабой концентрационной зависимости коэффициента поглощения $\alpha_d(C_S)$ (см. рис. 8), оптимальная концентрация примеси, обеспечивающая максимум интегрального показателя эффективности FOM, практически совпадает с C_S^* и оказывается почти на порядок ниже концентрации перехода металл–диэлектрик в кремнии, легированном примесью серы ($\sim 10^{20} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$ [59]). Примечательно, что значительное снижение как подвижности, так и времени жизни носителей заряда наблюдается уже после достижения точки перехода. Полученные данные указывают на то, что максимальная эффективность фотообразования достигается вблизи порога формирования коррелированной примесной среды — при $C_S \approx C_S^*$, где сохраняется баланс между высокой подвижностью, длительным временем жизни и достаточным оптическим поглощением.

5. Заключение

Представленный обзор фундаментальных механизмов и технологических подходов к сверхлегированию монокристаллического кремния халькогенами демонстрирует, что данный метод представляет собой мощный инструмент для целенаправленной модификации электронной структуры одного из ключевых полупроводниковых материалов. Выход за пределы равновесной растворимости примесей (до концентраций $\sim 10^{20} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$) позволяет формировать в запрещённой зоне кремния глубокие донорные уровни, которые при критическом перекрытии волновых функций вырождаются в примесную зону. Это, в свою очередь, открывает возможность реализации примесных оптических переходов, обеспечивающих эффективное поглощение инфракрасного излучения в диапазоне 1–6 мкм — области, недоступной для нелегированного кремния вследствие его непрямозонной структуры.

Ключевым технологическим прорывом, позволившим реализовать метастабильные состояния с высокой концентрацией электрически активных примесных центров, стало сочетание ионной имплантации с ИЛО, реализующим режим жидкофазной эпитаксиальной рекристаллизации. Этот метод обеспечивает "замораживание" атомов халькогенов в узловых позициях кристаллической решётки на временных масштабах, исключающих диффузию и сегрегацию, что критически важно для сохранения оптической активности. В отличие от традиционного термического отжига, ИЛО минимизирует образование электрически неактивных кластеров и димеров, которые доминировали в ранних работах и ограничивали фотопроводимость криогенными температурами.

Экспериментальные и теоретические исследования последних двух десятилетий подтвердили, что оптические и транспортные свойства сверхлегированного кремния определяются сложной взаимосвязью между концентрацией примеси, её пространственным распределением, структурным совершенством материала и положением уровня Ферми. Установлено, что управление последним посредством компенсационного легирования (например, бором) позволяет существенно повысить отношение сигнал/шум за счёт подавления темновой проводимости, даже ценой некоторого снижения коэффициента поглощения. Это делает компенсацию важным инструментом для оптимизации характеристик фотоприёмных устройств, работающих при комнатной температуре.

Фундаментальное ограничение эффективности сверхлегированных структур связано с рекомбинацией носителей заряда по механизму Шокли–Рида–Холла на тех же глубоких примесных уровнях, которые обеспечивают поглощение "примесь–зона". Импульсные терагерцовые исследования динамической проводимости выявили универсальный характер электрон-ионного взаимодействия, и обнаружили новую критическую концентрацию примеси $C_S^* \approx (2-3) \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Эта величина разделяет концентрационные режимы низкочастотного случайного зернограничного и высокочастотного коррелированного примесного рассеяния носителей и, что примечательно, совпадает с оптимальной концентрацией для достижения максимального комплексного показателя эффективности FOM. При более высоких концент-

рациях FOM резко падает из-за резкого сокращения времени жизни носителей ($\tau \sim \text{пс}$), что делает классические фотовольтаические схемы с объёмным поглощением неэффективными.

Таким образом, перспективы практического применения сверхлегированного кремния в инфракрасной фотонике связаны не с созданием автономных высокоэффективных солнечных элементов, а с разработкой специализированных фотоприёмных устройств, в которых минимизация рекомбинационных потерь достигается за счёт быстрой экстракции фотогенерированных носителей из сверхлегированного слоя. Это может быть реализовано путём формирования сильных внутренних электрических полей (например, в p-n- или p-i-n-гетероструктурах) или использования волноводной геометрии, позволяющей многократно увеличить эффективный оптический путь при сохранении малой толщины активного слоя. Комплексный подход, объединяющий прецизионное управление концентрацией и распределением примеси, оптимизацию структурного качества материала и инженерии энергетических зон, открывает путь к созданию на базе кремния новых классов интегрированных фотонных устройств, совместимых с существующей КМОП-технологией (комплементарная структура металл-оксид-олупроводник) и способных функционировать в ближнем и среднем инфракрасном диапазоне при комнатной температуре.

Финансирование. Исследование было проведено в рамках гранта Российского научного фонда № 24-91-19009.

Список литературы

- Kovalev M et al. *Photonics* **12** 141 (2025)
- Lin H et al. *Nanophotonics* **7** 393 (2018)
- Косолобов С С и др. *УФН* **194** 1223 (2024); Kosolobov S S et al. *Phys. Usp.* **67** 1153 (2024)
- Saraiva A et al. *Adv. Funct. Mater.* **32** 2105488 (2022)
- Yang D, Ma X, in *Handbook of Integrated Circuit Industry* (Eds Y Wang et al.) (Singapore: Springer, 2024) p. 1677
- Schubert E F *Doping III-V Semiconductors* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1993)
- Weber E R *Appl. Phys. A* **30** 1 (1983)
- Collins C B, Carlson R O, Gallagher C J *Phys. Rev.* **105** 1168 (1957)
- Таскин А А "Комплексообразование в кремнии, легированном селеном", Дисс. ... канд. физ.-мат. наук (Новосибирск: Ин-т физики полупроводников СО РАН, 2000)
- Fu J, Yang D, Yu X *Phys. Status Solidi A* **219** 2100772 (2022)
- De Vleeschouwer F et al. *J. Comput. Chem.* **39** 557 (2018)
- Lim S Q, Williams J S *Micro* **2** (1) 1 (2022)
- Подлесных И М и др. *Краткие сообщения по физике ФИАН* **52** (1) 12 (2025); Podlesnykh I M et al. *Bull. Lebedev Phys. Inst.* **52** 7 (2025)
- Вавилов В С *УФН* **145** 329 (1985); Vavilov V S *Sov. Phys. Usp.* **28** 196 (1985)
- Danilewsky A N *Cryst. Res. Technol.* **55** 2000012 (2020)
- Schultze M et al. *Science* **346** 1348 (2014)
- Alex V, Finkbeiner S, Weber J J. *Appl. Phys.* **79** 6943 (1996)
- Poncé S et al. *Rep. Prog. Phys.* **83** 036501 (2020)
- Фань Н И *УФН* **64** 315 (1958); Пер. с англ. яз.: Fan H Y *Rep. Prog. Phys.* **19** 107 (1956)
- Пихтин А Н *Физические основы квантовой электроники и оптоэлектроники* (М.: Высшая школа, 1983)
- Zhao Z-Y, Yang P-Z *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 17499 (2014)
- Yang W, Mathews J, Williams J S *Mater. Sci. Semicond. Process.* **62** 103 (2017)
- Глазов В М, Земсков В С *Физико-химические основы легирования полупроводников* (М.: Наука, 1967)
- Carlson R O, Hall R N, Pell E M *J. Phys. Chem. Solids* **8** 81 (1959)
- Rollert F, Stolwijk N A, Mehrer H *Appl. Phys. Lett.* **63** 506 (1993)
- Астров Ю А и др. *ФТП* **42** 457 (2008); Astrov Yu A et al. *Semiconductors* **42** 448 (2008)
- Вавилов В С, Челябинский А Р *УФН* **165** 347 (1995); Vavilov V S, Chelyadinskii A R *Phys. Usp.* **38** 333 (1995)
- Ковалев М С и др. *Оптика и спектроскопия* **132** 42 (2024)
- Astrov Yu A et al. *Phys. Status Solidi A* **219** 2200463 (2022)
- Козлов В А, Козловский В В *ФТП* **35** 769 (2001); Kozlov V A, Kozlovski V V *Semiconductors* **35** 735 (2001)
- Kudryashov S et al. *Opt. Laser Technol.* **158** 108873 (2023)
- Kudryashov S et al. *Opt. Mater. Express* **11** 3792 (2021)
- Челядинский А Р, Комаров Ф Ф *УФН* **173** 813 (2003); Chelyadinskii A R, Komarov F F *Phys. Usp.* **46** 789 (2003)
- Kudryashov S I et al. *J. Chem. Phys.* **164** 134203 (2026)
- Bube R *Photoconductivity of Solids* (New York: John Wiley and Sons, 1960)
- Чистохин И Б "Автоколебания и релаксации фототока в кремнии, легированном селеном", Дисс. ... канд. физ.-мат. наук (Новосибирск: Ин-т физики полупроводников СО РАН, 1998)
- Султанов Н А *ФТП* **8** 1977 (1974); Sultanov N A *Sov. Phys. Semicond.* **8** 1148 (1975)
- Жданович Н С, Козлов Ю И *ФТП* **10** 1846 (1976); Zhdanovich N S, Kozlov Yu I *Sov. Phys. Semicond.* **10** 1102 (1976)
- Vydyanath H R, Lorenzo J S, Kröger F A *J. Appl. Phys.* **49** 5928 (1978)
- Vydyanath H R et al. *Infrared Phys.* **19** 93 (1979)
- Sclar N J. *Appl. Phys.* **52** 5207 (1981)
- Sclar N J. *Appl. Phys.* **55** 2972 (1984)
- Sclar N *Prog. Quantum Electron.* **9** 149 (1984)
- Grimmeiss H G, Janzén E, Skarstam B *J. Appl. Phys.* **51** 3740 (1980)
- Grimmeiss H G, Skarstam B *Phys. Rev. B* **23** 1947 (1981)
- Janzén E et al. *Phys. Rev. B* **29** 1907 (1984)
- Grimmeiss H G et al. *Phys. Rev. B* **24** 4571 (1981)
- Астрова Е В и др. *ФТП* **19** 597 (1985); Astrova E V et al. *Sov. Phys. Semicond.* **19** 371 (1985)
- Астрова Е В и др. *ФТП* **19** 919 (1985); Astrova E V et al. *Sov. Phys. Semicond.* **19** 565 (1985)
- Филачев А М, Таубкин И И, Трищенко М А *Твердотельная фотоэлектроника. Фотодиоды* (М.: Физматкнига, 2011)
- Her T-H et al. *Appl. Phys. Lett.* **73** 1673 (1998)
- Wu C et al. *Appl. Phys. Lett.* **78** 1850 (2001)
- Carey J E et al. *Opt. Lett.* **30** 1773 (2005)
- Huang Z et al. *Appl. Phys. Lett.* **89** 033506 (2006)
- Kim T G, Warrender J M, Aziz M J *Appl. Phys. Lett.* **88** 241902 (2006)
- Tabbal M et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **25** 1847 (2007)
- Simmons C B et al. *J. Appl. Phys.* **114** 243514 (2013)
- Ertekin E et al. *Phys. Rev. Lett.* **108** 026401 (2012)
- Podlesnykh I M et al. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **184** 108830 (2024)
- Simmons C B et al. *Adv. Funct. Mater.* **24** 2852 (2014)
- Berencén Y et al. *Sci. Rep.* **7** 43688 (2017)
- Wang M et al. *Phys. Rev. Applied* **10** 024054 (2018)
- Huang S et al. *Adv. Opt. Mater.* **8** 1901808 (2020)
- Berencén Y et al. "A high-performance all-silicon photodetector enabling telecom-wavelength detection at room temperature", Preprint (2025) DOI:10.21203/rs.3.rs-5623025/v1
- Kudryashov S I et al. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **204** 110333 (2026)
- Kudryashov S I et al. *Opt. Mater.* **171** 117763 (2026)
- Sher M-J et al. *Appl. Phys. Lett.* **105** 053905 (2014)

68. Mott N F *Rev. Mod. Phys.* **40** 677 (1968)
 69. Anderson P W *Phys. Rev.* **109** 1492 (1958)
 70. Лифшиц И М *УФН* **83** 617 (1964); Lifshitz I M *Sov. Phys. Usp.* **7** 549 (1965)
 71. Sher M-J, Hemme E G *Semicond. Sci. Technol.* **38** 033001 (2023)
 72. Kudryashov S I et al. *J. Phys. Chem. Solids* **211** 113473 (2026)
 73. Winkler M T et al. *Phys. Rev. Lett.* **106** 178701 (2011)
 74. Pan S H et al. *Appl. Phys. Lett.* **98** 121913 (2011)
 75. Krich J J et al., in *Physics, Simulation, and Photonic Engineering of Photovoltaic Devices III* (Proc. SPIE, Vol. 8981, Eds A Freundlich, J-F Guillemoles) (San Francisco, CA: SPIE, 2014) p. 898100
 76. Krich J J, Halperin B I, Aspuru-Guzik A J. *Appl. Phys.* **112** 013707 (2012)
 77. Jacoboni C et al. *Solid-State Electron.* **20** 77 (1977)
 78. Kudryashov S I et al. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **199** 109880 (2025)

Infrared photoconductivity of chalcogen-doped silicon

M.S. Kovalev^(1,*), I.M. Podlesnykh⁽¹⁾, R.I. Batalov^(1,2), S.I. Kudryashov⁽¹⁾

⁽¹⁾ Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, Leninskii prosp. 53, 119991 Moscow, Russian Federation

⁽²⁾ Zavoisky Physical-Technical Institute, FRC Kazan Scientific Center of RAS, Siberian tract, 10/7, 420029 Kazan, Russian Federation

E-mail: ^(*) kovalevms@lebedev.ru

Hyperdoping is the incorporation of impurities into semiconductors with concentrations exceeding the equilibrium solubility by orders of magnitude ($\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). It opens the way to the formation of impurity bands in the silicon band gap. The chalcogens' (S, Se, Te) incorporation allows to achieve enhanced absorption coefficient ($10^2 - 10^4 \text{ cm}^{-1}$) in the infrared range (1–6 μm) due to subband transitions. The review covers the mechanisms of formation of impurity states, synthesis methods (ion implantation, laser processing), as well as structural, electrical, and optical properties. A special focus is on the application in infrared photodetectors operating at room temperature and solving instability problems (segregation, defects) through annealing optimization, selective doping, and heterostructures.

Keywords: silicon, chalcogens, doping, ion implantation, pulsed laser annealing, melting, crystallization, deep levels, impurity band, photodetector

PACS number: **71.55. – i**

Bibliography — 78 references

Received 16 September 2025, revised 16 December 2025

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **196** (6) 601 – 614 (2026)

Physics – Uspekhi **69** (6) (2026)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2025.12.040077>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2025.12.040077>