

# Широкополосная ИК-фотопроводимость кремниевого $p$ - $n$ перехода с участием донорных состояний серы и ее температурный контроль\*

С.И. Кудряшов, А.А. Настулявичус, К.Н. Болдырев, М.С. Ковалев

Исследован новый физический эффект сильной низкотемпературной широкополосной (2–40 мкм) ИК-фотопроводимости в  $p$ - $n$  переходе кремния, сформированном  $n$ -сверхлегированным слоем на  $p$ -легированной подложке. Широкополосную ИК-фотопроводимость обеспечивает ясно выраженный дискретный спектр нейтральных и однократно ионизованных донорных состояний атомной примеси замещения и кластеров серы вблизи дна зоны проводимости (так называемая «промежуточная» зона шириной до 0.6 эВ), распределение населенностей внутри которой плавно по спектру, хорошо выражено и управляется по амплитуде тепловым возбуждением в диапазоне 5–250 К. В результате на базе одного кремниевого фотоэлемента выбором температурного режима реализуется регистрация излучения дальнего-ближнего ИК-диапазона для широкого круга разноплановых практических задач – солнечной энергетики, тепловидения и биовизуализации.

**Ключевые слова:** кремний, сверхлегирование, донорная примесь серы,  $p$ - $n$  переход, фотопроводимость дальнего-ближнего ИК-диапазона, промежуточная зона.

\*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-29-20022).

## Введение

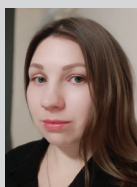
При создании элементной базы для нового поколения приборов тепловидения, тепlopеленгации, лазерной локации и связи, фотовольтаики, а также и в квантовых коммуникационных технологиях находят широкое применение полупроводниковые фотоприемники [1–3]. Если в микроэлектронике широко используется кремний (Si), то в оптоэлектронике одним или двумя материалами обойтись пока не удастся. На каждый спектральный диапазон оптического излучения требуется полупроводник с соответствующей шириной запрещенной зоны. Поскольку практическое значение имеют длины волн от нескольких десятых долей до сотен микрометров, то возникает

необходимость в использовании материалов с шириной запрещенной зоны от нескольких электронвольт до десятых долей электронвольта. Однако учитывая уровень развития производственной инфраструктуры кремниевых технологий, дальнейшее улучшение электрических и оптических свойств Si очень привлекательно с точки зрения потенциала расширения областей его применения. Например, инженерия дефектов рассматриваемого материала или легирование примесями фосфора, бора, серы и др. привела к изготовлению ряда оптоэлектронных устройств (микропроцессоры, ПЗС/КМОП-камеры, солнечные элементы, плоские дисплеи) [4, 5]. Разработка специальных поверхностно-барьерных структур, уменьшающих влияние поверхностной рекомбинации неосновных носителей заряда, привела к появлению кремниевых фотоприемников, чувствительных в ультрафиолетовой области спектра [6].

По этой причине в последнее десятилетие активно развиваются технологии локального поверхностного сверхлегирования Si донорными и акцепторными примесями



**КУДРЯШОВ**  
Сергей Иванович  
Физический институт  
имени П.Н. Лебедева РАН



**НАСТУЛЯВИЧУС**  
Алена Александровна  
Физический институт  
имени П.Н. Лебедева РАН



**БОЛДЫРЕВ**  
Кирилл Николаевич  
Институт спектроскопии  
РАН (ИСАН)



**КОВАЛЕВ**  
Михаил Сергеевич  
Физический институт  
имени П.Н. Лебедева РАН

[7, 8], то есть внедрение такого количества примесей или структурных дефектов, что многократно превышает предел равновесной растворимости. Это позволяет с помощью лазера получать светопоглощающие нанометровые поверхностные слои ( $p$ - $n$  переходы) с легирующим элементом [9]. В итоге в рамках КМОП-технологий с привлечением разрабатываемого лазерного сверхлегирования (степень легирования – до 1 ат.%) появилась возможность организовать полный цикл технологических процессов создания на базе Si функциональных интегральных микроустройств для передачи, модуляции, эмиссии и детектирования ИК-излучения [10, 11].

Сверхвысокая по меркам технологии ионной имплантации степень лазерного сверхлегирования, необходимая для реализации ИК-поглощения в интегральных оптоэлектронных микроустройствах на субмикронных толщинах, в отличие от ионной имплантации предполагает спонтанное разупорядочение материала [12]. Поэтому для восстановления хороших электрофизических характеристик – в частности, подвижности носителей – требуется стационарный [9, 13–22], лазерный [23] или ионно-пучковый [24] отжиг сверхлегированного слоя. Последние варианты до сих пор практически не применялись, в отличие от стационарного отжига, который довольно широко исследовался в разных работах. При этом если для слабо- и среднелегированных образцов Si (концентрация легирующей примеси примерно равна пределу растворимости, например,  $10^{15}$ – $10^{16}$  см $^{-3}$  для донорной примеси серы [25]) основной акцент приходился именно на отжиг кремниевой матрицы [13, 14], то для сверхлегированных образцов исследовались температурные режимы, сохраняющие примесь электрически активной без ее заметной седиментации на поверхности и по границам кристаллитов Si [9, 15–22]. В частности, вследствие фотовольтаической направленности лазерного сверхлегирования и микротекстурирования поверхности Si в большинстве работ [13–22] с использованием донорной примеси серы исследования стационарного отжига проводились с контролем по ближнему ИК-поглощению образцов в области <2.5 мкм (верхний край спектрального диапазона солнечных элементов), отвечающему атомному иону  $S_1^+$  (синий край полосы около 0.6 эВ, >2 мкм [26]). Было установлено, что ИК-поглощение данной формы примеси серы быстро падает практически до нуля с ростом температуры до  $\approx 1100$  °C и далее снова возрастает [15], в согласии с данными по инактивации и реактивации этой электрически активной примесной компоненты при таких высоких температурах [14–22]. При меньших начальных концентрациях примесной серы температуры инактивации оказались еще ниже [16–21].

Сравнительно недавно методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии был действительно обнаружен спад доли атомной серы в температурном интерва-

ле 600–700 °C с одновременным ростом доли агрегированных форм серы [21], однако развития данные исследования не получили. Между тем уже многие десятилетия известно [26–28], что нейтральные агрегированные формы серы  $S_c^0(X_1)$ – $S_c^0(X_5)$  и их ионные формы имеют поглощение в среднем-дальнем ИК-диапазоне, причем более высокая агрегация примеси отвечает более длинноволновому поглощению (вплоть до 14 мкм [27, 28]) или меньшей энергии связи электрона (также энергии ИК-перехода в зону проводимости, энергии активации примеси) [26]. Хотя значительное ИК-поглощение в области до 25 мкм ранее отмечалось [17], сложности с приготовлением сверхлегированных образцов не позволили детально исследовать неглубокие состояния  $S_c^{0,+}(X_{4,5})$  и их ионные формы с ожидаемым поглощением в этой дальней ИК-области. Более того, в силу небольшой энергии связи электрона ( $\sim 0.05$ – $0.18$  эВ) для примесных состояний кластеров серы уже при температуре кипения жидкого азота ожидается существенное опустошение этих состояний путем термической ионизации, что исследовалось до сих пор буквально в единичных работах [14, 18, 29, 30]. Таким образом, перспективные для широкого круга применений в среднем-дальнем ИК-диапазоне агрегированные формы примесной серы  $S_c^{0,+}(X_{1-5})$ , характерные для образцов сверхлегированного кремния (содержание серы  $\sim 1$  ат.%) [9, 30], являются слабоизученными как в спектральном отношении (положение пиков ионизованных форм), так и в плане оптимизации их доли при отжиге образцов.

В отличие от большинства предшествующих работ, авторы настоящей работы ранее использовали довольно уникальный метод ИК-фотопроводимости для оценки спектрального диапазона и спектрального состава полос ИК-поглощения электрически-активных форм донорной примеси серы, формирующей  $n$ -сверхлегированную область в подложке  $p$ -легированного Si [30]. При этом отмечались интересные температурные зависимости ИК-фо-

топроводимости в разных спектральных областях среднего ИК-диапазона, которые более детально исследованы в настоящей работе.

### Подготовка образцов и идентификация полос спектра низкотемпературной ИК-фотопроводимости

#### Подготовка и предварительная характеристика образцов

Образец сверхлегированного Si *n*-типа на кремниевой подложке *p*-типа (пластина с ориентацией Si(111) и толщиной 0.38 мм, примесь бора, концентрация  $\sim 10^{15}$  атомов/см<sup>3</sup>, удельное сопротивление  $\approx 20$  Ом·см) был подготовлен методом лазерного сверхлегирования в среде жидкого сероуглерода. Для этого подложка размещалась под четырехмиллиметровым слоем сероуглерода в чашке Петри на моторизованной платформе и облучалась на площади  $6 \times 6$  мм<sup>2</sup> в режиме сканирования субпикосекундными (ширина на полувысоте  $\tau \approx 0.3$  пс) импульсами первой гармоники (центральная длина волны – 1030 нм) волоконного лазера с энергией  $\approx 6.5$  мкДж, следующих с частотой 500 кГц. Лазерные импульсы фокусировались с помощью F-Theta объектива гальваносканера с фокусным расстоянием 70 мм на поверхность подложки в фокальное пятно с  $1/e$ -радиусом перетяжки  $\approx 25$  мкм. После обработки образец вынимался из растворителя и ополаскивался дистиллированной водой двойной перегонки. Последующий отжиг про-

водился в атмосфере воздуха в закрытом фарфоровом тигле в муфельной печи по программе при температуре 1100 °С в течение 30 минут. Для закалки после завершения высокотемпературной стадии отжига и выключения печи тигель вынимался из печи и образец опускался в емкость с жидким азотом (оцениваемая скорость охлаждения  $\sim 100$  К/с). Процесс завершался десятиминутной очисткой в ультразвуковой ванне с дистиллированной водой для деламации поверхностного окисного слоя.

Структурная характеристика сверхлегированного слоя выполнялась с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, JEOL JEM-2100F, ускоряющее напряжение  $\sim 200$  кВ, разрешение по точкам – 0.19 нм, оснащен модулем энергодисперсионного (ЭДРС) рентгеноспектрального анализа) [31]. Образцы для ПЭМ были приготовлены в геометрии поперечного сечения по стандартной методике, включающей механическую шлифовку с последующим утонением травлением ионами  $\text{Ag}^+$  с энергией 4 кэВ. На рис. 1а приведены результаты рентгеноспектрального картографирования, полученные в сканирующем режиме при размере пучка 1 нм, что обеспечивало достаточную интенсивность сигнала для регистрации распределения серы в приповерхностной области кремниевой подложки. По данным ЭДРС, концентрация примесной серы на поверхности достигает 2-3 ат. %.

Фотоэлемент на базе *p-n*-перехода (рис. 2, сверхлегированный донорной примесью серы слой *n*-типа на поверхности слаболегированной подложки *p*-типа) выполнялся в два этапа. Сначала сверхлегированный участок покрывался слоями Ti-Pd-Au (30/40/400 нм) согласно схеме на рис. 2. Операции формирования рисунка фотоэлемента в слоях металлизации были аналогичны использовавшимся при разработке фотопроводящей антенны на основе арсенида галлия в работе [32]. Затем на всю тыльную сторону подложки после очистки от естественного окисного слоя травлением в 10% плавиковой кислоте в течение 90 с методом термического испарения наносился слой алюминия толщиной около

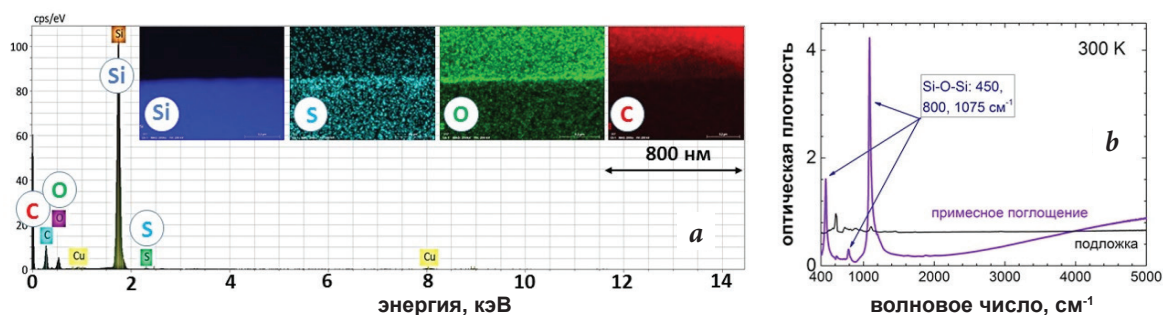


Рис. 1. а – Карты элементов (кремний – Si, сера – S, кислород – O, углерод – C) и спектр ЭДРС в разрезе слоя сверхлегированного Si (нижняя половина) до ультразвуковой деламации внешнего окисного/углеродного слоя (верхняя половина); б – ИК Фурье-спектр оптической плотности образца сверхлегированного Si («примесное поглощение») при комнатной температуре в сравнении со всей 380-микрометровой подложкой («подложка»). Спектральное отнесение полос согласно данным [9].



500 нм. Фронтальная фоточувствительная площадь фотоэлемента составила 7,9 мм<sup>2</sup>.

Измерения ИК-фотопроводимости фотоэлемента (рис. 3, 4) в спектральном диапазоне 2–25 мкм (волновые числа – 400–5 000 см<sup>-1</sup>) проводились с помощью широкодиапазонного вакуумного Фурье-спектрометра IFS 125 HR (Bruker). Для охлаждения образца в диапазоне 5–250 К использовался гелиевый криостат замкнутого цикла Cryomech PT 403 с входным окном из бромида калия KBr, температура измерялась с помощью кремниевых сенсоров и контроллера Lakeshore 335. В качестве ИК-источника использовался нагревательный элемент из карбида кремния SiC (Globar). Для регистрации ИК-фотопроводимости выходной сигнал с исследуемого фотодиода подавался на малошумящий предусилитель собственной конструкции, а затем обрабатывался электрической цепью на базе аналого-цифрового преобразователя спектрометра. Для коррекции теплового излучения и калибровки сигнала использовался канал сравнения с аналогичными оптическими компонентами и линейным пироэлектрическим детектором DLaTGS. Тестовые ИК-спектры сверхлегированного отожженного образца до металлизации показали при комнатной температуре широкополосное ИК-поглощение, связанное как с окисным слоем, так и с примесными состояниями (рис. 1b).

#### Идентификация полос низкотемпературной ИК-фотопроводимости

В первую очередь был охарактеризован спектр фототока *p-n*-перехода при минимальной температуре 5 К (рис. 3a). При этих условиях в диапазоне волновых чисел 400–1 400 см<sup>-1</sup> в спектре наблюдаются полосы, связанные с фотопроводимостью на нейтральных кла-

стерных центрах  $S_c^0(X_{1-5})$  с участием ионных центров  $S_c^+(X_{4-5})$  (рис. 3c), а также их фононных повторений, которые все в совокупности выступают в роли эффективных фотосенсибилизаторов в этой дальней ИК-области. Далее в диапазоне 1 500–3 500 см<sup>-1</sup> фототок в образце существенно выше по величине и связан преимущественно с малыми ионизованными кластерами  $S_c^+(X_{1-3})$ ,  $S_2^+$  и даже нейтралами  $S_{1,2}^0$  (рис. 3a). Наконец, в диапазоне выше 5 000 см<sup>-1</sup> и вплоть до края собственного непрямого поглощения Si около 10 000 см<sup>-1</sup> фототок *p-n*-перехода связан только с ИК-фотоионизацией однозарядного иона  $S_1^+$  (рис. 3a, c). Это хорошо видно при более высоких температурах 90, 110 и 150 К в спектре (рис. 3b), когда при нагревании все ИК-поглощение смещается в виде широких полос фононных повторений в ближнюю ИК-область (>4 000 см<sup>-1</sup>) до края фундаментального поглощения. При этом видно, что при температуре 5 К полосы поглощения нейтральных и примесных состояний серы формируют практически непрерывную систему (рис. 3a), которая отвечает «промежуточной» зоне в запрещенной зоне материала (рис. 3c).

#### Температурное управление спектром ИК-фотопроводимости

Для практических применений ИК-фотоэлементов с широкой и хорошо структурированной «промежуточной» зоной [7, 18], а не единичным донорным уровнем [13], представляет интерес влияние температуры на их спектральный отклик с учетом внутризонного термического возбуждения. В настоящей работе спектры фототока *p-n*-перехода в диапазоне 500–5 500 см<sup>-1</sup> исследовались при изменении температуры *T* от 10 до 250 К (рис. 4), соответствующей тепловым возбуждениям  $kT$  ~1–20 мэВ, что существенно меньше энергии связи (активации) донорных состояний серы (рис. 3c).

С ростом температуры от 10 до 60 К на рис. 4 наблюдается существенное возрастание фототока в диапазоне

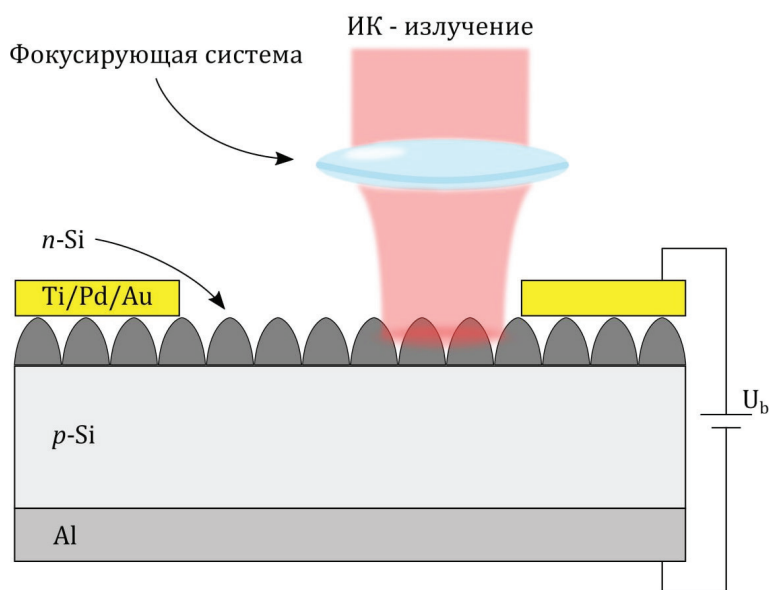


Рис. 2. Фотодиод с *p-n*-переходом в разрезе.

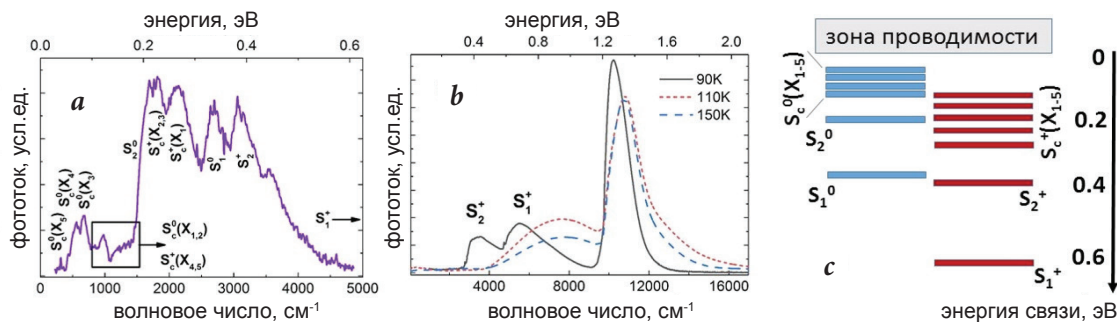


Рис. 3. Спектры фототока  $p$ - $n$ -перехода при: а – 5 К (делитель – KBr, напряжение – 37 В), б – 90, 110 и 150 К (делитель – CaF<sub>2</sub>, напряжение – 9 В); в – схема уровней нейтральных и ионных состояний примесной серы вблизи дна зона проводимости согласно [8, 25–27, 29], используемая для спектрального отнесения полос в панелях а, б.

1 500–3 500 см<sup>-1</sup> (ток фотоионизации малых ионизованных кластеров  $S_c^+(X_{1-3})$  и нейтралов  $S_{1,2}^0$ ), которое практически исчезает при дальнейшем увеличении температуры до 90–95 К. Вместе с тем, как и наблюдалось ранее [13], при этом проявляется новый спектральный пик фототока в интервале 3 000–4 500 см<sup>-1</sup> (фотоионизация состояния  $S_2^+$ ), который далее также уменьшается вплоть до нуля с ростом температуры до 190 К (рис. 4). Последняя полоса фототока в области выше 4 500 см<sup>-1</sup> (фотоионизация состояния  $S_1^+$ ) видимым образом немонотонно изменяется с ростом температуры от 10 до 250 К с максимумом при 95–150 К. В целом, очевидна достаточно плавная по спектру и хорошо выраженная по амплитуде «синяя» перестройка спектра фототока  $p$ - $n$ -перехода при увеличении температуры в данном интервале.

Подъем и спад ИК-полос в спектрах фототока (рис. 4) с ростом температуры выглядят достаточно закономерными с учетом теплового возбуждения все более глубоких донорных состояний вплоть до их внутренней ионизации с переходом электронов в зону проводимости (внутренний фотоэффект). Однако при этом «синий» спектральный сдвиг с ростом температуры выглядит слишком большим, поскольку пиковые значения фототока для наблюдаемых характерных спектральных полос достигаются при соотношении «энергия связи электрона / энергия теплового возбуждения» ~50–60 (рис. 4, 5), то есть кажутся несогласующимися с аррениусовским характером теплового возбуждения.

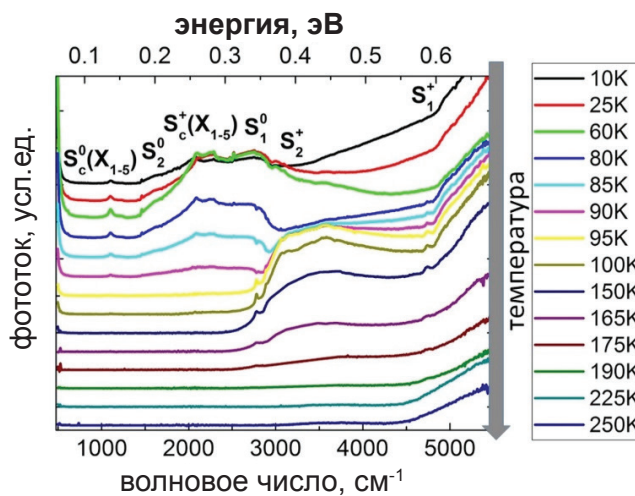


Рис. 4. Сравнительные спектры ИК-фототока  $p$ - $n$ -перехода при напряжении 9 В в зависимости от температуры в интервале 10–250 К. Делитель пучка – KBr, спектральное отнесение полос согласно рис. 3.

Одной из причин такого характера тепловой трансформации ИК-спектров фототока может выступать развитая внутренняя структура такой «промежуточной» зоны донорных примесных состояний, поддерживающая внутризонные тепловые возбуждения с многократно меньшей энергией активации. В частности, для хорошо выраженных полос центров  $S_{1,2}^0$  на температурных зависимостях пиковой амплитуды фототока (рис. 5) можно заметить преобладание уменьшения их амплитуды и увеличения амплитуды фототока соответствующих полос их ионных состояний  $S_{1,2}^+$ . Кроме того, на рис. 5 даже на логарифмической шкале на примере данных состояний можно отметить увеличение вклада в ИК-поглощение ионных состояний после внутризонной ионизации их нейтральных центров в результате теплового возбуждения электронных переходов в пределах «промежуточной» зоны. Относительно небольшие температурные изменения на рис. 5 суммы фототоков для состояний  $S_2^+$  и  $S_2^0$ , а также  $S_1^+$  и  $S_1^0$  показывают, что эта причина является основной, хотя нельзя также исключать небольшой эффект разной силы осциллятора ИК-переходов из нейтральных и ионных состояний в зону проводимости.

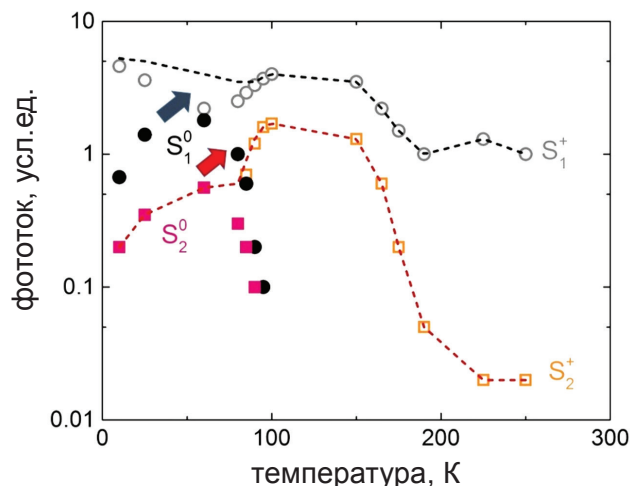


Рис. 5. Величина амплитуды фототока  $p$ - $n$ -перехода для характерных полос ИК-спектров в зависимости от температуры. Стрелками соответствующих цветов показаны термические ионизационные переходы от нейтральной (розовые квадраты –  $S_2^0$ , черные круги –  $S_1^0$ ) к ионной (полые оранжевые квадраты –  $S_2^+$ , полые серые круги –  $S_1^+$ ) форме примесных состояний серы. Пунктирными кривыми показаны суммы фототоков для компонент ( $S_2^0$ ,  $S_2^+$  – красный цвет) и ( $S_1^0$ ,  $S_1^+$  – черный цвет).

Таким образом, в настоящей работе экспериментально установлено, что для сверхлегированного кремния с развитой «промежуточной» зоной примесных состояний внутренний фотоэффект для более глубоких состояний с ростом температуры может усиливаться за счет тепловой ионизации нейтральных центров того же структурного типа. Это позволяет плавно по спектру и, в то же время, контрастно по амплитуде с помощью выбора температурного режима работы фотоэлемента ( $p$ - $n$ -перехода на базе сверхлегированного Si) в широком диапазоне волновых чисел  $400\text{--}10\,000\text{ см}^{-1}$  перестраивать спектр его фотопроводимости для различных важных практических задач – солнечной энергетики ( $<2.5\text{ мкм}$ ,  $>5\,000\text{ см}^{-1}$ ), тепловидения ( $3\text{--}5\text{ мкм}$ ,  $2\,500\text{--}4\,000\text{ см}^{-1}$ ), биовизуализации ( $8\text{--}12\text{ мкм}$ ,  $800\text{--}1\,500\text{ см}^{-1}$ ).

## Заключение

Сверхлегирование поверхностного слоя Si донорной примесью серы на уровне 2-3 ат.% позволило при его высокотемпературном отжиге впервые реализовать широкий спектр структурных состояний примесных центров, которые уже при температурах жидкого гелия и азота частично термически ионизованы и формируют в запрещенной зоне Si широкую (до 0.6 эВ) и хорошо структурированную «промежуточную» примесную зону вблизи дна зоны проводимости. Данный уникальный материал в составе  $p$ - $n$  перехода демонстрирует новый физический эффект усиления внутреннего фотоэффекта с ростом температуры для глубоких состояний «промежуточной» примесной зоны за счет тепловой ионизации нейтральных центров того же структурного типа. Это позволило впервые реализовать плавную по спектру и хорошо выраженную по амплитуде широкополосную ( $400\text{--}10\,000\text{ см}^{-1}$ ) перестройку спектра его фотопроводимости с помощью выбора температурного режима работы фотоэлемента. В результате фотоэлемент на базе сверхлегированного кремния является универсальным и может использоваться для широкого круга практических задач – солнечной энергетики, тепловидения и биовизуализации.

## Литература

1. S. Kudryashov, A. Nastulyavichus, G. Krasin, K. Khamidullin, K. Boldyrev, D. Kirilenko, A. Yachmenev, D. Ponomarev, G. Komandin, S. Lebedev, D. Prihod'ko, M. Kovalev *Opt. Laser Technol.*, 2023, 158, 108873 DOI: 10.1016/j.optlastec.2022.108873.
2. L. Gyongyosi, S. Imre *Comput. Sci. Rev.*, 2019, 31, 51. DOI: 10.1016/j.cosrev.2018.11.002.
3. N. Volet, A. Spott, E.J. Stanton, M.L. Davenport, L. Chang, I.D. Peters, T.C. Briles, I. Vurgaftman, J.R. Meyer, J.E. Bowers *Laser Photonics Rev.*, 2017, 11(2), 1600165. DOI: 10.1002/lpor.201600165.
4. D.J. Thomson, L. Shen, J.J. Ackert, E. Huante-Ceron, A.P. Knights, M. Nedeljkovic, A.C. Peacock, G.Z. Mashanovich *Opt. Express*, 2014, 22(9), 10825. DOI: 10.1364/OE.22.010825.
5. V. Kesaev, A. Nastulyavichus, S. Kudryashov, M. Kovalev, N. Stsepuro, G. Krasin *Opt. Mater. Express*, 2021, 11(7), 1971. DOI: 10.1364/OME.428047.
6. В.В. Гаврушко, А.С. Ионов, О.Р. Кадриев, В.А. Ласткин *ЖТФ*, 2017, 87(2), 310. DOI: 10.21883/JTF.2017.02.44144.1752.
7. S.Q. Lim, J. S. Williams *Micro*, 2022, 2(1), 1. DOI: 10.3390/micro2010001.
8. Z. Tong, M. Bu, Y. Zhang, D. Yang, X. Pi *J. Semicond.*, 2022, 43(9), 093101. DOI: 10.1088/1674-4926/43/9/093101.
9. S. Kudryashov, A. Nastulyavichus, D. Kirilenko, P. Brunkov, A. Shakhmin, A. Rudenko, N. Melnik, R. Khmel'nitskii, V. Martovitskii, M. Uspenskaya, D. Prihodko, S. Tarelkin, A. Galkin, T. Drozdova, A. Ionin *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2021, 3(2), 769. DOI: 10.1021/acsaem.0c00914.
10. M.A. Foster, A.C. Turner, J.E. Sharping, B.S. Schmidt, M. Lipson, A.L. Gaeta *Nature*, 2006, 441(7096), 960. DOI: 10.1038/nature04932.
11. M.A. Foster, R. Salem, D. F. Geraghty, A.C. Turner-Foster, M. Lipson, A.L. Gaeta *Nature*, 2008, 456(7218), 81. DOI: 10.1038/nature07430.
12. В.С. Вавилов, А.Р. Челябинский *УФН*, 1995, 165(3), 347. DOI: 10.3367/UFN.0165.199503g.0347.
13. P. Miglione, C.T. Elliott *Solid State Electron.*, 1978, 21(2), 443. DOI: 10.1016/0038-1101(78)90276-9.



14. Ю.А. Астров, S.A. Lynch, В.Б. Шуман, Л.М. Порцель, А.А. Махова, А.Н. Лодыгин  
Физика и техника полупроводников, 2013, 47(2), 211.
15. B.K. Newman, M.J. Sher, E. Mazur, T. Buonassisi  
Appl. Phys. Lett., 2011, 98 (25), 251905. DOI: 10.1063/1.3599450.
16. C.B. Simmons, A.J. Akey, J.J. Krich, J.T. Sullivan, D. Recht, M.J. Aziz, T. Buonassisi  
J. Appl. Phys., 2013, 114(24), 243514. DOI: 10.1063/1.4854835.
17. I. Umezu, J.M. Warrender, S. Charnvanichborikarn, A. Kohn, J.S. Williams, M. Tabbal, D.G. Papazoglou, Zhang Xi-Ch., M.J. Aziz  
J. Appl. Phys., 2013, 113(21), 213501. DOI: 10.1063/1.4804935.
18. M.J. Sher, E. Mazur  
Appl. Phys. Lett., 2014, 105(3), 032103. DOI: 10.1063/1.4890618.
19. L.P. Cao, Z.D. Chen, C.L. Zhang, J.H. Yao  
Front. Phys., 2015, 10(4), 1. DOI: 10.1007/s11467-015-0468-y.
20. K.F. Wang, P. Liu, S. Qu, Y. Wang, Z. Wang  
J. Mater. Sci., 2015, 50(9), 3391. DOI: 10.1007/s10853-015-8895-2.
21. M.V. Limaye, S.C. Chen, C.Y. Lee, L.Y. Chen, S.B. Singh, Y.C. Shao, Y.F. Wang, S.H. Hsieh, H.C. Hsueh, L.W. Chiou, C.H. Chen, L.Y. Jang, C.L. Cheng, W.F. Pong, Y.F. Hu  
Sci. Rep., 2015, 5(1), 1. DOI: 10.1038/srep11466.
22. T. Gimpel, S. Winter, M. Bossmeyer, W. Schade  
Sol. Energy Mater. Sol. Cells., 2018, 180, 168. DOI: 10.1016/j.solmat.2018.03.001.
23. B. Franta, D. Pastor, H.H. Gandhi, P.H. Rekemeyer, S. Gradečak, M.J. Aziz, E. Mazur  
J. Appl. Phys., 2015, 118(22), 225303. DOI: 10.1063/1.4937149.
24. S. Paulus, P. Mc Kearney, F. Völklein, S. Kontermann  
AIP Advances, 2021, 11(7), 075014. DOI: 10.1063/5.0044678.
25. E. Janzén, R. Stedman, G. Grossmann, H.G. Grimmeiss  
Phys. Rev. B, 1984, 29(4), 1907. DOI: 10.1103/PhysRevB.29.1907.
26. P. Wagner, C. Holm, R. Oeder, W. Zulehner  
B ASSP, Vol. 24, FRG, Berlin, Heidelberg, Springer Verlag, 1984, pp. 191–228. DOI: 10.1007/BFb0107451.
27. R.E. Peale, K. Muro, A.J. Sievers  
Materials Science Forum, 1991, 65–66, 151. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.65-66.151.
28. X. Jin, Q. Wu, S. Huang, G. Deng, J. Yao, H. Huang, P. Zhao, J. Xu  
Opt. Mater., 2021, 113, 110874. DOI: 10.1016/j.optmat.2021.110874.
29. S. Kudryashov, K. Boldyrev, A. Nastulyavichus, D. Prihod'ko, S. Tarelkin, D. Kirilenko, P. Brunkov, A. Shakhmin, R. Khamidullin, G. Krasin, M. Kovalev  
Opt. Mater. Express, 2021, 11(11), 3792. DOI: 10.1364/OME.438023.
30. S.I. Kudryashov, L.V. Nguyen, D.A. Kirilenko, P.N. Brunkov, A.A. Rudenko, N.I. Busleev, A.L. Shakhmin, A.V. Semench, R.A. Khmel'nitsky, N.N. Melnik, I.N. Saraeva, A.A. Nastulyavichus, A.A. Ionin, E.R. Tolordava, Y.M. Romanova  
ACS Appl. Nano Mater., 2018, 1(6), 2461. DOI: 10.1021/acsanm.8b00392.
31. N. Stsepuro, M. Kovalev, G. Krasin, I. Podlesnykh, Y. Gulina, S. Kudryashov  
Photonics, 2022, 9, 815. DOI: 10.3390/photonics9110815.
32. D.V. Lavrukhin, A.E. Yachmenev, Y.G. Goncharov, K.I. Zaytsev, R.A. Khabibullin, A.M. Buryakov, E.D. Mishina, D.S. Ponomarev  
IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol., 2021, 11(4), 417. DOI: 10.1109/TTHZ.2021.3079977.

English

## Broadband IR Photoconductivity of a Silicon $p$ - $n$ Junction with the Participation of Donor States of Sulfur and Its Temperature Control\*

Sergey I. Kudryashov

P.N. Lebedev Physical Institute, RAS  
53 Leninsky Ave.,  
Moscow, 119991, Russia  
kudryashovsi@lebedev.ru

Alena A. Nastulyavichus

P.N. Lebedev Physical Institute, RAS  
53 Leninsky Ave.,  
Moscow, 119991, Russia  
nastulyavichusaa@lebedev.ru

Kirill N. Boldyrev

Institute of Spectroscopy, RAS  
5 Fizicheskaya Str., Troitsk,  
Moscow, 108840, Russia  
kn.boldyrev@gmail.com

Mikhail S. Kovalev

P.N. Lebedev Physical Institute, RAS  
53 Leninsky Ave.,  
Moscow, 119991, Russia  
kovalevms@lebedev.ru

### Abstract

A new physical effect of strong low-temperature broadband (2–40  $\mu\text{m}$ ) IR photoconductivity in the  $p$ - $n$  junction of silicon formed by an  $n$ -hyperdoped layer on a  $p$ -doped substrate has been studied. Broadband IR photoconductivity is provided by a clearly pronounced discrete spectrum of neutral and singly ionized donor states of the substitutional atomic impurity and sulfur clusters near the bottom of the conduction band (the so-called “intermediate” band up to 0.6 eV wide), the population distribution within which is smooth over the spectrum, well pronounced, and controlled in amplitude by thermal excitation in the range of 5–250 K. As a result, on the basis of a single silicon photocell, the choice of temperature mode allows registration of radiation in the far-near infrared range for a wide range of diverse practical problems – solar energy, thermal imaging and bioimaging.

**Keywords:** silicon, hyperdoping, sulfur donor impurity,  $p$ - $n$  junction, far-near IR photoconductivity, intermediate zone.

\*The work was financially supported by RFBR (project 18-29-20022).

## Images &amp; Tables

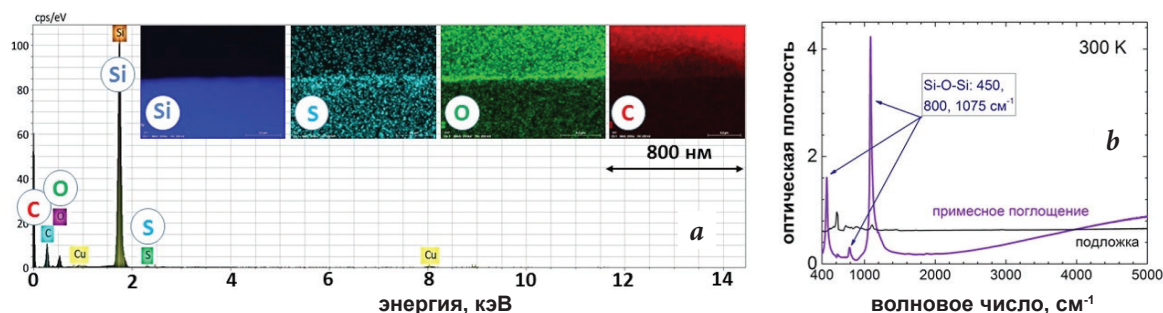


Fig. 1. *a* – Element maps (silicon – Si, sulfur – S, oxygen – O, carbon – C) and EDPS spectrum in the section of the overdoped Si layer (lower half) before ultrasonic delamination of the outer oxide/carbon layer (upper half); *b* – FTIR spectrum of the optical density of a sample of overdoped Si (“impurity absorption”) at room temperature compared to the entire 380-micrometer substrate (“substrate”). Spectral assignment of bands has been implemented according to the data of [9].

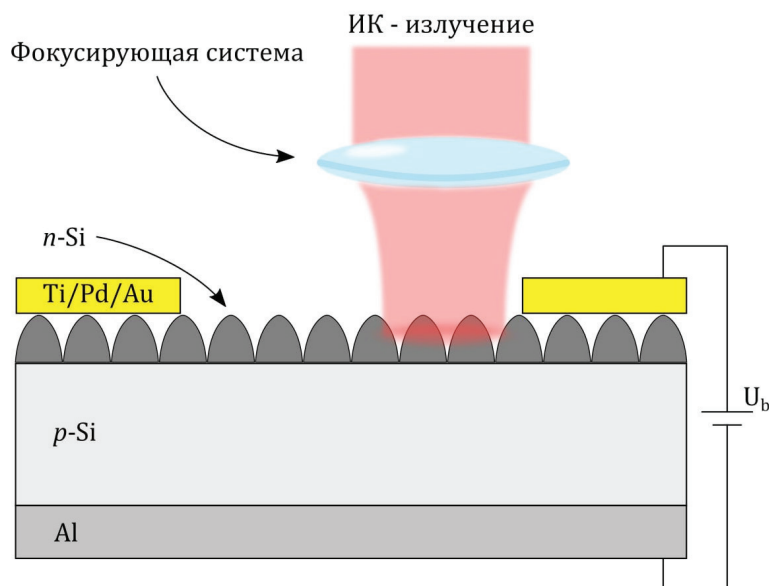


Fig. 2. Photodiode with p-n junction in section.

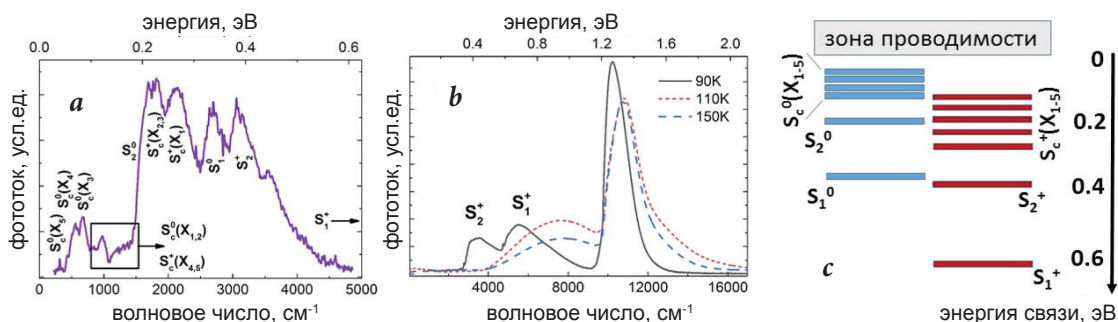


Fig. 3. Photocurrent spectra of the p-n junction at: *a* – 5 K (divider – KBr, voltage – 37 V), *b* – 90, 110 and 150 K (divider – CaF<sub>2</sub>, voltage – 9 V); *c* – scheme of levels of neutral and ionic states of impurity sulfur near the bottom of the zone conductivity according to [8, 25–27, 29], used for the spectral assignment of the bands in *a*, *b* panels.



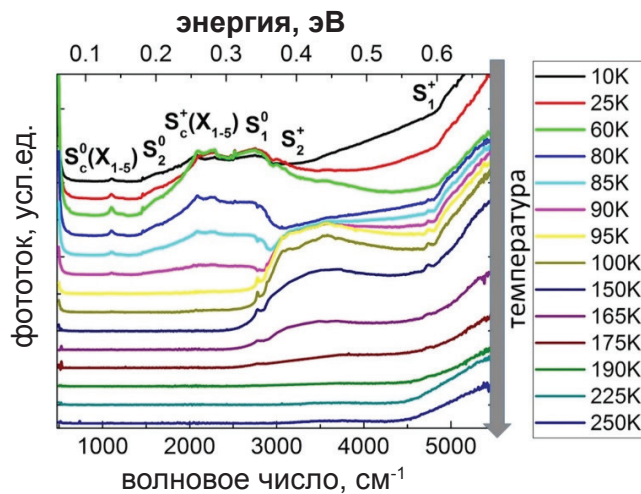


Fig. 4. Comparative spectra of the IR photocurrent of the p-n junction at a voltage of 9 V depending on the temperature in the range of 10–250 K. Beam splitter – KBr, spectral assignment of bands has been implemented according to Fig. 3.

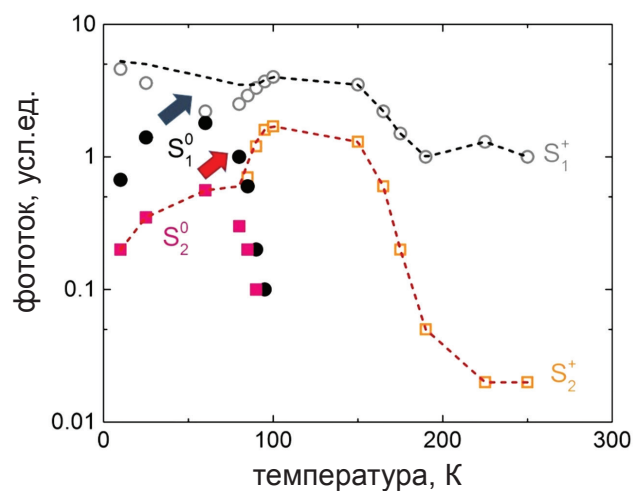


Fig. 5. The magnitude of the photocurrent amplitude of the p-n junction for the characteristic bands of the IR spectra depending on the temperature. Arrows of corresponding colors show thermal ionization transitions from neutral (pink squares –  $S_2^0$ , black circles –  $S_1^0$ ) to ionic (hollow orange squares –  $S_2^+$ , hollow gray circles –  $S_1^+$ ) form of sulfur impurity states. The dotted curves show the sums of photocurrents for the components ( $S_2^0$ ,  $S_2^+$  – red) and ( $S_1^0$ ,  $S_1^+$  – black).

## References

1. S. Kudryashov, A. Nastulyavichus, G. Krasin, K. Khamidullin, K. Boldyrev, D. Kirilenko, A. Yachmenev, D. Ponomarev, G. Komandin, S. Lebedev, D. Prikhod'ko, M. Kovalev *Opt. Laser Technol.*, 2023, **158**, 108873. DOI: 10.1016/j.optlastec.2022.108873.
2. L. Gyongyosi, S. Imre *Comput. Sci. Rev.*, 2019, **31**, 51. DOI: 10.1016/j.cosrev.2018.11.002.
3. N. Volet, A. Spott, E.J. Stanton, M.L. Davenport, L. Chang, I.D. Peters, T.C. Briles, I. Vurgaftman, J.R. Meyer, J.E. Bowers *Laser Photonics Rev.*, 2017, **11**(2), 1600165. DOI: 10.1002/lpor.201600165.
4. D.J. Thomson, L. Shen, J.J. Ackert, E. Huante-Ceron, A.P. Knights, M. Nedeljkovic, A.C. Peacock, G.Z. Mashanovich *Opt. Express*, 2014, **22**(9), 10825. DOI: 10.1364/OE.22.010825.
5. V. Kesaev, A. Nastulyavichus, S. Kudryashov, M. Kovalev, N. Stsepuro, G. Krasin *Opt. Mater. Express*, 2021, **11**(7), 1971. DOI: 10.1364/OME.428047.
6. V.V. Gavrushko, A.S. Ionov, O.R. Kadriev, V.A. Lastkin *Tech. Phys.*, 2017, **62**, 338. DOI: 10.1134/S1063784217020104.
7. S.Q. Lim, J. S. Williams *Micro*, 2022, **2**(1), 1. DOI: 10.3390/micro2010001.
8. Z. Tong, M. Bu, Y. Zhang, D. Yang, X. Pi *J. Semicond.*, 2022, **43**(9), 093101. DOI: 10.1088/1674-4926/43/9/093101.
9. S. Kudryashov, A. Nastulyavichus, D. Kirilenko, P. Brunkov, A. Shakhmin, A. Rudenko, N. Melnik, R. Khmel'nitskii, V. Martovitskii, M. Uspenskaya, D. Prikhodko, S. Tarelkin, A. Galkin, T. Drozdova, A. Ionin *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2021, **3**(2), 769. DOI: 10.1021/acsaem.0c00914.
10. M.A. Foster, A.C. Turner, J.E. Sharping, B.S. Schmidt, M. Lipson, A.L. Gaeta *Nature*, 2006, **441**(7096), 960. DOI: 10.1038/nature04932.
11. M.A. Foster, R. Salem, D.F. Geraghty, A.C. Turner-Foster, M. Lipson, A.L. Gaeta *Nature*, 2008, **456**(7218), 81. DOI: 10.1038/nature07430.
12. V.S. Vavilov, A.R. Chelyadinskij *Physics–Uspekhi*, 1995, **165**(3), 347. DOI: 10.3367/UFNr.0165.199503g.0347.
13. P. Miglierato, C.T. Elliott *Solid State Electron.*, 1978, **21**(2), 443. DOI: 10.1016/0038-1101(78)90276-9.
14. Yu.A. Astrov, S.A. Lynch, V.B. Shuman, L.M. Portsel, A.A. Machova, A.N. Lodygin *Semiconductors [Fizika i tekhnika poluprovodnikov]*, 2013, **47**(2), 211 (in Russian).
15. B.K. Newman, M.J. Sher, E. Mazur, T. Buonassisi *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **98** (25), 251905. DOI: 10.1063/1.3599450.
16. C.B. Simmons, A.J. Akey, J.J. Krich, J.T. Sullivan, D. Recht, M.J. Aziz, T. Buonassisi *J. Appl. Phys.*, 2013, **114**(24), 243514. DOI: 10.1063/1.4854835.
17. I. Umezu, J.M. Warrender, S. Charnvanichborikarn, A. Kohno, J.S. Williams, M. Tabbal, D.G. Papazoglou, Zhang Xi-Ch., M.J. Aziz *J. Appl. Phys.*, 2013, **113**(21), 213501. DOI: 10.1063/1.4804935.
18. M.J. Sher, E. Mazur *Appl. Phys. Lett.*, 2014, **105**(3), 032103. DOI: 10.1063/1.4890618.
19. L.P. Cao, Z.D. Chen, C.L. Zhang, J.H. Yao *Front. Phys.*, 2015, **10**(4), 1. DOI: 10.1007/s11467-015-0468-y.
20. K.F. Wang, P. Liu, S. Qu, Y. Wang, Z. Wang *J. Mater. Sci.*, 2015, **50**(9), 3391. DOI: 10.1007/s10853-015-8895-2.
21. M.V. Limaye, S.C. Chen, C.Y. Lee, L.Y. Chen, S.B. Singh, Y.C. Shao, Y.F. Wang, S.H. Hsieh, H.C. Hsueh, L.W. Chiou, C.H. Chen, L.Y. Jang, C.L. Cheng, W.F. Pong, Y.F. Hu *Sci. Rep.*, 2015, **5**(1), 1. DOI: 10.1038/srep11466.
22. T. Gimpel, S. Winter, M. Bossmeyer, W. Schade *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, 2018, **180**, 168. DOI: 10.1016/j.solmat.2018.03.001.
23. B. Franta, D. Pastor, H.H. Gandhi, P.H. Rekemeyer, S. Gradečak, M.J. Aziz, E. Mazur *J. Appl. Phys.*, 2015, **118**(22), 225303. DOI: 10.1063/1.4937149.
24. S. Paulus, P. Mc Kearney, F. Völklein, S. Kontermann *AIP Advances*, 2021, **11**(7), 075014. DOI: 10.1063/5.0044678.
25. E. Janzén, R. Stedman, G. Grossmann, H.G. Grimmeiss *Phys. Rev. B*, 1984, **29**(4), 1907. DOI: 10.1103/PhysRevB.29.1907.
26. P. Wagner, C. Holm, R. Oeder, W. Zulehner *In ASSP Vol. 24, FRG, Berlin, Heidelberg, Springer Verlag*, 1984, pp. 191–228. DOI: 10.1007/BFb0107451.
27. R.E. Peale, K. Muro, A.J. Sievers *Materials Science Forum*, 1991, **65–66**, 151. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.65-66.151.
28. X. Jin, Q. Wu, S. Huang, G. Deng, J. Yao, H. Huang, P. Zhao, J. Xu *Opt. Mater.*, 2021, **113**, 110874. DOI: 10.1016/j.optmat.2021.110874.
29. S. Kudryashov, K. Boldyrev, A. Nastulyavichus, D. Prikhod'ko, S. Tarelkin, D. Kirilenko, P. Brunkov, A. Shakhmin, R. Khamidullin, G. Krasin, M. Kovalev *Opt. Mater. Express*, 2021, **11**(11), 3792. DOI: 10.1364/OME.438023.
30. S.I. Kudryashov, L.V. Nguyen, D.A. Kirilenko, P.N. Brunkov, A.A. Rudenko, N.I. Buslev, A.L. Shakhmin, A.V. Semencha, R.A. Khmel'nitsky, N.N. Melnik, I.N. Saraeva, A.A. Nastulyavichus, A.A. Ionin, E.R. Tolordava, Y.M. Romanova *ACS Appl. Nano Mater.*, 2018, **1**(6), 2461. DOI: 10.1021/acsanm.8b00392.
31. N. Stsepuro, M. Kovalev, G. Krasin, I. Podlesnykh, Y. Gulina, S. Kudryashov *Photonics*, 2022, **9**, 815. DOI: 10.3390/photonics9110815.
32. D.V. Lavrukhin, A.E. Yachmenev, Y.G. Goncharov, K.I. Zaytsev, R.A. Khabibullin, A.M. Buryakov, E.D. Mishina, D.S. Ponomarev *IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol.*, 2021, **11**(4), 417. DOI: 10.1109/TTHZ.2021.3079977.