

9. Чорній З.П., Качан С.І., Щур Г.О., Салапак В.М., Пірко І.Б. // Вісник НУ "Львівська політехніка" "Електроніка". – 2002. – №455. – С. 213–219.
10. Качан С.І., Пірко І.Б., Салапак В.М., Чорній З.П. // Вісник НУ "Львівська політехніка" "Елементи теорії та прилади твердотілої електроніки". – 2003. – №491. – С. 9–15.
11. Kachan S.I., Salapak V.M., Chornij Z.P., Pirko I.B., Kushnir T.M. // *Functional materials*–2004. – №11(4). – P. 696–701.

УДК 539.315

О.Ю. Бончик, А.П. Власов, З.Ю. Готра¹, С.Г. Кияк, І.А. Могиляк, Г.В. Савицький

Інститут прикладних проблем механіки і математики
ім Я.С.Підстригача НАН України, м. Львів

¹Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра електронних приладів

НЕРІВНОВАЖНІ МЕТОДИ ОБРОБЛЕННЯ МАТЕРІАЛІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ІМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ ТА ІОННОЇ ІМПЛАНТАЦІЇ

© Бончик О.Ю., Власов А.П., Готра З.Ю., Кияк С.Г., Могиляк І.А., Савицький Г.В., 2006

Запропоновані і апробовані методи лазерного оброблення матеріалів, які дають змогу формувати різкі р-п переходи на основі власнодефектних та легованих напівпровідників.

Проведено порівняльний аналіз ефективності методів лазерного рідкофазного та твердофазного легування напівпровідників домішками, нанесеними на поверхню матеріалів.

Показано, що найбільший ефект для цілей оптимізації лазерного оброблення напівпровідників досягається під час комбінованої дії на напівпровідник випромінювання від двох лазерів, які працюють в різних спектральних, енергетичних і часових режимах.

Досліджено особливості автолегування епітаксійних шарів домішкою, джерелом якої слугувала імплантована заданою дозою іонів поверхня підкладки.

Methods of laser treatment of materials were suggested and approbated. Comparative analysis of laser liquid phase and solid phase doping methods effectiveness with the help of admixtures on the surface of the materials was carried out.

It is shown that the biggest effect for optimization of laser treatment of semiconductors is reached during multiaction of the radiation of two laser which work in different spectral, power and time regimes.

The peculiarities of autodoping of epitaxial layers by admixture were examined. The source of admixture was the surface of the underlayer where the set quantity of ions was implanted.

Вступ

Дослідження напівпровідників методами зворотного розсіювання, мікрорентгеноспектрального і мікроелектронографічного аналізів показали, що дія лазерного випромінювання на нелеговані напівпровідники у разі утворення рідкої фази матеріалу не призводить до порушення стехіометрії і монокристалічності зразків, і перекристалізовані шари повторюють структуру матеріалу до опромінення. У перекристалізованих шарах не виявлено виділення іншої фази, а також зміну параметрів решітки кристалічної структури напівпровідників. Значить, за умов високих швидкостей нагрівання і охолодження відбувається епітаксійний ріст матеріалу з рідкої фази на власній монокристалічній підкладці. При цьому кристалізація починається на межі розділу твердої і рідкої фаз і продовжується в напрямку поверхні. Однак екстремальні умови в зоні дії імпульсного лазерного випромінювання призводять до формування в легованих або власне дефектних напівпровідниках приповерхневого шару, властивості якого різко відрізняються від властивостей

вихідного матеріалу. За відповідних режимів опромінення можна досягнути інверсію типу провідності приповерхневого шару з утворенням електронно-діркових переходів. Зміна знака носіїв заряду в перекристалізованих шарах спричинена факторами, серед яких першочергове значення мають сегрегаційні ефекти, випаровування домішок через поверхню, генерація і подальше гартування високотемпературної концентрації термічних дефектів [1].

Епітаксійна кристалізація напівпровідникових шарів можлива також під час імпульсного лазерного опромінення складніших структур, які складаються з монокристалічної підкладки і аморфного або полікристалічного шару легуючої речовини або сплаву. Легування приповерхневих шарів напівпровідника і перехід до структури монокристала в цьому разі мають пороговий характер і відбуваються за таких режимів опромінення, коли в зонах дії світлового потоку плавиться нанесений шар легуючих елементів і утворюється рідка фаза напівпровідника в області контакту з лігатурою. При цьому шляхом зміни товщини півки легуючих елементів і енергетичних режимів опромінення можна в широких межах змінювати концентрацію носіїв заряду в легованих шарах і формувати структури з наперед заданими електрофізичними параметрами. Підвищення відтворюваності параметрів легованих шарів можна досягти опроміненням структур напівпровідник-домішка-напівпровідник. У цьому разі шар напівпровідника поглинає світлову енергію, що супроводжується його нагріванням до температури плавлення. У розплаві напівпровідника відбувається розчинення півки легуючих елементів навіть тоді, коли температура плавлення домішок перевищує температуру плавлення напівпровідника. У результаті відбувається рівномірний розподіл домішок в розплаві і утворення після перекристалізації розплаву на орієнтуючій пластині однорідно легованих шарів. При цьому товщина легованого шару задається товщиною напівпровідника, нанесеного на поверхню півки легуючих елементів.

На рис. 1 показані різні способи оброблення напівпровідників імпульсним лазерним випромінюванням з метою зміни структури і фізичних властивостей матеріалів, а також виготовлення напівпровідникових приладів.

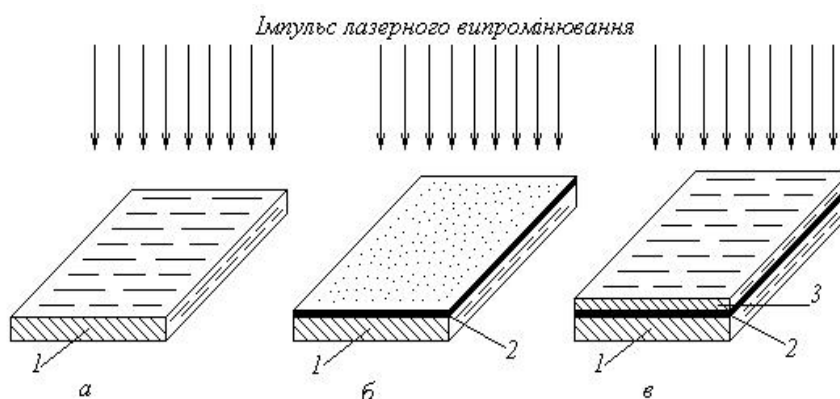


Рис. 1. Методи оброблення напівпровідників імпульсним лазерним випромінюванням:
 (а) – формування р-п переходів на основі власнодефектних або легованих напівпровідників (1);
 (б) – лазерне легування напівпровідників (1) домішками (2); (в) – лазерне легування напівпровідників опроміненням структур напівпровідник (1)-домішка (2)-напівпровідник (3)

Власнодефектні напівпровідники (рис. 1, а)

Лазерне випромінювання, поглинаючись приповерхневою ділянкою кристала, призводить до швидкого нагрівання опроміненої частини зразка і зумовлює інтенсивну генерацію точкових електрично активних дефектів структури. Можна припустити, що генерація електрично активних дефектів під час швидкого високотемпературного нагрівання відбувається переважно за рахунок іонізації нейтральних комплексів, які існували в матеріалі раніше, а також за рахунок появи нових пар типу вакансія-міжвузловий атом. Подальше охолодження зразків призводить до утворення приповерхневих шарів з інверсною провідністю за рахунок загартування високотемпературної концентрації власних дефектів (табл. 1).

Вплив лазерного випромінювання на електричні параметри телуриду ртуті

До опромінення			Доза опромінення, Дж/см ²	Після опромінення		
Тип провідності	Концентрація носіїв, см ⁻³			Тип провідності	Концентрація носіїв, см ⁻³	
	300 К	77 К	300 К		77 К	
n	$2,5 \cdot 10^{16}$	$9,0 \cdot 10^{15}$	20	p	$2,7 \cdot 10^{18}$	$1,3 \cdot 10^{18}$
n	$3,2 \cdot 10^{16}$	$1,1 \cdot 10^{16}$	30	p	$6,0 \cdot 10^{18}$	$1,8 \cdot 10^{18}$
n	$3,1 \cdot 10^{16}$	$1,2 \cdot 10^{16}$	50	p	$9,3 \cdot 10^{18}$	$2,7 \cdot 10^{18}$
p	$1,0 \cdot 10^{18}$	$3,6 \cdot 10^{17}$	20	p	$7,1 \cdot 10^{18}$	$6,3 \cdot 10^{18}$
p	$1,7 \cdot 10^{18}$	$4,5 \cdot 10^{17}$	30	p	$1,3 \cdot 10^{18}$	$9,7 \cdot 10^{18}$
p	$2,1 \cdot 10^{18}$	$8,0 \cdot 10^{17}$	50	p	$7,5 \cdot 10^{19}$	$6,1 \cdot 10^{19}$

Леговані напівпровідники (рис. 1, а)

Вплив лазерного випромінювання призводить до істотного перерозподілу домішок в легованих напівпровідниках, оскільки внаслідок перекристалізації відбувається переміщення домішок на периферію шару, який кристалізується, у зв'язку з реалізацією процесу, подібного до процесу зонної очистки. Крім того, у разі оброблення напівпровідників імпульсами мілісекундної тривалості спостерігається значна (20–30%) втрата легуючих елементів, що спричинено випаровуванням домішок через поверхню (рис. 2). Внаслідок перерозподілу домішок властивості перекристалізованих шарів значно відрізняються від властивостей матеріалів до опромінення. Найістотною зміною потрібно вважати інверсію типу провідності опромінених шарів. При цьому визначальний вплив на електричні властивості сформованих структур має ступінь легування матеріалу і значення коефіцієнта сегрегації домішок. Встановлено, що якісні р-n-переходи утворюються у разі оброблення слабо легованого матеріалу, якщо коефіцієнт сегрегації домішок не сильно відрізняється від одиниці. Якщо ж коефіцієнт сегрегації дуже малий, то для виготовлення р-n-переходів можна застосовувати і значно леговані кристали. Інший фактор, який впливає на електричні властивості перекристалізованих шарів, – це висока швидкість нагрівання і охолодження матеріалу в зоні дії випромінювання. Концентрація вільних носіїв заряду при цьому за рахунок загартування термічних дефектів може перевищити концентрацію носіїв заряду в матеріалі до опромінення більше ніж на два порядки (табл. 2) [1].

Напівпровідникові матеріали, на основі яких були сформовані р-n-переходи під дією імпульсного лазерного випромінювання, наведені в табл. 3.

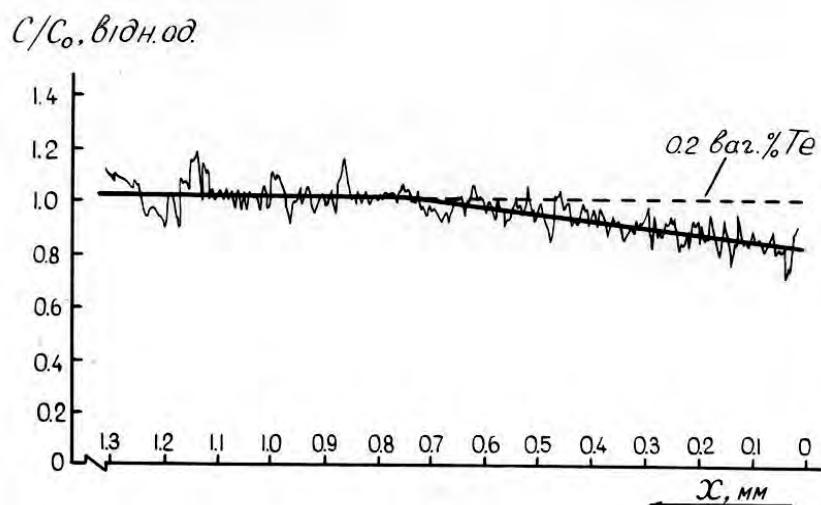


Рис. 2. Розподіл домішки телуру в перекристалізованому шарі і матриці антимоніду кадмію (товщина перекристалізованого шару 0,7 мм)

Вплив лазерного випромінювання на електричні параметри антимоніду кадмію

T, °K	Тип провідності	Питома провідність, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	Концентрація носіїв, см ⁻³	Рухливість, см ² /В·с	T, °K	Тип провідності	Питома провідність, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	Концентрація носіїв, см ⁻³	Рухливість, см ² /В·с
До опромінення					Після опромінення				
300	n	1,74	3,8·10 ¹⁶	339	300	p	31,5	2,0·10 ¹⁸	104
77	n	1,23·10 ⁻⁴	3,7·10 ¹¹	2460	77	p	25,0	1,2·10 ¹⁸	159

Таблиця 3

Типи провідності деяких напівпровідників в зоні дії лазерного випромінювання

Матеріал	Довжина хвилі лазерного випромінювання яке формує р-n перехід, мкм	Тип провідності	
		До опромінення	Після опромінення
Pb _{1-x} Sn _x Te	1,06; 0,694; 0,53	n	p
Pb _{1-y} Sn _y Se		p	n
Cd _z Hg _{1-z} Te		n	p
InSb		n	p
PbTe		n	p
PbSe		p	n
CdSb		n	p
Ge		p	n
CdTe	0,694; 0,53	n	p

Лазерне легування напівпровідників (рис. 1, б)

Для здійснення лазерного легування на поверхню монокристалів антимоніду кадмію залежно від типу провідності матеріалу вакуумним напиленням наносили тонку плівку акцепторних (Ag, Sn) або донорних (In, Te, Al) домішок. За відповідних режимів опромінення відбувається плавлення плівки легуючих елементів, а також утворення рідкої фази тонкого шару антимоніду кадмію в області контакту напівпровідника і нанесеної плівки лігатури. Внаслідок дифузійних процесів відбувається введення домішок в розплав і утворення після перекристалізації легуваних шарів. Порівняльний аналіз електрофізичних характеристик переходів р-n-переходів на антимоніді кадмію, отриманих вплавленням домішок і під час опромінення легуваних кристалів, показав, що сплавні діоди при зворотному зміщенні характеризуються значно більшими струмами втрат. Крім того, недоліком сплавних діодів є низький ступінь відтворюваності параметрів кожного діода. Перераховані недоліки зумовлені підвищеною густиною неоднорідностей і дефектів, які виникають внаслідок вплавлення в приповерхневу область кристалів легуючих елементів.

Легування напівпровідників опроміненням структур напівпровідник-домішка-напівпровідник (рис. 1, в)

Експериментально встановлено, що порогове значення світлового потоку, яке необхідне для утворення рідкої фази аморфних (полікристалічних) напівпровідникових шарів за тривалості імпульсу випромінювання порядку 10⁻³ с, становить 10–20 Дж/см². Поріг плавлення металеві плівки домішкових елементів значно перевищує це значення і становить 50–100 Дж/см². Тому опромінення структури напівпровідник-домішка-напівпровідник імпульсами з густиною енергії меншою, ніж 50 Дж/см² супроводжується плавленням тільки нанесеного шару напівпровідникового матеріалу. При цьому плівка домішкових елементів розчиняється в розплаві, і на орієнтуючій підкладці формується монокристалічний однорідно легований шар. Оскільки підкладкою слугує напівпровідникова пластина, приповерхнева область якої не порушена дією лазерного випромінювання, то в перехідному шарі відсутні дефекти кристалічної будови, а його товщину можна довести до 0,5 мкм.

Під час лазерного легування розчинність домішок значно перевищує граничне значення розчинності домішок в рівноважних умовах. Під час перекристалізації розплаву в екстремальних умовах нагрівання і охолодження швидкість поширення межі розділення рідкої і твердої фаз перевищує швидкість дифузії домішок, що спричиняє загартування в твердій фазі такої концентрації домішок, яка знаходилась в розплаві. Максимальну концентрацію розчиненої домішки в нерівноважних умовах C_S^* можна визначити за формулою $C_S^* = \frac{C_S^0}{K_0} \cdot K^*$, де C_S^0 – рівноважна межа розчинності домішок у твердій фазі; K_0 і K^* – рівноважний і ефективний коефіцієнти розподілу (сегрегації) домішки відповідно. Оскільки в умовах високих швидкостей кристалізації $K^* \rightarrow 1$, тоді $C_S^* = C_S^0/K_0$ [1].

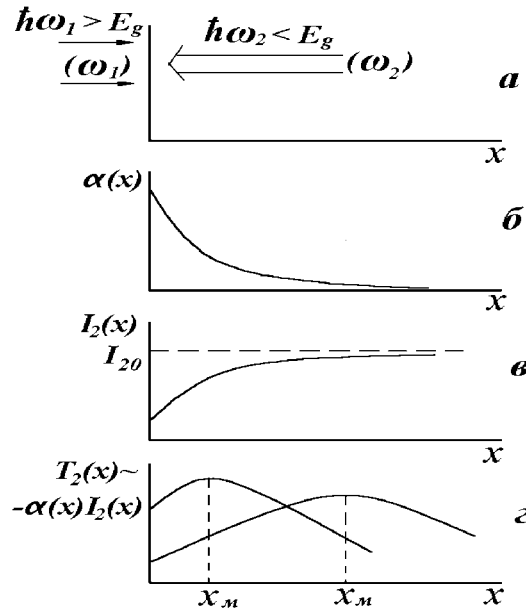


Рис. 3. Схема падіння світлових пучків (а), характерний вигляд профілів наведеного поглинання $\alpha(x)$ (б), інтенсивності випромінювання I_{20} (в), яке гріє, і температури (г) при зустрічній дії світлових потоків від двох лазерів з різними значеннями енергії квантів лазерного випромінювання $\hbar\omega_1$ і $\hbar\omega_2$

Двочастотне лазерне оброблення напівпровідників (рис. 3)

Дослідження, проведені на різних класах напівпровідників, показали, що ефективність лазерного термопроменевого оброблення обмежується умовою однофотонного поглинання, через яке повинна виконуватись нерівність $\hbar\omega > E_g$, де $\hbar\omega$ – енергія кванта лазерного випромінювання, E_g – ширина забороненої зони напівпровідника [2]. У зв'язку з цим оброблення широкозонних напівпровідників затруднене внаслідок прозорості матеріалів для випромінювання технологічних лазерів.

Найбільший ефект для цілей інтенсифікації і оптимізації процесів лазерного оброблення напівпровідникових матеріалів досягається при одночасній дії на кристал випромінювання від двох лазерів, які працюють в різних спектральних, енергетичних і часових режимах. При цьому за допомогою одного з випромінювань $\hbar\omega_1$ (як правило, малої потужності) ініціюється в кристалі сильне наведене поглинання для другого випромінювання $\hbar\omega_2$, яке є робочим, але безпосередньо поглинається слабо.

Один з варіантів одночасної дії на напівпровідники світлових потоків від двох лазерів полягає в фотозбудженні кристала випромінюванням $\hbar\omega_1 > E_g$ при додатковому його нагріванні випромінюванням $\hbar\omega_2 < E_g$, яке поширюється назустріч першому (рис. 3). Перевагою такого способу оброб-

лення є можливість керування структурою температурного поля в об'ємі напівпровідника. При певних режимах опромінення максимум температури досягається на деякій глибині від поверхні зразка, при цьому можливе окреме керування як положенням максимуму температури, так і його значенням.

Відомо, що телурид кадмію належить до речовин, які не металізуються в рідкій фазі, і плавиться по типу напівпровідник – напівпровідник. Ця властивість CdTe дозволила дослідити динаміку нагрівання і плавлення кристала за часовими залежностями інтенсивності випромінювання неодимового лазера, яке пройшло через зразок (рис. 4) [3]. При низьких густинах світлового потоку (~ 10 Дж/см²) випромінювання проходить через напівпровідник, слабо змінюючи інтенсивність. Підвищення густини світлового потоку до 12 Дж/см² супроводжується розігріванням зразка, яке проявляється в значному падінні інтенсивності випромінювання, яке пройшло через зразок, через 2 мс після початку дії лазерного імпульсу. При енергії 90 Дж/см² час нагрівання зменшується, а через 2,5 мс проходить плавлення напівпровідника.

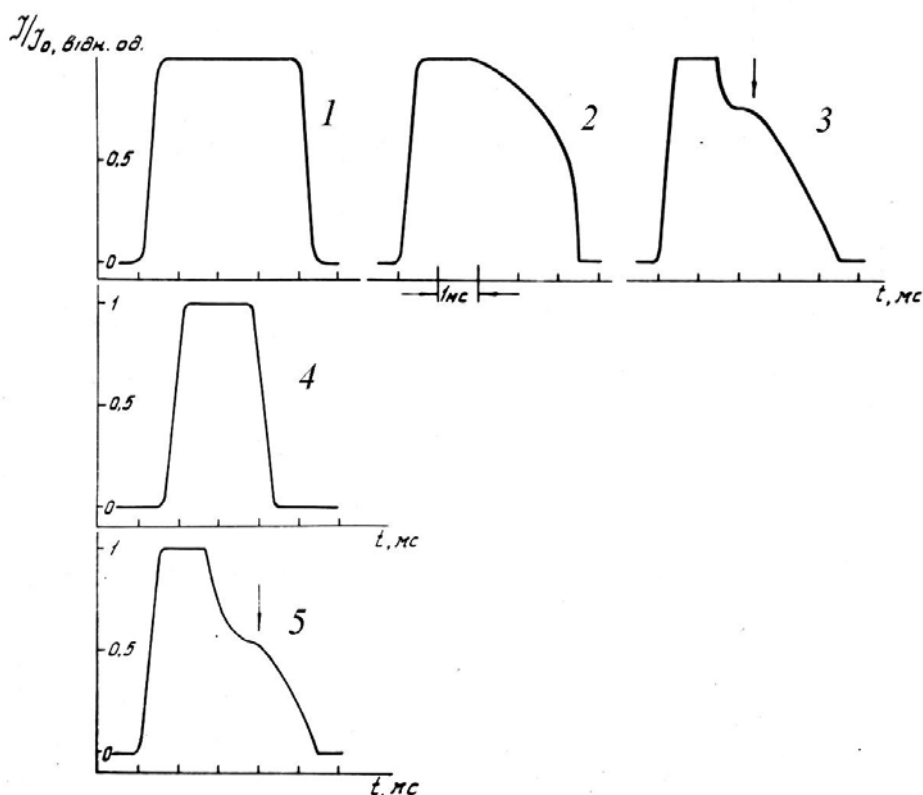


Рис. 4. Динаміка розігрівання CdTe імпульсним лазерним випромінюванням (1 – імпульс випромінювання неодимового лазера; 2 – часова залежність інтенсивності випромінювання неодимового лазера, яке пройшло через напівпровідникову пластину (густина енергії світлового потоку $E=12$ Дж/см²); 3 – те саме при $E=90$ Дж/см²; 4 – імпульс випромінювання рубінового лазера; 5 – часова залежність інтенсивності випромінювання неодимового лазера, яке пройшло через напівпровідникову пластину, при одночасній дії імпульсів (1) і (4); стрілками відзначено початок утворення рідкої фази напівпровідника

Поріг плавлення телуриду кадмію під дією випромінювання неодимового лазера ($h\omega_H$) який становить ~ 90 Дж/см², знижується до ~ 14 Дж/см² при додатковому фотозбудженні випромінюванням рубінового лазера ($h\omega_P$) з густиною світлового потоку 4 Дж/см². Динаміка розігрівання і плавлення телуриду кадмію при взаємній дії випромінювань $h\omega_H$ і $h\omega_P$ показана на рис. 4. Через ~ 1 мс після початку дії випромінювання $h\omega_P$ починається ефективне поглинання світла $h\omega_H$ нерівноважними носіями, які виникають за рахунок фотозбудження кристала, а через

2,5 мс утворюється рідка фаза напівпровідника. При цих самих режимах опромінення проходить плавлення фотозбудженої поверхні CdTe і у разі зустрічної дії випромінювань $h\omega_H$ і $h\omega_P$. Перевагою такого способу оброблення (крім вказаних вище) є відсутність слідів термічного травлення поверхні перекристалізованих шарів і зменшення механічних напружень на межі перекристалізованої області і матриці кристала. Крім того, за допомогою застосування масок, які поглинають (відбивають) одне з випромінювань, можна формувати матриці діодних елементів або відпалювати імплантовані шари по заданому рисунку.

Твердофазне легування напівпровідників в процесі епітаксії з використанням іонної імплантації

З метою одержання однорідно легованих епітаксійних шарів $Cd_xHg_{1-x}Te$ p -типу провідності проведено експерименти з контрольованого впровадження домішки V групи періодичної таблиці As, Sb або P під час ізотермічного парофазного нарощування методом випаровування-конденсації-дифузії (ВКД) [4]. Досліджували процес автолегування епітаксійних шарів $Cd_xHg_{1-x}Te$ домішкою, яка дифундує з твердої фази. Для цього використано бездомішкові, власнодефектні монокристали CdTe (111), CdTe (110), на поверхню яких з енергією $E = 100$ кеВ імплантувалась визначена кількість іонів As, Sb або P. На рис. 5 показано структуру підкладки, яку використовували для нарощування епітаксійних шарів $Cd_xHg_{1-x}Te$.

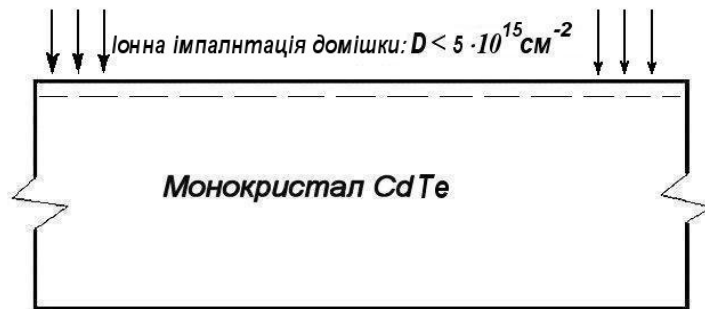


Рис. 5. Структура підкладки для ВКД нарощування одноріднолегованих акцепторною домішкою епітаксійних шарів $Cd_xHg_{1-x}Te$

Обмеження верхньої межі дози імплантованої домішки зумовлене значними радіаційними пошкодженнями поверхневих шарів CdTe в зонах імплантації. Встановлена чітка відповідність між дозою імплантованої домішки у підкладці CdTe і концентрацією носіїв заряду в епітаксійних шарах CdHgTe, отриманих на імплантованих підкладках методом ВКД [4].

Лазерне твердофазне легування напівпровідників

Суть лазерного твердофазного легування напівпровідників полягає в тому, що при дії лазерного випромінювання з довжиною хвилі, для якої напівпровідник є прозорим, поглинання енергії відбувається в основному в плівці матеріалу лігатури, нанесеної на поверхню зразків. Під час опромінення плівка домішкових елементів нагрівається і проходить твердофазна дифузія домішок у напівпровідник. Цей процес можна характеризувати як холодну дифузію або твердофазну дифузію домішок у напівпровідник при градієнті температур.

Виготовлення елементів напівпровідникових структур методом лазерної твердофазної дифузії домішок проводились на пластинах Si, InP і GaAs товщиною 0,3–0,5 мм, на поверхню яких методом вакуумного напилення наносили тонку (100-1000 Å) плівку легуючих елементів - Al, B_2O_3 для Si; Zn, Au-Au:Ge-Ni для InP, Au-Au:Ge для GaAs. Твердофазну дифузію домішок в напівпровідники проводили у вакуумній камері ($p=10^{-6}$ Тор) з використанням лазера на CO_2 потужністю 1 кВт з часом дії імпульсу лазерного випромінювання ~ 1 с. Електричні і фотоелектричні параметри діодів досліджували на меза-структурах площею 0,07 мм², отриманих методом хімічного травлення, і на планарних структурах, сформованих лазерною дифузією лігатури в напівпровідник через вікна в діелектричному покритті SiO_2 або Si_3N_4 [5].

Під час формування планарних діодів встановлено, що внаслідок опромінення багат шарових структур відбувається дифузія домішок в глибину пластини в зонах контакту півки лігатури і напівпровідника, а також повне випаровування домішок з поверхні діелектричного покриття. При цьому за одну операцію можна проводити формування активних і пасивних елементів напівпровідникових приладів, а також здійснювати суху очистку суміжних областей від домішок, які є присутніми на поверхні діелектрика [6].

Метод лазерного твердофазного легування напівпровідників є універсальним і дає змогу розв'язати такі задачі:

- формування легованих напівпровідникових шарів субмікронної товщини;
- виготовлення досконалих поверхневих шарів із заданими електрофізичними властивостями на основі напівпровідникових матеріалів, які під час нагрівання легко дисоціюють.

Висновки

Проведено порівняльний аналіз ефективності застосування методів оброблення напівпровідників з використанням імпульсного лазерного випромінювання та іонної імплантації для модифікування властивостей поверхневих шарів у зонах дії світлових та іонних потоків. Показано, що в технологічних застосуваннях (під час використання запропонованих методів оптимізації процесів лазерної дії на напівпровідники) режим вільної генерації дозволяє розширити діапазон практичного використання лазерів, зокрема, для формування р-п-переходів без додаткового нанесення в область дії світлового потоку легуючих домішок.

Унікальні технологічні можливості застосування випромінювання неперервних лазерів на CO_2 в мікроелектроніці полягають у формуванні досконалих легованих шарів і структур з розмірами в субмікронному діапазоні.

1. Готра З.Ю., Бобицький Я.В. *Лазерні методи обробки в мікроелектроніці*. – Львів, 1991.
2. Кияк С.Г., Бончик А.Ю., Гафійчук В.В., Похмурская А.В. *Действие на полупроводники импульсов лазерного излучения миллисекундного и секундного диапазонов*. // *Препринт №147*, Львов, 1988.
3. Кияк С.Г., Котлярчук Б.К., Загинея А.А. *Лазерное легирование и модификация свойств халькогенидов кадмия и ртути*. // *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, 1989, Т.25, № 11. – С. 1853–1857.
4. Vlasov A., Pysarevsky V., Storchun O., Shevchenko A., Bonchuk A., Pokhmurska H., Barcz A., Swiatek Z. *Controlled arsenic diffusion in epitaxial $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ layers in the evaporation-condensation-diffusion process*. // *Thin Solid Films*, 2002. – №403–404. – P.144–147.
5. Bonchuk O., Gotra Z., Kiyak S., Lopatynsky I., Pokhmurska A. *Laser methods of dopant implantation in monolith technology*. // *Proceedings 4th Int. Symp. on Microelectronic Technologies and Microsystems*, Zwickau, 2000. – P. 132–137.
6. Бончик О.Ю., Кияк С.Г., Могиляк І.А., Паливода І.П., Савицький Г.В., Тростинський І.П. *Формування надтонких легованих шарів у напівпровідниках під дією лазерного випромінювання* // *Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”*, 2002. – №455. – С. 15–20.