

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Львівська політехніка»

Інститут прикладних проблем механіки і математики
ім. Я. С. Підстригача Національної академії наук України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

УДК 544.032.65:621.315.59

Могиляк Іван Адріанович

**ЛАЗЕРНЕ МІКРО- НАНОСТРУКТУРУВАННЯ ТА ЛЕГУВАННЯ
ПРИПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ**

05.27.06 – Технологія, обладнання та виробництво електронної техніки

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Могиляк І. А.

Науковий керівник
доктор фіз.-мат. наук,
професор Попович Д. І.

Ідентичність всіх примірників дисертації

ЗАСВІДЧУЮ:

*Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 35.052.13, д.ф.-м.н., проф.*

Заячук Д. М.

Львів – 2021

АНОТАЦІЯ

Могиляк І.А. Лазерне мікро- наноструктурування та легування приповерхневих шарів напівпровідникових матеріалів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.27.06 «Технологія, обладнання та виробництво електронної техніки». – Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я. С. Підстригача, Львів, 2021 – Національний університет «Львівська політехніка», Львів, 2021.

Модифікація і легування поверхні напівпровідникових матеріалів при дії високоінтенсивного лазерного випромінювання є одним з перспективних напрямків в мікроелектроніці. Діапазон застосування лазерних методів обробки матеріалів є надзвичайно широким, від зміни структури і електрофізичних властивостей напівпровідників до створення високоінтегрованих мікросхем або отримання наноструктурованих поверхонь для фотовольтаїки.

Дисертаційна робота присвячена вивченню особливостей морфології поверхні і структури лазерноформованих мікро- наноструктур на основі Si та електронних властивостей лазерно-модифікованих напівпровідникових приповерхневих шарів InP, GaAs, InGaAs, InGaAsP за допомогою рубінового, неодимового і CO₂ лазера.

У першому розділі наведені результати аналізу теоретичних та експериментальних робіт стосовно взаємодії потужного лазерного випромінювання з напівпровідниковими матеріалами. Розглядаються процеси поглинання світлової енергії електронною підсистемою напівпровідника, процеси передачі енергії кристалічній ґратці і особливості формування температурних полів у напівпровідниках. Проаналізовані особливості зміни структури і властивостей напівпровідників під дією випромінювання лазерів, які працюють в різних часових, енергетичних і спектральних режимах.

Другий розділ присвячений опису технології лазерної обробки напівпровідникових матеріалів, а також методики дослідження структури, морфології приповерхневих шарів напівпровідникових матеріалів та електрофізичних властивостей сформованих структур. Наведена схема лабораторних технологічних установок імпульсного лазерного впливу на напівпровідники, змонтованих на базі вакуумного універсального поста ВУП-5 з використанням таких оптичних квантових генераторів: імпульсного рубінового лазера типу ГОР-300 ($\lambda=0,69$ мкм, $\tau_i=5$ мс, $E_{\max}=300$ Дж, $d=3$ см); імпульсного YAG:Nd³⁺ лазера типу ЛТИ-205-1 ($\lambda=1,06$ мкм), який працював у режимі модульованої добротності ($\tau_i=10-15$ нс, $E=0,1-0,4$ Дж/см²) чи вільної генерації ($\tau_i=1$ мс, $E_{\max}=30$ Дж/см²); неперервного лазера на СО₂ ($\lambda=10,6$ мкм, $W=1$ кВт, $d=3$ см). Описані методи керування параметрами лазерного випромінювання, способи лазерної променевої обробки матеріалів та експериментальні методики визначення концентраційних профілів розподілу легуючих домішок в опромінених матеріалах та вивчення їх структури і електрофізичних властивостей.

Третій розділ присвячений опису процесів утворення у напівпровідниках лазер-індукованих поверхневих періодичних структур. Запропоновані математичні моделі динаміки формування поверхні, коли флуктуації фронту проплавів виникають уздовж вибраного вектора хвилі. Результати комп'ютерного моделювання динаміки формування поверхні проплаву на основі цієї математичної моделі добре узгоджуються з експериментальними даними і вказують на фрактальний характер формування поверхні проплаву. Наведені експериментальні результати механізмів плавлення і кристалізації напівпровідників при дії лазерних імпульсів рубінового, неодимового і СО₂ лазерів при різних часових і енергетичних параметрах випромінювання. Встановлено, що незалежно від довжини хвилі лазерного випромінювання плавлення матеріалу на початковій стадії процесу носить локальний характер і відбувається в окремих дискретних областях пластини, в яких знаходяться максимуми температурного поля. Таким чином,

неоднорідні температурні поля, які формуються у напівпровідниках при дії імпульсів лазерного випромінювання при врахуванні термічних напружень та анізотропії теплофізичних параметрів кристалів, призводять до виникнення лунок проплаву, форма яких однозначно пов'язана з кристалографічною орієнтацією поверхні напівпровідника. Наприклад, на площині (100) формуються квадратні лунки проплавів, на площині (111) – трикутні.

В четвертому розділі розглядаються результати експериментальних досліджень процесів перерозподілу домішок при імпульсній лазерній дії. Запропонований метод формування субмікронних легованих шарів під дією неперервного випромінювання CO₂ лазера. Суть методу полягає в тому, що при дії лазерного випромінювання з довжиною хвилі, для якої напівпровідник є прозорим, поглинання світлової енергії проходить в основному в плівці матеріалу лігатури, нанесеній на поверхню зразків. При цьому плівка домішкових елементів розігрівається і реалізується процес «холодної» дифузії в напівпровідник або дифузії при градієнті температур. Наведені результати досліджень особливостей лазерного твердофазного легування Si. Показано, що характер концентраційного розподілу бору по глибині легованого шару кремнію обумовлений специфікою протікання процесів дифузії і випаровування домішки. Проаналізовані і обґрунтовані оптимальні умови лазерної дії з метою одержання досконалих субмікронних легованих шарів з відтворюваними параметрами.

Проаналізована ефективність застосування лазерної твердофазної дифузії для формування субмікронних легованих шарів. Розглянуті можливості використання методу лазерного твердофазного легування для формування елементів напівпровідникових структур. Проаналізовані електрофізичні властивості діодних структур, сформованих на основі кремнію. Такий метод легування дозволяє запобігти довготривалому високотемпературному нагріву напівпровідників, тому він може бути використаний для легування легкодисоціюючих матеріалів. Наведені результати експериментальних досліджень діодних структур, сформованих на

основі шарів InP, InGaAs, InGaAsP легованих домішкою Zn.

Ключові слова: напівпровідник, наноструктурування, електронно-діркова плазма, лазерне твердофазне легування.

ABSTRACT

Mohylyak I.A. Laser micro-nanostructuring and doping of near-surface layers of semiconductor materials. – Manuscript.

Ph.D. thesis in Technical Science by speciality 05.27.06 - Technology, equipment and production of electronic technique. - Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics, Lviv, 2021 - Lviv Polytechnic National University, Lviv, 2021.

Modification and surface doping of semiconductor materials under the action of high-intensity laser radiation is one of the promising areas in microelectronics. The range of applications of laser methods of material processing is extremely wide, from changing the structure and electrophysical properties of semiconductors to creating highly integrated microchips or obtaining nanostructured surfaces for photovoltaics.

The thesis studies the features of the morphology of the structure and structure of laser-formed micro-nanostructures based on Si and electronic properties of laser-modified semiconductor near-surface layers InP, GaAs, InGaAs, InGaAsP by means of ruby, neodymium and CO₂ laser.

Chapter 1 introduces the results of the analysis of theoretical and experimental works that carry out the interaction of high-power laser radiation with semiconductor materials. The processes of laser irradiation energy absorption by the electronic subsystem of the semiconductor, the processes of energy transfer to the crystal lattice and the peculiarities of the formation of temperature fields in semiconductors are considered. Peculiarities of changes in the structure and properties of semiconductors under the action of laser radiation operating in different time, energy and spectral modes are analyzed.

Chapter 2 describes the technology of laser processing of semiconductor materials, as well as methods for studying the structure, morphology of the near-surface layers of semiconductor materials and electrophysical properties of the formed structures. The scheme of laboratory technological installations of pulsed laser influence on semiconductors mounted on the basis of vacuum universal post

VUP-5 with use of such optical quantum generators is given: pulsed ruby laser of GOR-300 type ($\lambda=0.69 \mu\text{m}$, $\tau_i = 5 \text{ ms}$, $E_{\text{max}} = 300 \text{ J}$, $d = 3 \text{ cm}$); pulsed YAG: Nd³⁺ laser type LTI-205-1 ($\lambda = 1.06 \mu\text{m}$), which operated in the mode of modulated quality factor ($\tau_i = 10 - 15 \text{ ns}$, $E = 0.1 - 0.4 \text{ J/cm}^2$) or free generation ($\tau_i = 1 \text{ ms}$, $E_{\text{max}} = 30 \text{ J/cm}^2$); continuous CO₂ laser ($\lambda = 10.6 \mu\text{m}$, $W = 1 \text{ kW}$, $d = 3 \text{ cm}$). Methods for controlling the parameters of laser radiation, methods of laser beam treatment of materials and experimental methods for determining the concentration profiles of the distribution of doping impurities in irradiated materials and studying their structure and electrophysical properties are described.

Chapter 3 describes the processes of formation of laser-induced periodic surface structures in semiconductors. Mathematical models of the dynamics of surface formation are proposed, when the fluctuations of the melt front occur along the selected wave vector. The results of computer simulation of the dynamics of the formation of the melt surface on the basis of this mathematical model are in good agreement with the experimental data and indicate the fractal nature of the formation of the melt surface. The experimental results of the mechanisms of melting and crystallization of semiconductors under the action of laser pulses of ruby, neodymium and CO₂ lasers at different time and energy parameters of radiation are presented. It is established that regardless of the wavelength of laser radiation, the melting of the material at the initial stage of the process is local in nature and occurs in separate discrete regions of the plate, where the maxima of the temperature field are located. Thus, inhomogeneous temperature fields, which are formed in semiconductors under the action of laser pulses taking into account thermal stresses and anisotropy of thermophysical parameters of crystals, lead to melt holes, the shape of which is uniquely related to the crystallographic orientation of the semiconductor surface. For example, on the plane (100) square holes of melts are formed, on the plane (111) - triangular.

Chapter 4 the results of experimental researches of processes of redistribution of impurity at pulsed laser action are considered. A method of forming submicron doped layers under the action of continuous CO₂ laser radiation is proposed. The

essence of the method is that under the action of laser radiation with a wavelength for which the semiconductor is transparent, the absorption of light energy occurs mainly in the film of ligature material deposited on the surface of the samples. The film of impurity elements is heated and the process of "cold" diffusion into a semiconductor or diffusion at a temperature gradient is realized. The results of researches of features of laser solid-phase doping of Si are resulted. It is shown that the nature of the concentration distribution of boron along the depth of the doped silicon layer is due to the specifics of the processes of diffusion and evaporation of the impurity. The optimal conditions of laser action are analyzed and substantiated in order to obtain perfect submicron doped layers with reproducible parameters.

Possibilities of using the method of laser solid-phase doping for the formation of elements of microchips are considered. The electrophysical properties of diode structures formed on the basis of silicon are analyzed. This method of doping prevents long-term high-temperature heating of semiconductors, so it can be used for doping easily dissociating materials. The results of experimental studies of diode structures formed on the basis of InP, InGaAs, InGaAsP layers doped with Zn impurity are presented.

Key words: laser, semiconductors, nanostructuring, electron-hole plasma, solid-phase doping.

ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Кияк С.Г., Петрович І.В., Володін П.В., Могиляк І.А. Моделювання форми рель'єфу поверхні напівпровідників у зонах дії мілісекундних та секундних лазерних імпульсів. // Вісник Національного Університету «Львівська політехніка» (Електроніка). – 2001. – № 423. – С. 15-23.
2. Бончик О.Ю., Кияк С.Г., Готра З.Ю., Могиляк І.А., Тростинський І.П. Ефекти самоорганізації в процесах взаємодії лазерного випромінювання з напівпровідниками. // Вісник Національного Університету «Львівська політехніка» (Електроніка). – 2001. – № 430. – С. 101-105.
3. О.Ю. Бончик, С.Г. Кияк, І.А. Могиляк, І.П. Паливода, Г.В. Савицький, І.П. Тростинський. Формування надтонких легованих шарів у напівпровідниках під дією лазерного випромінювання. // Вісник Національного університету “Львівська політехніка” (Електроніка). – 2002. – № 455. – С. 15-20.
4. О.Ю. Бончик, А.П. Власов, З.Ю. Готра, С.Г. Кияк, І.А. Могиляк, Г.В. Савицький. Нерівноважні методи оброблення матеріалів з використанням імпульсного лазерного випромінювання та іонної імплантації. // Вісник Національного університету “Львівська політехніка” (Елементи теорії та прилади твердотілої електроніки). – 2006. – № 569. – С. 157-164.
5. О.Ю. Бончик, З.Ю. Готра, Б.К. Дацко, С.Г. Кияк, В.В. Мелешко, І.А. Могиляк. Нестійкості формування поверхні розділу фаз у зонах дії імпульсного лазерного випромінювання на напівпровідники. // Вісник Національного університету “Львівська політехніка” (Елементи теорії та прилади твердотілої електроніки). – 2006. – № 569. – С. 67-73.

6. P. Zieba, B. Datsko, V. Meleshko, I. Mohylyak, Z. Swiatek, L. Litynska-Dobrzynska. Interface Dynamics of Melt Instabilities on Semiconductor Surface. // Solid State Phenomena. – 2007. – Vol. 129. – P. 137-143.
7. O.Yu. Bonchyk, S.G. Kiyak, I.A. Mohylyak, D.I. Popovych. Peculiarities of Morphology Formation of Silicon Surface under the Action of Laser Pulses. // Physics and Chemistry of Solid State. – 2017. – Vol. 18. – № 3. – P. 309-312.
8. I.A. Mohylyak, O.Yu. Bonchyk, S.A. Korniy, S.G. Kiyak, D.I. Popovych. Laser Formation of Periodic Micro- and Nanostructures on the Surface of Monocrystalline Silicon. // Physics and Chemistry of Solid State. – 2020. – Vol. 21. – № 2. – P. 215-218.
9. Pavel Zieba, Bogdan Datsko, Vitaliy Meleshko, Ivan Mohylyak, Zbigniew Swiatek, Lidia Litynska-Dobrzynska. Interface Dynamics of Melt Instabilities on Semiconductor Surfaces. // E-MRS Fall Meeting: Book of Abstracts, September 4th - 8th, 2006. – Warsaw, Poland, 2006. – P. 187.
10. Bonchyk A. Yu., Savytskyy H.V., Fitsych O.I., Voitsekhovskyy A.V., Izhnin I.I., Mohylyak I.A. Comparison of background donor concentration in HgCdTe grown with different technologies. // XV International conference on physics and technology of thin films and nanosystems: Book of Abstracts, May 11-16, 2015. – Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2015. – P. 258.
11. І. Могиляк. Особливості формування морфології поверхні кремнієвих пластин при дії лазерних імпульсів. // Конференція молодих учених «Підстригачівські читання-2017» 23-25 травня, 2017. – Львів, Україна.
12. І. Могиляк. Nanostructuring of the Silicon Plates Surface under the Action of Laser Pulses. // Конференція молодих учених «Підстригачівські читання-2019» 27-29 травня, 2019. – Львів, Україна.

13. І. Могиляк. Наноструктурування поверхні монокристалічного кремнію лазерними імпульсами. // Конференція молодих учених «Підстригачівські читання-2020» 26-28 травня, 2020. – Львів, Україна.
14. I.A. Mohylyak. Formation of Periodic Micro- and Nanostructures on the Surface of Monocrystalline Silicon using laser. // XXII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids: Book of Abstracts, June 17-19, 2020. – Lviv, Ukraine, 2020. – P. 93.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	16
РОЗДІЛ 1 ФІЗИКО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ВЗАЄМОДІЇ ЛАЗЕРНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ З НАПІВПРОВІДНИКОВИМИ МАТЕРІАЛАМИ ТА ПРОЦЕСИ ЇХ МОДИФІКАЦІЇ.....	
1.1 Механізми поглинання лазерного випромінювання та нагрівання напівпровідників.....	23
1.2 Процеси формування температурних полів у напівпровідникових матеріалах при дії лазерного випромінювання.....	29
1.3 Механізми процесів імпульсного лазерного нагрівання і плавлення напівпровідникових матеріалів.....	38
1.4 Кристалізація напівпровідникових шарів під дією лазерного випромінювання.....	43
1.5 Лазерні методи формування нових структурних модифікацій та гетеропереходів при дії лазерного випромінювання	49
1.6 Процеси мікро- наноструктурування поверхні напівпровідникових матеріалів.....	53
Висновки до розділу 1.....	58

РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ

ДОСЛІДЖЕНЬ.....	59
2.1 Технологія лазерної обробки напівпровідникових матеріалів.....	60
2.2 Методика дослідження формування структури і морфології приповерхневих шарів.....	62
2.3 Методика дослідження структури та електрофізичних властивостей напівпровідникових матеріалів.....	64
Висновки до розділу 2.....	67

РОЗДІЛ 3 ФОРМУВАННЯ МОРФОЛОГІЇ ПОВЕРХНІ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ ПРИ ДІЇ ІМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ.....

3.1 Нестійкості формування поверхні розділу фаз у зонах дії імпульсного лазерного випромінювання на напівпровідникові матеріали.....	68
3.2 Характер впливу сил поверхневого натягу на морфологію поверхні та нестійкість плоского фронту кристалізації при лазерному плавленні і легуванні напівпровідникових матеріалів	77
3.3 Формування мікро- наноструктур на поверхні напівпровідникових матеріалів.....	87
Висновки до розділу 3.....	94

РОЗДІЛ 4 ПРОЦЕСИ ЛАЗЕРНОГО ЛЕГУВАННЯ ПРИПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ.....	95
4.1 Особливості формування домішкової структури в приповерхневих шарах напівпровідникових матеріалів.....	95
4.2 Характер та механізм процесів лазерного твердофазного легування напівпровідникових матеріалів.....	102
4.3 Створення бар'єрних структур шляхом лазерного твердофазного легування.....	108
Висновки до розділу 4.....	119
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ.....	121
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.....	123
ДОДАТОК А СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ.....	139

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ І СИМВОЛІВ

eВ	– електронвольт
ФПВ	– фаза підвищеного відбивання
КВ	– коефіцієнта відбивання
ЕДП	– електронно-діркова плазма
ЛППС	– лазер-індуковані періодичні поверхневі структури
АСМ	– атомний силовий мікроскоп
ОМ	– оптичний мікроскоп
ХСЛ	– хімічно стійкий лак
ВАХ	– вольт-амперна характеристика
КСП	– когерентні світлові пучки
ПЕХ	– поверхневі електромагнітні хвилі
КХ	– капілярні хвилі
ВІМС	– вторинна іонна мас-спектроскопія
КВ	– коефіцієнт відбивання
ІС	– інтегральна схема
УФ	– ультрафіолетовий
ІЧ	– інфрачервоний
E _g	– енергія ширини забороненої зони

ВСТУП

Актуальність теми.

Проблеми збільшення ступеня інтеграції елементів в інтегральних схемах і швидкодії електронних приладів вирішують шляхом переходу в область субмікронних розмірів, що обумовлює підвищені вимоги до якості та відтворюваності параметрів напівпровідникових структур і приладів в цілому. Перехід в субмікронну область вимагає застосування в технології нових нерівноважних методів обробки матеріалів і розвитку принципово інших малоопераційних технологічних процесів. Використання потужних лазерів для локального модифікування властивостей напівпровідникових матеріалів відкриває нові, адаптовані до промислових умов можливості обробки. Діапазон температурного контролю при вказаних режимах роботи лазерів є надзвичайно широким – від локального плавлення поверхні до ізотермічного нагрівання всього об'єму матеріалу.

При дії інтенсивного лазерного випромінювання на тверді тіла можуть формуватися на їх поверхні квазіперіодичні поверхневі структури різної форми та природи. Природа формування таких структур на поверхні напівпровідникових матеріалів може бути зумовлена, зокрема, виникненням періодично модульованого інтерференційного світлового поля в приповерхневому шарі. Однак, такі структури можуть формуватися також із-за реалізації у напівпровіднику флуктуацій носіїв заряду та виникненням, відповідно, додаткового поглинання випромінювання аж до локального плавлення поверхні. Формування таких структур є цікавим як з фізичної точки зору, так і практичного використання для створення структур функціональної мікро- наноелектроніки.

З іншого боку, порівняльний аналіз показав, що ефективним способом модифікації матеріалів для використання в промисловій технології є метод лазерного легування, який базується, зокрема, на твердофазній дифузії домішок з поверхневого джерела у напівпровідник. Особливо ефективним при цьому є лазерне твердофазне легування, яке відбувається при дії лазерного

випромінювання з довжиною хвилі, для якої напівпровідник є прозорим і поглинання енергії відбувається в основному в плівці матеріалу лігатури, нанесеної на поверхню зразків.

Метод лазерного твердофазного легування напівпровідників дозволяє вирішити наступні важливі завдання:

- формування легованих напівпровідникових шарів субмікронної товщини;
- виготовлення досконалих поверхневих шарів із заданими електрофізичними властивостями на основі напівпровідникових матеріалів, які при нагріванні легко дисоціюють;
- формування активних і пасивних елементів напівпровідникових приладів за одну операцію.

Такий спосіб створення у напівпровідниках субмікронних легованих шарів і поверхневих структур може бути ефективно застосований для побудови функціональних приладів мікро- наноелектроніки нового покоління.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

В даній дисертаційній роботі узагальнені і систематизовані результати досліджень, проведені автором в лабораторії відділу фізико-математичного моделювання низьковимірних систем Інституту прикладних проблем механіки і математики імені Я. С. Підстригача НАН України у рамках держбюджетних науково-дослідних тем: «Математичне моделювання та експериментальні дослідження процесів модифікації структури і властивостей твердих тіл та формування функціональних шарів і покриттів під дією лазерних та іонних потоків» (2000-2004 рр., № держреєстрації 0100U000594), «Теоретико-експериментальні дослідження процесів формування та зміни фізико-механічного стану в об'ємних і плівкових твердотільних матеріалах під дією високоінтенсивного імпульсного нагріву та іонної імплантації» (2005-2008 рр., № держреєстрації 0105U000235), «Математичне моделювання та теоретико-експериментальні дослідження процесів формування низькорозмірних функціональних структур з використанням методів лазерної та іонно-

променевої обробки» (2009-2011 рр., № держреєстрації 0109U000116), «Теоретико-експериментальні дослідження особливостей формування тонкоплівкових та нанопорошкових функціональних матеріалів під дією інтенсивних іонних та лазерних потоків» (2012-2014 рр., № держреєстрації 0111U008860), «Математичне моделювання та експериментальні дослідження процесів формування низькорозмірних твердотільних функціональних матеріалів з допомогою інтенсивних лазерних та іонних потоків» (2015-2017 рр., № держреєстрації 0115U003057), «Теоретико-експериментальні дослідження процесів формування структури і властивостей складних низьковимірних твердотільних функціональних матеріалів з використанням методів лазерної та іонно-променевої обробок» (2018-2020 рр., № держреєстрації 0117U007435).

Мета і задачі дослідження. Метою даної дисертаційної роботи є встановлення фізико-технологічних закономірностей процесів плавлення, формування морфології поверхні та легування напівпровідникових матеріалів при дії імпульсних лазерних потоків для цілей мікро- наноелектроніки.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися **наступні завдання:**

- розробка лазерних методів модифікації поверхні напівпровідникових матеріалів з метою зміни їх структури, морфології поверхні і фізичних властивостей;
- вивчення процесів лазерної нерівноважної кристалізації та формування поверхневих мікро- наноструктур;
- розробка лазерних методів твердофазної дифузії домішок та формування легованих шарів субмікронної товщини;
- вивчення структури та електрофізичних властивостей сформованих шарів;
- створення напівпровідникових структур придатних для використання у мікро- наноелектроніці.

Об'єкт дослідження: процеси формування морфології поверхні та електронних властивостей лазерноформованих мікро- наноструктур на основі Si, InP, GaAs, InGaAs, InGaAsP.

Предмет дослідження: особливості морфології поверхні, структури та електронних характеристик лазерно-модифікованих напівпровідникових приповерхневих шарів.

Наукова новизна одержаних результатів.

Отримано такі нові наукові результати:

1. Встановлені фізико-технологічні закономірності формування мікро- наноструктур на поверхні монокристалічного кремнію при дії лазерного випромінювання мілісекундного і секундного діапазонів. Виявлено, що має місце формування цілого класу квазіперіодичних структур, зокрема, у вигляді прямих паралельних ліній, концентричних кіл, мікропірамід з квадратною і трикутною основами, мікрократерів, мікрориступів тощо.

2. Виявлені закономірності нерівноважної твердофазної дифузії домішок під дією лазерних імпульсів мілісекундного і секундного діапазонів. Встановлено, що при густинах потужності лазера поблизу порогу плавлення реалізуються нестійкості в електронно-дірковій плазмі, які призводять до нерівномірного поглинання випромінювання та, відповідно, до локального анізотропного плавлення поверхні.

3. Встановлено, що при селективному нагріванні структур типу прозорий напівпровідник – непрозора тонка плівка легуючого елементу секундними імпульсами CO₂ лазера можлива реалізація процесу «холодної» твердофазної дифузії домішок. Обґрунтовані закономірності лазерної твердофазної дифузії домішок на субмікронні глибини, що може бути ефективно використано для формування мікро- оптоелектронних напівпровідникових структур.

4. Експериментально одержані методами лазерної твердофазної дифузії леговані шари в Si і сполуках InP, GaAs. При цьому, максимальна

концентрація носіїв заряду в легованих шарах InP:Zn складала $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, а в шарах Si:B – 10^{20} см^{-3} , що перевищує граничну рівноважну концентрацію носіїв заряду в згаданих матеріалах при легуванні традиційним методом дифузії.

5. Методами лазерного твердофазного легування сформовані діодні структури з покращеними характеристиками. Зокрема, при нульовому зміщенні опір p-n переходів на GaAs:Zn складає 10^{10} Ом , а струм не перевищує 1-3 нА при зворотньому зміщенні 8 В. При зворотньому зміщенні 10 В темнові струми не перевищують 10 нА, а пробивна напруга становить 100 В і 40 В, відповідно, для діодів на Si і InP. Сформовані на основі Si і InP діоди за своїми характеристиками не поступаються відповідним параметрам діодів, сформованих методами термодифузії та іонної імплантації.

6. Встановлено, що вольт-амперні характеристики контактів до шарів GaAs і InP, сформованих методом лазерної твердофазної дифузії групи контактних елементів трансформуються в пряму лінію після лазерної дії. При цьому характерні значення опору омичних контактів складають $5 \cdot 10^{-7} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ і $5 \cdot 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, відповідно, для GaAs і InP.

Практичне значення одержаних результатів.

Розроблені технологічні засади лазерного твердофазного легування напівпровідників, що дозволяє одержувати досконалі субмікронні леговані шари з відтворюваними параметрами, виготовляти омичні контакти, гомо- і гетеропереходи, а також формувати активні елементи напівпровідникових структур. Сформовані мікро- наноструктури на поверхні монокристалічного кремнію можуть бути ефективно використані у фотовольтаїці та мікронаноелектроніці.

Особистий внесок здобувача.

Постановка завдань дисертаційної роботи, аналіз та узагальнення отриманих результатів досліджень, формулювання висновків та положень, що складають суть дисертації, сформульовані дисертантом спільно з науковим керівником доктором фіз.-мат. наук, професором Поповичем Д. І.

У роботах [80, 81] дисертант проаналізував і експериментально дослідив особливості формування морфології поверхні кремнієвих пластин в зонах дії секундних і мілісекундних лазерних імпульсів. У роботі [82] дисертант експериментально дослідив можливість твердофазного легування напівпровідників під дією потужного лазерного випромінювання, а також вивчив основні електрофізичні параметри р-п переходів і омичних контактів в Si, InP, GaAs, InGaAs, InGaAsP, сформованих методом лазерної дифузії домішки з півки лігатури. В роботі [83] дисертант проаналізував методи лазерної обробки напівпровідникових матеріалів та встановив закономірності процесів інтенсифікації і оптимізації лазерної дії. У роботах [84, 85] дисертант провів теоретико-експериментальне обґрунтування характеру нестійкого плавлення напівпровідникових матеріалів. У роботах [86, 87] дисертант експериментально одержав і дослідив поверхневі періодичні структури на поверхні Si в мікро-нанометровому діапазоні.

Дисертант приймав безпосередню участь в обговоренні, аналізі та інтерпретації теоретико-експериментальних результатів, а також у написанні відповідних розділів і частин наукових статей, матеріалів та тез доповідей міжнародних конференцій.

Основні результати роботи доповідались особисто автором на наукових конференціях та семінарах.

Апробація результатів дисертації.

Основні положення та результати дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на наукових конференціях і семінарах. Зокрема, Науково-технічні конференції професорсько-викладацького складу Національного університету «Львівська політехніка» (Львів, Україна, 2001, 2002, 2006), Міжнародна наукова конференція «E-MRS 2006 Fall Meeting» (Варшава, Польща, 2006), Міжнародна наукова конференція «International Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems ICPTTFN-XV» (Івано-Франківськ, Україна, 2015), Конференція молодих вчених «Підстригачівські читання» (Львів, Україна, 2017, 2019, 2020), Міжнародна наукова конференція

«XXII International Seminar on Physics and Chemistry of Solid (eISPCS-20)» (Львів, Україна, 2020), наукові семінари відділу фізико-математичного моделювання низьковимірних систем Інституту прикладних проблем механіки і математики ім. Я. С. Підстригача НАН України.

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи викладені у 14 наукових публікаціях, серед яких 8 наукових статей, опублікованих у профільних наукових журналах, 3 з яких опубліковані у виданнях, що індексуються міжнародними наукометричними базами SCOPUS / Web of Science, 6 матеріалів і тез наукових конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних літературних джерел. Рукопис роботи викладений на 142 сторінках друкованого тексту, містить 45 рисунків, і 146 бібліографічних джерел.

РОЗДІЛ 1

ФІЗИКО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ВЗАЄМОДІЇ ЛАЗЕРНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ З НАПІВПРОВІДНИКОВИМИ МАТЕРІАЛАМИ ТА ПРОЦЕСИ ЇХ МОДИФІКАЦІЇ

1.1 Механізми поглинання лазерного випромінювання та нагрівання напівпровідників

Фізичні явища, які виникають у напівпровідникових матеріалах під дією лазерного випромінювання, досліджувались в численних наукових працях [1-27].

Домінуючим фізичним механізмом, який визначає характер зміни властивостей напівпровідників при їх взаємодії з потужними світловими потоками, є нагрівання матеріалів в процесі поглинання енергії лазерного випромінювання. Саме з тепловими явищами (нагріванням, плавленням і кристалізацією при охолодженні) пов'язані основні процеси, які відбуваються під час імпульсного лазерного опромінення напівпровідників [28-40]. Основу теплової моделі складає той факт, що за час порядку $10^{-14} - 10^{-13}$ с енергія поглинутих квантів лазерного випромінювання передається системі вільних і фотоіндукованих нерівноважних носіїв заряду в зоні дії світлового потоку. Механізм поглинання може бути або міжзонним (в цьому випадку індукується нерівноважна концентрація електронно-діркових пар), або відбуватися в зоні провідності напівпровідника (поглинання вільними і фотоіндукованими носіями заряду). За час порядку 10^{-12} с за рахунок електрон-фононої взаємодії температура електронної підсистеми вирівнюється з температурою кристалічної ґратки. Термалізація нерівноважних носіїв заряду відбувається за час порядку 10^{-9} с. Таким чином, за час порядку наносекунди енергія поглинутих фотонів передається кристалічній ґратці, що призводить до нагрівання напівпровідника.

При високих рівнях збудження, характерних для наносекундних лазерних імпульсів, діють в основному чотири механізми релаксації гарячих носіїв заряду: електрон-електронна взаємодія, генерація плазмонів, генерація нових електронно-діркових пар при ударній іонізації за рахунок енергії гарячих носіїв заряду і емісія фононів (рис. 1.1) [41, 42].

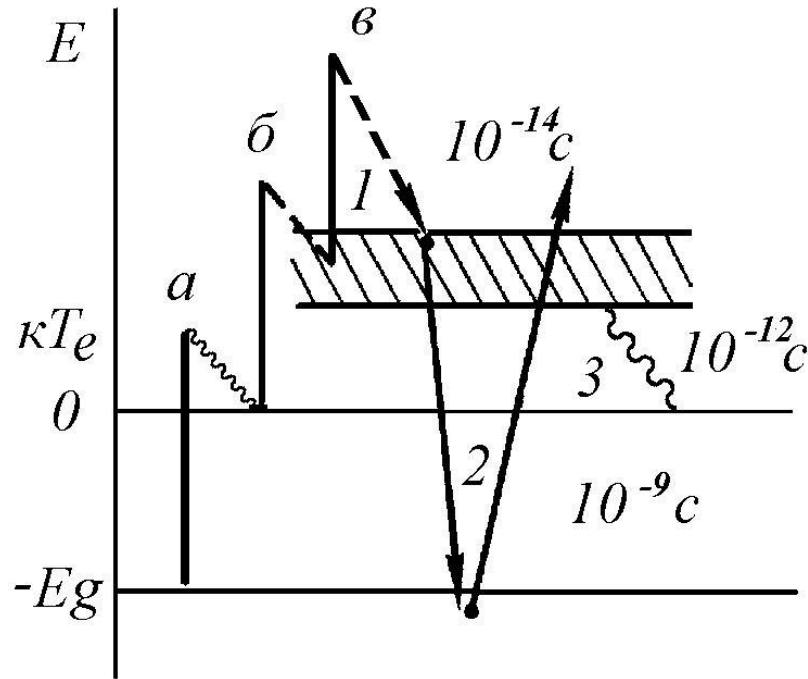


Рис. 1.1. Схема передачі енергії фотонів кристалічній ґратці [41].

а – поглинання зона-зона; б, в – поглинання вільними носіями заряду.
1 – електрон-електронне розсіювання, 2 – Оже процеси, 3 – електрон-фононне розсіювання

Всі перераховані процеси термалізації, крім емісії фононів, не пов'язані з передачею енергії кристалічній ґратці. Згідно з результатами розрахунків [43], швидкості розсіяння енергії за рахунок двох перших із вищевказаних механізмів релаксації складають $10^{14} - 10^{13}$ еВ/с при рівнях збудження порядку 10^{19} см $^{-3}$. Для четвертого механізму релаксації енергії швидкість релаксації не залежить від густини електронно-діркової плазми (ЕДП) і складає порядок 10^{11} еВ/с (рис. 1.2). Таким чином, за час порядку $10^{-13} - 10^{-14}$ с електронно-діркова плазма досягає деякого рівноважного стану, а потім починаються процеси передачі енергії із електронної підсистеми кристалічній

гратці. Ця трансформація енергії здійснюється в основному завдяки механізму електронно-фононної взаємодії і через безвипромінювальну рекомбінацію електронно-діркових пар. Розрахунки показують, що завдяки Оже-рекомбінації і взаємодії носіїв заряду з граткою при імпульсах тривалістю 10–100 нс електронна підсистема суттєво не відхиляється від теплової рівноваги з атомною [42].

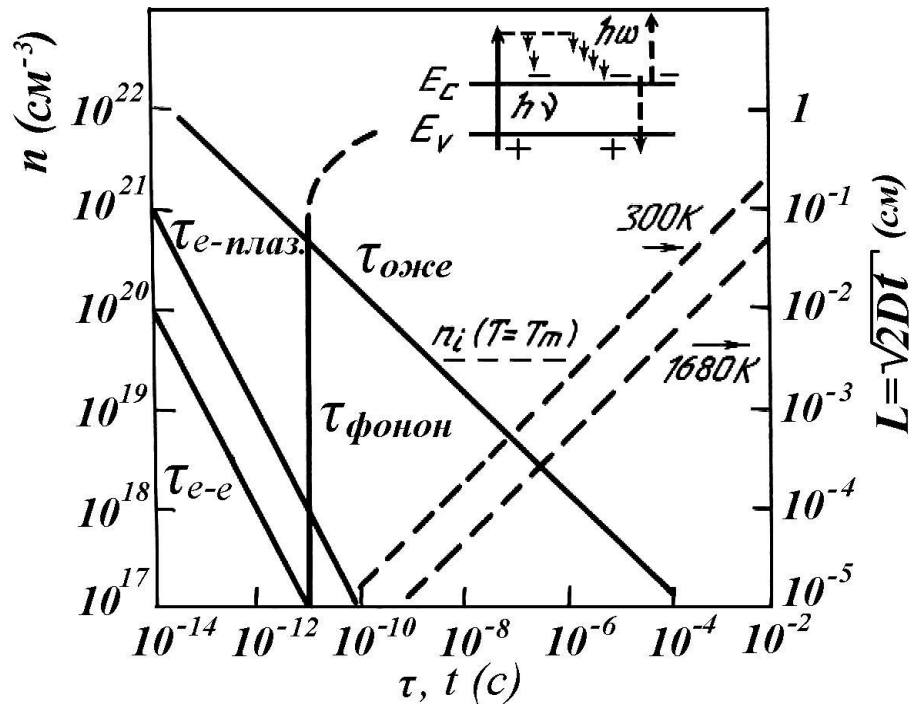


Рис. 1.2. Часи розсіювання та рекомбінації електронів в кремнії в залежності від їх концентрації [42]. Пунктиром позначені глибини розповсюдження тепла в глибину пластини для двох температур. Для імпульсів тривалістю 10–100 нс Оже рекомбінація протидіє суттєвому відхиленню температури електронної підсистеми від температури кристалічної гратки

Справедливість теплової моделі підтверджена численними експериментальними і теоретичними дослідженнями [28-40]. При цьому найпереконливіші дані були отримані при дослідженні динаміки генерування електронно-діркової плазми і плавлення напівпровідників під дією пікосекундних і фемтосекундних лазерних імпульсів [44-48]. Експерименти проводились методом зондування поверхні напівпровідника короткими

світловими імпульсами з різними довжинами хвиль і з різними тривалостями затримки зонduючих імпульсів відносно основного лазерного імпульсу. Перші експерименти по дослідженні фази підвищеного відбивання (ФПВ) поверхні напівпровідника в зоні дії лазерного випромінювання були проведені на монокристалічному кремнії [45]. Дія лазерного випромінювання на поверхню напівпровідника і її зондування здійснювались імпульсами пікосекундної тривалості. В експериментах досліджувались залежності коефіцієнта відбивання (КВ) R від густини енергії основного лазерного імпульсу E при різних часах затримки зонduючого імпульсу t . Використовуючи отримані експериментальні результати відтворювалась залежність $R(t)$ для фіксованих значень густини енергії E . Особливістю залежності $R(t)$ для затримки $t=100$ пс є надзвичайно різке наростання КВ, максимальне значення якого ($R_m=0,78$) відповідає відбиванню розплавленого кремнію для довжини хвилі (1,06 мкм) зонduючого випромінювання (рис.1.3) [44].

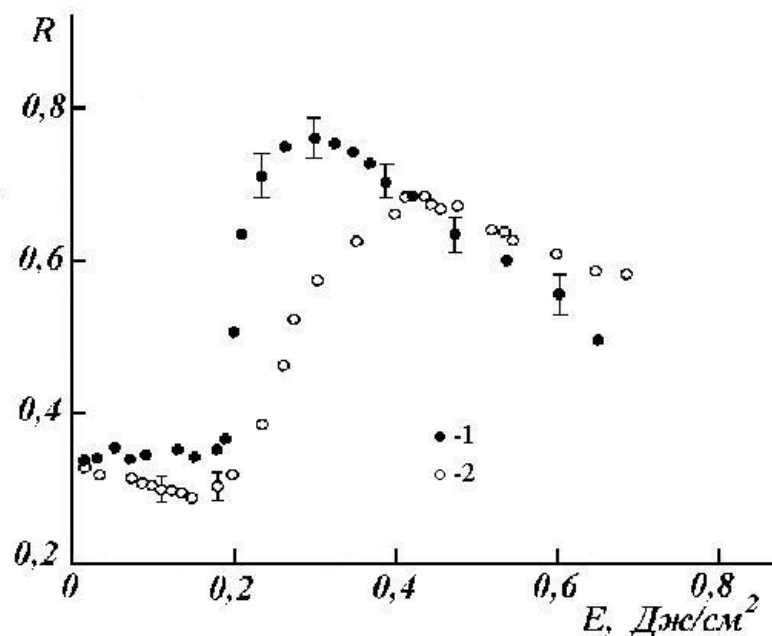


Рис. 1.3. Залежність коефіцієнта відбивання зонduючого лазерного випромінювання ($\lambda=1,06$ мкм) від густини енергії основного випромінювання ($\lambda=0,53$ мкм). Часи затримки: 1 – 0; 2 – 100 пс. Тривалість імпульсів 20пс [44]

Деякий спад величини КВ при густинах енергії лазерного імпульсу більших ніж $0,3 \text{ Дж/см}^2$ пояснюється підвищенням температури розплавленого шару, зумовленим поглинанням енергії лазерного випромінювання рідкою фазою напівпровідника. З даних рис.1.3 також випливає, що в енергетичному інтервалі, в якому при $t=100 \text{ пс}$ відбувається різке наростання КВ, інтегральне в часі відбивання зондуєчого лазерного імпульсу при нульовій затримці практично не відрізняється від значення, отриманого при відбиванні від кристалічного матеріалу, що є можливим тільки у випадку, коли ФПВ виникає наприкінці дії лазерного імпульсу.

Стрибкоподібний характер зміни оптичних властивостей S_i при досягненні порогу плавлення напівпровідника E_m є і в залежностях $R(t)$ (рис.1.4). Якщо $E < E_m$, то КВ практично не змінюється із зміною часу затримки зондуєчого імпульсу (крива 1, рис.1.4). Тільки поблизу нульової затримки з'являється провал КВ, який є зумовлений вкладом в діелектричну проникність напівпровідника високої густини нерівноважних фотоіндукованих носіїв заряду. Якщо ж $E > E_m$, то динаміка розігріву напівпровідника має суттєво інший характер (крива 2, рис.1.4). На спаді інтенсивності основного лазерного імпульсу КВ різко зростає від значення, характерного для монокристалічного кремнію до значення R_m , яке відповідає значенню коефіцієнта відбивання від розплавленого кремнію. Це значення КВ зберігається деякий час, а потім його величина починає повільно спадати. Характерний час спаду КВ при густинах енергії світлового потоку, які приблизно дорівнюють пороговому значенню, виявляється порядку 1 нс . Крім того, встановлено, що за час дії лазерного імпульсу тривалістю 20 пс , густина фотоіндукованої електронно-діркової плазми зменшується від початкового значення $2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ до значень $< 10^{21} \text{ см}^{-3}$ перед початком плавлення напівпровідника [45-47].

При взаємодії фемптосекундних лазерних імпульсів ($t=90 \text{ фс}$) з кремнієм процес плавлення починається після закінчення дії лазерного

випромінювання, а густина електронно-діркової плазми також не перевищує значення 10^{21} см^{-3} [48].

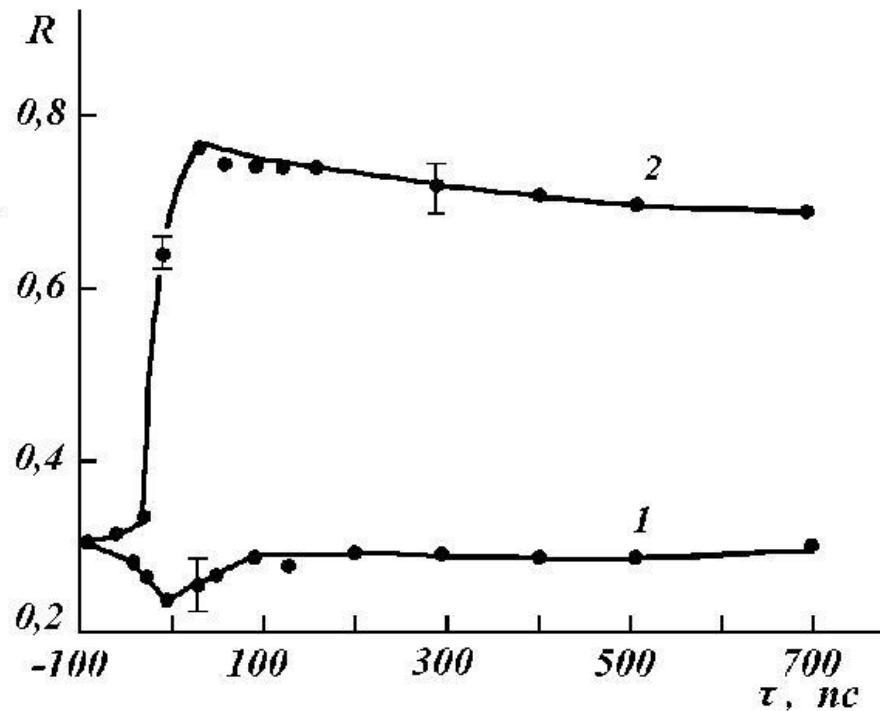


Рис. 1.4. Залежність коефіцієнта відбивання зонduючого лазерного випромінювання від часу затримки відносно основного лазерного імпульсу з густиною енергії: 1 – 0,1 Дж/см² ; 2 – 0,3 Дж/см²

Розглянемо роль атермічних факторів в процесах лазерного відпалу напівпровідників. Серед можливих механізмів відпалу найбільше уваги було приділено моделі плазмового відпалу, запропонованої авторами [49], згідно з якою при дії потужних лазерних імпульсів на напівпровідники відбувається нагрів фотоіндукованої електронно-діркової плазми, в той час коли кристалічна ґратка напівпровідників залишається холодною. При цьому за рахунок розриву великої кількості (порядку 10^{22} см^{-3}) валентних зв'язків аморфізований шар втрачає стійкість і відновлює монокристалічну структуру. Крім того, перескоки атомів полегшуються за рахунок зниження потенціальних бар'єрів локальними електричними полями. Кристалізація при цьому відбувається як фазовий перехід 2 роду і відбувається без плавлення. На користь плазмової моделі лазерного відпалу напівпровідників висувався

цілий ряд доказів [50], однак для багатьох випадків плазмова модель при поясненні експериментальних результатів нашоується на суттєві труднощі. По-перше, під дією наносекундних лазерних імпульсів зареєстровано максимальний рівень іонізації $< 10^{20} \text{ см}^{-3}$. По-друге, згідно з плазмовою моделлю необхідно висунути припущення про слабу електронно-фононну взаємодію, щоб пояснити можливість існування протягом тривалого часу нерівноважної електронно-діркової плазми, хоча згідно з результатами досліджень [19, 51-53], ніякими відомими механізмами пояснити сповільнення передачі енергії плазми кристалічній ґратці напівпровідника до 100 нс неможливо. Тому для більшості випадків процеси лазерного відпалу добре узгоджуються з тепловою моделлю і використання плазмового механізму лазерного відпалу напівпровідників є невиправданим.

1.2 Процеси формування температурних полів у напівпровідникових матеріалах при дії лазерного випромінювання

Незалежно від умов та режимів лазерної обробки матеріалів, а також незалежно від оптичних і теплофізичних властивостей самих матеріалів результат дії потужного світлового потоку на напівпровідники узгоджується з одним із модельних наближень: з адіабатичною моделлю, моделлю теплового потоку або з моделлю теплового балансу.

Адіабатичний режим реалізується при дуже коротких 10^{-12} - 10^{-8} с імпульсах випромінювання. При цьому поглинута променева енергія миттєво виділяється в поверхневому шарі матеріалу. Зміна кристалічної структури і фізичних властивостей напівпровідників в цьому режимі відбувається в умовах плавлення поверхневого шару матеріалу та наступної перекристалізації розплаву в зонах дії світлового потоку.

Характерні значення глибини розплавленого шару в напівпровідниках після опромінення поверхні лазерними імпульсами тривалістю в наносекундному діапазоні складають величини порядку ~ 1 мкм.

Втрати тепла за рахунок конвективного та випромінювального теплообмінів практично відсутні.

Швидкості нагрівання і охолодження матеріалів в цьому режимі - 10^{10} град/с, градієнти температур - 10^7 град/см, швидкості росту матеріалу з рідкої фази 1-15 м/с.

Режим теплового потоку реалізується при використанні твердотільних лазерів, які працюють в режимі вільної генерації. Температурні поля в зонах дії мілісекундних лазерних імпульсів визначаються процесами дифузії. Виникають градієнти температур по товщині опроміненого шару. Втрати тепла за рахунок конвективного та випромінювального теплообмінів суттєво впливають на профілі розподілу температури по глибині зразків.

Експериментально і теоретично встановлено, що при дії мілісекундних лазерних імпульсів відбувається формування в напівпровідниках квазіперіодичних температурних полів, зумовлених нестійкістю розподілу однорідно генерованої електронно-діркової плазми. Механізм такої нестійкості зумовлений підкачкою в область флуктуаційного підвищення температури додаткової концентрації носіїв заряду, що, в свою чергу, призводить до збільшення поглинання світлового потоку і збільшення розігріву ґратки. Іншими словами, при дії на напівпровідники лазерного випромінювання в режимі теплового потоку існує додатній зворотній зв'язок між температурою кристалічної ґратки і концентрацією носіїв заряду, який зумовлює не тільки підсилення початкових флуктуацій температури, але й призводить до формування в напівпровідниках квазіперіодичних температурних полів великої амплітуди.

Режим теплового балансу реалізується при використанні лазерів неперервної дії, або імпульсів випромінювання, тривалість яких перевищує 10^{-2} с.

В цьому режимі обробки всі механізми теплообміну (радіаційний, дифузійний, конвективний) впливають на температуру зразка.

В режимі теплового балансу чітко виражені дві фази: на початковій (нерівноважній) стадії процесу поглинута потужність світлового потоку є більшою, ніж втрати на всі види теплообміну. Тому температура зразка неперервно підвищується із збільшенням тривалості лазерної дії.

Радіаційні втрати - визначальний механізм відводу тепла в режимі теплового балансу - зростають пропорційно T^4 . Тому після досягнення певної температури встановлюється рівновага між потужностями, що підводиться і витрачається. Тепловий баланс переходить у рівноважну фазу, яка характеризується незмінною в часі температурою зразка, тобто в ізотермічний режим.

Особливості формування температурних полів в напівпровідниках в зонах дії імпульсного лазерного випромінювання визначаються рядом факторів, головними серед яких є: енергія лазерного випромінювання, тривалість дії лазерного імпульсу, оптичні властивості матеріалів (коефіцієнти відбивання і поглинання), теплофізичні характеристики матеріалу.

Розглянемо закономірності формування температурних полів в напівпровідниках в залежності від співвідношення між характеристичною довжиною l і ефективною глибиною проникнення світлового потоку в напівпровідник :

$$l = (2D\tau_p)^{1/2},$$

де $D = \frac{K}{c_v \rho}$ - коефіцієнт температуропровідності; k , c_v , ρ - відповідно теплопровідність, питома теплоємність і густина.

Характеристична довжина l визначає, на яку глибину тепловий фронт може поширитись в напівпровідник за час дії імпульсу τ_p . Ефективна глибина проникнення випромінювання в напівпровідник з коефіцієнтом поглинання α складає величину α^{-1} . Необхідно виділити два принципово різні методи обробки (рис. 1.5) [16]. В першому випадку глибина проникнення лазерного

випромінювання у напівпровідник є суттєво меншою, ніж характеристична довжина $\alpha(2D\tau_p)^{1/2} \gg 1$ (рис. 1.5 а, б).

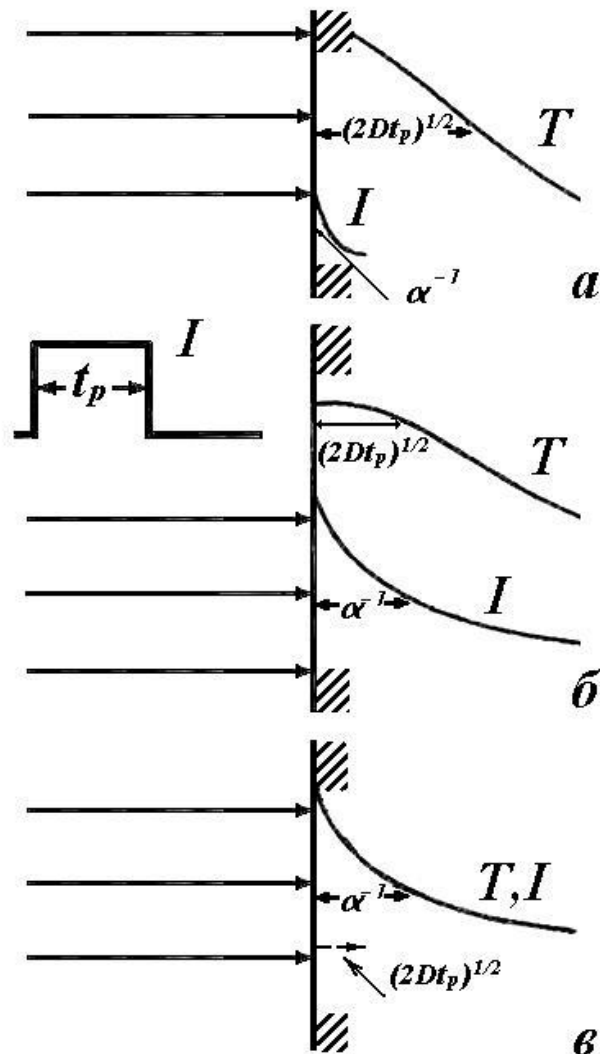


Рис. 1.5. Дифузійне (а,б) та адіабатичне (в) наближення теплової моделі взаємодії лазерного випромінювання з напівпровідниками [16]. T – профіль температурного поля по глибині напівпровідника, I – профіль розподілу інтенсивності поглинутої світлової енергії по глибині напівпровідника

Для імпульсу лазерного випромінювання прямокутної форми при інтенсивності випромінювання I поглинута напівпровідником енергія складає величину $(1 - R)I\tau_p$, де R - коефіцієнт відбивання. Поглинута енергія призводить до нагрівання приповерхневого шару напівпровідника товщиною

l в середньому до температури, котра на величину ΔT перевищує температуру об'єму матеріалу:

$$\Delta T = (1 - R)I\tau_p / c_v\rho (2D\tau_p)^{1/2}.$$

Швидкості нагрівання матеріалу і його охолодження в цьому режимі задаються величиною $\Delta T/\tau_p$.

Для другого випадку (рис. 1.5 в), для якого $(2D\tau_p)^{1/2} \ll 1$, профілі розподілу температури і інтенсивності випромінювання по глибині співпадають і визначаються експоненціальними залежностями:

$$\Delta T(z) = (1 - R)\alpha l e^{-\alpha z} / c_v\rho.$$

Швидкість нагрівання матеріалу в цьому режимі визначається як $\Delta T(z) / \tau_p$, а швидкість охолодження - $\alpha^2 / 2D$. Швидкість охолодження у випадку (див. рис. 1.5, в) суттєво перевищує швидкість охолодження у випадку (рис. 1.5, а, б).

Для більшості промислових напівпровідникових матеріалів і технологічних твердотільних лазерів, які використовуються для лазерного відпалу найчастіше реалізується адіабатичне наближення [17]. Під час обробки, в залежності від тривалості і енергії лазерних імпульсів, швидкості нагрівання та охолодження поверхневих шарів можуть складати 10^8 - 10^{14} град/с.

Розглянемо особливості взаємодії світлового потоку з напівпровідниками при тривалостях лазерних імпульсів більших, ніж 10^{-4} с і при густинах потужності випромінювання менших, ніж 10^5 Вт/см². При таких параметрах лазерних імпульсів концентрація фотоіндукованих носіїв заряду в напівпровідниках типу кремнію і германію не перевищує 10^{18} см⁻³ і електронно-діркова плазма є невідродженою. Оскільки час релаксації енергії індукованих електронно-діркових пар приблизно дорівнює 10^{-12} с, то електронно-діркову плазму можна вважати термалізованою з кристалічною ґраткою, а також можна знехтувати теплопровідністю і теплоємністю

електронів і дірок. При зроблених припущеннях рівняння розподілу температури можна записати в такому вигляді [18]:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\chi(T)\nabla T) + (\alpha_{FC} + \frac{h\omega - E_g}{h\omega} \alpha_l)I + E_g \frac{n - n_0}{\tau_r} R \quad (1.1)$$

де: c , ρ , χ - питомі теплоємність, густина і теплопровідність кристалічної ґратки, α_{FC} і α_L - коефіцієнти фундаментального поглинання і поглинання на вільних носіях заряду, E_g - ширина забороненої зони, R - швидкість рекомбінації носіїв заряду, $h\omega$ - енергія кванту лазерного випромінювання.

Для світлового потоку з інтенсивністю I справедливе рівняння:

$$\frac{\partial I}{\partial x} = -(\alpha_F + \alpha_L)I \quad (1.2)$$

При цьому розподіл концентрації електронів і дірок задається рівнянням:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \nabla \left[D \left(\nabla n + \frac{n}{2T} \nabla E_g + \frac{n}{T} (\alpha + 1) \nabla T \right) \right] - R + G \quad (1.3)$$

де: D - коефіцієнт амбіполярної дифузії, G - швидкість генерування носіїв заряду, $G = \frac{\alpha_L I}{h\omega} + \frac{n_0}{\tau_r}$, $R = \frac{n}{\tau_r}$, τ_r - час їх рекомбінації, n_0 - рівноважна концентрація носіїв заряду.

При відомих самоузгоджених змінах E_g від n і T , а також за відповідних граничних і початкових умов легко знайти конкретні розподіли температурних полів в напівпровідниках.

Розглянемо умови спонтанного формування дисипативних структур в напівпровідниках, зумовлених розшаруванням однорідного стану концентрації носіїв заряду і температури кристалічної ґратки при імпульсному світловому збудженні.

Вперше дослідження такого розшарування були проведені в [19], де вважалось, що $E_g = const$, а нестійкість електронно-діркової плазми зумовлена термодифузією електронів і дірок.

Покажемо, що залежність $E_g(n, T)$ в (1.3) також відіграє важливу роль при виникненні нестійкості електронно-діркової плазми.

Розглянемо однорідне нагрівання термалізованої з кристалічною ґраткою електронно-діркової плазми, яке реалізується, наприклад, при дії на напівпровідник довгохвильового випромінювання лазерів на CO_2 .

Для порівняння експериментальних і теоретичних результатів запишемо приблизне рівняння, отримане усередненням змінних по товщині напівпровідника. При таких припущеннях розподіл середньої температури напівпровідника в зонах дії лазерного випромінювання задається рівнянням:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\chi(T) \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \left(\alpha_{FC} + \frac{h\omega - E_g}{h\omega} \alpha_l \right) I + E_g R - \frac{T - T_0}{l^2} \chi(T), \quad (1.4)$$

де: l - характеристична довжина зміни температури.

Рівняння для концентрації носіїв заряду можна записати аналогічно (1.3), де T задається рівнянням (1.4).

В загальному випадку ширина забороненої зони E_g є функцією багатьох змінних: концентрації носіїв заряду, температури кристалічної ґратки, ступеня легування напівпровідника, його деформації і т.д. Кожна із цих залежностей по своєму може впливати на виникнення нестійкості електронно-діркової плазми.

При низьких рівнях збудження напівпровідника суттєвими є залежності ширини забороненої зони E_g від температури T і деформації ε . Потік носіїв заряду, зумовлений локальним вигином зон, в рівнянні (1.3) має вигляд:

$$j_n = \frac{Dn}{2T} \frac{\partial E_g}{\partial x} = \frac{Dn}{T} [\beta + \alpha_t(1 + \nu)\Lambda] \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (1.5)$$

де: ν , α_t - коефіцієнти Пуасона і лінійного розширення, Λ - константа потенціалу деформації, $\beta = d \ln E_g / d \ln T$.

Лінеаризуючи рівняння (1.3) і (1.4) відносно неоднорідних флуктуацій температури, отримуємо, що нестійкість електронно-діркової плазми реалізується відносно хвильових чисел, які задовільняють рівняння:

$$k_0 = \left(1 + s(1 - \theta^{-1})\right)^{1/4} / (lL)^{1/2},$$

$$\text{де: } s = \frac{d \ln \chi}{d \ln T}, \quad L = (D\tau_r)^{1/2}, \quad \theta = T/T_0.$$

При рівнях нагрівання:

$$(\theta^{-1} - 1)(1 - s + \beta + \alpha) - 1 > l^2/L^2 + k^2l^2 + (1 + s(1 - \theta^{-1}))/k^2L^2.$$

Враховуючи, що, наприклад, для Ge:

$$\beta = \frac{d \ln E_g}{d \ln T} \cong -2,5; \quad \gamma = \Lambda \alpha_t(1 + \nu) = -2; \quad \alpha + 1 = \frac{d \ln D}{d \ln T} = -1; \quad s = -1,$$

отримаємо, що вже при нагріванні ґратки до температури, яка на 10-20% перевищує температуру термостату ($\theta = 1$) однорідний стан температури кристалічної ґратки стає нестійким. При цьому максимальний інкремент

наростання неоднорідних збурень $\gamma \approx \left(\frac{\chi D^{1/2}}{c \rho l^3 \tau_r^{3/2}} \right)^{1/2}$ становить $10^4 - 10^5 \text{ с}^{-1}$, що

відповідає характерному часу формування неоднорідних температурних полів порядку $10^{-4} - 10^{-5} \text{ с}$.

Механізм нестійкості електронно-діркової плазми при дії на напівпровідники інтенсивних світлових потоків зумовлений підкачкою в області із вищою температурою додаткової концентрації носіїв заряду, які в свою чергу призводять до збільшення ступеня поглинання світлового потоку і підвищення температури [18, 19].

Характерні розподіли концентрації носіїв заряду і температури кристалічної ґратки, отримані при чисельному розв'язуванні рівнянь (1.2) і (1.5) показані на рис. 1.6.

При збільшенні швидкості нагрівання напівпровідників, а також при збільшенні коефіцієнта поглинання α_L індукована електронно-діркова плазма збуджується в тонкому приповерхневому шарі матеріалу. При цьому суттєво зменшується довжина теплопровідності і неоднорідні розподіли температури

та концентрації носіїв заряду характеризуються суттєво меншими значеннями просторового розподілу в порівнянні з результатами показаними на рис.1.6.

Числові методи дозволяють точно розв'язати рівняння (1.1) тільки при дії на напівпровідники імпульсів світлового потоку, тривалість яких $\epsilon \leq 10^{-7}$ с. При цьому можливо детально прослідкувати за зміною температури в часі на поверхні зони дії лазерного випромінювання, а також на різних глибинах від поверхні зразків.

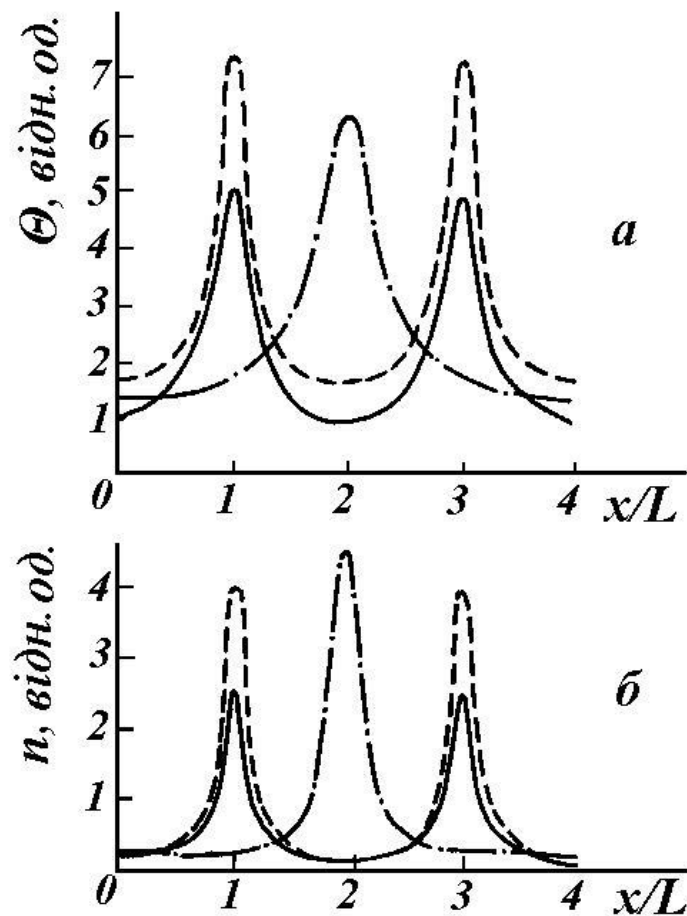


Рис. 1.6. Розподіл температури (а) і концентрації носіїв заряду (б) при дії на напівпровідники мілісекундних лазерних імпульсів

1.3 Механізми процесів імпульсного лазерного нагрівання і плавлення напівпровідникових матеріалів

При дослідженні динаміки взаємодії лазерного випромінювання з напівпровідниковими матеріалами широке застосування знайшли методи, які базуються на реєстрації відбитого зондуючого випромінювання від поверхні в процесі обробки зразків. Отримані експериментальні результати дозволяють визначити ряд параметрів, які характеризують особливості протікання процесів нагрівання, плавлення і кристалізації в зонах дії світлових потоків в залежності від спектральних, енергетичних і часових режимів лазерної обробки.

Режим наносекундних лазерних імпульсів.

Експериментальні дослідження кінетики нагрівання, плавлення і кристалізації кремнію під дією наносекундних лазерних імпульсів дозволили визначити умови фазових і структурних перетворень в цьому часовому режимі обробки матеріалів. Часова залежність інтенсивності відбитого зондуючого випромінювання від поверхні кремнієвої пластини показана на рис. 1.7. Експериментальні результати показують, що в зоні дії світлового потоку напівпровідниковий шар практично миттєво нагрівається до температури плавлення. Кремній залишається в рідкому стані на протязі 600 нс, після чого починається перекристалізація розплавленого шару. Характерно, що в результаті перекристалізації досягається формування досконалих епітаксійних монокристалічних напівпровідникових шарів.

Використовуючи залежність $R(t)$ (рис. 1.7), можна визначити умови росту кристалів з рідкої фази, які для наносекундних лазерних імпульсів характеризуються наступними значеннями: швидкості нагрівання і охолодження матеріалу - 10^9 - 10^{10} К/с; швидкість кристалізації матеріалу з рідкої фази - 1-3 м/с; градієнти температур 10^7 К/см.

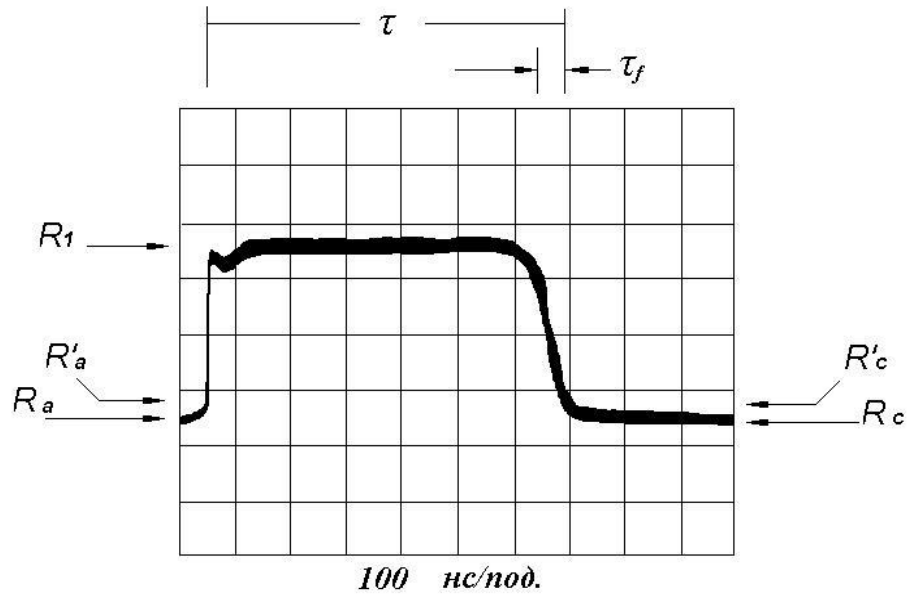


Рис. 1.7. Часова залежність зміни коефіцієнта відбивання кремнію на довжині хвилі 633 нм, обумовленої дією лазерного імпульсу з довжиною хвилі 1,06 мкм і тривалістю 30 нс. R_a , R_l , R_c - відповідають відбиванню аморфного і кристалічного кремнію при підвищеній температурі. τ - час існування рідкої фази, τ_f - час кристалізації розплавленого шару

Режим мілісекундних лазерних імпульсів.

На рис. 1.8 показані осцилограми відбитого зонduючого лазерного променя при різних густинах енергії основного світлового потоку.

При допорогових густинах енергії інтенсивність відбитого зонduючого променя незначно збільшується, що зумовлено підвищенням температури поверхневого шару в зоні дії основного лазерного випромінювання (рис. 1.8,а).

При густинах енергії світлового потоку, які перевищують значення порогу плавлення матеріалу, спостерігається різке збільшення інтенсивності відбитого зонduючого випромінювання. Таке збільшення інтенсивності відбитого зонduючого променя зумовлено утворенням рідкої фази напівпровідника в зонах дії основного лазерного випромінювання (рис. 1.8, б-д) [22, 23].

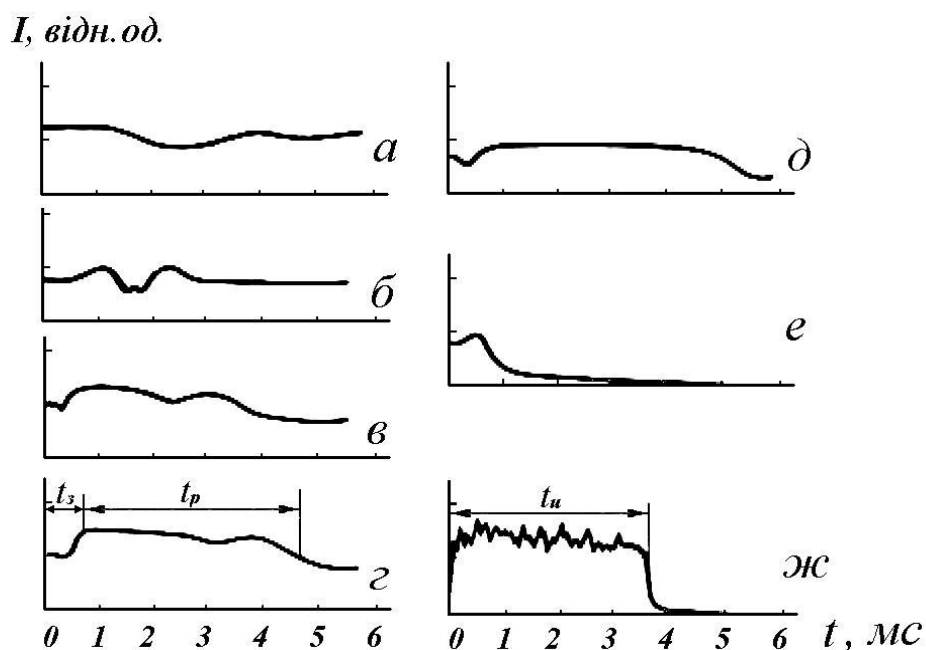


Рис. 1.8. Часові залежності інтенсивності відбитого зондуючого випромінювання при різних значеннях густини енергії світлового потоку E , Дж/см²: а - 12, б - 25, в - 36, г - 44, д - 53, е – 66; ж - форма лазерного імпульсу

При зміні густини енергії світлового потоку від порогового значення 30 Дж/см² до 60 Дж/см² призводить до збільшення часу існування розплавленого шару напівпровідника на поверхні до 5 мс (рис. 1.8, б-д).

На всіх осцилограмах безпосередньо перед появою розплавленого шару спостерігається зменшення (приблизно на 20%) інтенсивності відбитого зондуючого випромінювання. Така особливість осцилограм зумовлена, очевидно, зміною характеру відбивання з дзеркального на дифузне внаслідок виникнення локальних неоднорідностей на поверхні зразків при температурах поблизу точки плавлення напівпровідника.

Особливістю мілісекундного режиму роботи лазерів є неоднорідний часовий розподіл світлової енергії в імпульсі, який впливає на кінетику процесів плавлення і перекристалізації напівпровідникових шарів.

При порогових густинах енергії світлового потоку неоднорідний розподіл енергії в імпульсі зумовлює неоднократність процесів плавлення і перекристалізації (рис. 1.8, б). Збільшення енергії світлового потоку

призводить до формування однорідно розплавленого поверхневого шару. Подальше збільшення енергії імпульсу призводить до руйнування зразків, зумовленого термічними напруженнями. Характерно, що руйнування зразків відбувається на початковій стадії взаємодії випромінювання з матеріалом (рис. 1.8).

Аналіз часової залежності інтенсивності відбитого зондуючого випромінювання (рис. 1.8) вказує на наявність випаровування матеріалу в процесі лазерної обробки. З моменту утворення рідкої фази напівпровідника до моменту початку процесу перекристалізації інтенсивність зондуючого випромінювання зменшується на 10-15%. Крім того, на осцилограмах спостерігаються короткочасні провали (до 20% амплітуди), які по часу співпадають з областями підвищеної інтенсивності в розподілі світлового потоку.

При утворенні в зоні дії лазерного випромінювання тонкого розплавленого шару глибина проникнення випромінювання в розплавлений матеріал різко зменшується за рахунок різкого збільшення коефіцієнта поглинання. Відвід тепла в підкладку при цьому зменшується за рахунок зменшення коефіцієнта теплопровідності матеріалу при підвищенні його температури і плавленні. Вказані особливості призводять до перегрівання тонкого розплавленого шару і його випаровування. В цьому випадку зондує випромінювання розсіюється і поглинається паровою фазою матеріалу. Вказаний процес і зумовлює характерну форму осцилограм.

Результати досліджень динаміки процесів нагрівання і плавлення напівпровідників під дією мілісекундних лазерних імпульсів дозволили визначити середнє значення швидкості розповсюдження границі розділу твердої і рідкої фаз напівпровідника [24].

Експериментальні результати (рис. 1.8) вказують, що плавлення напівпровідника проходить з певною часовою затримкою по відношенні до початку лазерного імпульсу. За час затримки поверхневі шари матеріалу нагріваються від температури попереднього підігріву до температури

плавлення. Час затримки залежить від енергії лазерних імпульсів і початкової температури зразків (рис. 1.9), а середня швидкість нагрівання поверхневих шарів слабо залежить від початкової температури зразків і складає для германію величину порядку 10^5 K/c .

Час існування рідкої фази на поверхні напівпровідника при вказаних режимах опромінення складає величину порядку одиниць мілісекунд (рис. 1.9). Середня швидкість розповсюдження границі розділу твердої і рідкої фаз в процесі плавлення і перекристалізації складає величину порядку 10^{-2} м/с.

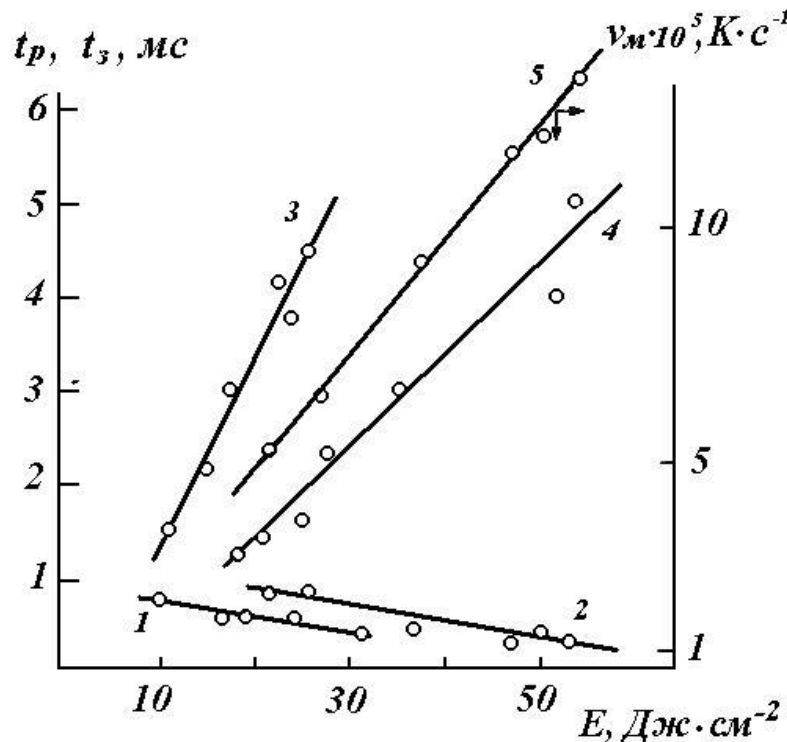


Рис. 1.9. Залежності часових характеристик процесів лазерного нагрівання і плавлення германію від густини енергії імпульсу світлового потоку: 1, 2 - залежності затримки моменту плавлення t по відношенню до початку імпульсу при температурах попереднього нагріву 950 К і 800 К, відповідно; 3, 4 - залежності часу існування рідкої фази t на поверхні при 950 К і 800 К, відповідно; 5 - залежність середньої швидкості нагрівання поверхні від початкової температури (800 К) до температури плавлення (1209 К)

Отримане значення є меншим від величин, характерних для процесів плавлення і кристалізації напівпровідників в зонах дії наносекундних лазерних імпульсів (1 м/с), але суттєво перевищує швидкості вирощування кристалів традиційними методами (10^{-5} м/с), що обумовлює особливості формування структури матеріалу в зоні дії лазерного випромінювання.

1.4 Кристалізація напівпровідникових шарів під дією лазерного випромінювання

Використовуючи різні режими і методи лазерної дії на напівпровідники вдається цілеспрямовано змінювати структуру матеріалів і формувати практично всі відомі модифікації напівпровідників, наприклад, монокристалічні шари на монокристалічних і аморфних підкладках, аморфні шари на монокристалічних і полікристалічних підкладках. Крім того, під дією лазерного випромінювання можна цілеспрямовано змінювати ступінь структурної досконалості приповерхневих шарів: від формування бездефектних шарів до контрольованого введення лінійних дефектів з концентрацією $> 10^8$ см⁻².

Основним фізичним механізмом структурних перетворень в зонах дії неперервного (скануючого) лазерного випромінювання є твердофазна рекристалізація аморфних, або дефектних шарів на направляючій монокристалічній підкладці. В роботі [54] встановлено, що перекристалізація аморфного шару товщиною 500 Å на монокристалічному кремнії відбувається за час 10^{-5} с при температурі $T_p = 0,9 T_{пл}$ (де- T_p , $T_{пл}$ - відповідно температура рекристалізації і температура плавлення аморфного кремнію). Таким чином, при дії лазерного випромінювання тривалістю порядку 10^{-5} с необхідно враховувати структурні перетворення в напівпровідниках, які відбуваються в твердій фазі.

На рис 1.10 показані мікрофотографії поверхні кремнію, відпалені скануючим лазерним випромінюванням [55]. Зміна забарвлення і морфології поверхні в зонах дії світлового потоку обумовлена різною відбивною здатністю аморфного і монокристалічного кремнію.

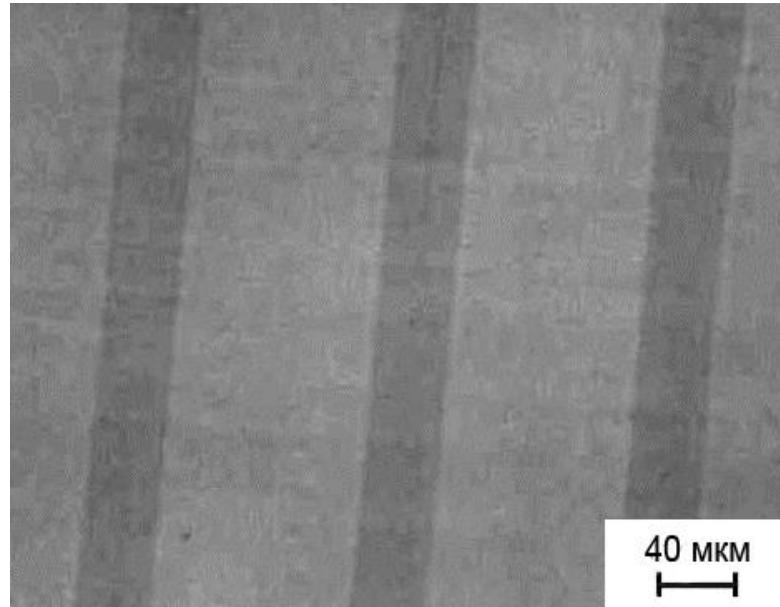


Рис. 1.10. Фотографія поверхні кремнію, імплантованого As^+ після відпалу скануючим променем аргонного лазера [55]

Дослідження властивостей і ступеня досконалості рекристалізованих шарів (рис.1.11) показали, що відпал напівпровідникових структур неперервним лазерним випромінюванням відбувається набагато ефективніше, ніж при звичайній термічній обробці. Із результатів досліджень (рис.1.11) випливає, що процес термічного відпалу супроводжується формуванням високої густини дислокаційних петель і кластерів, розміри яких можуть перевищувати 200 \AA [56]. В цей же час аналогічні структури, відпалені лазером (рис.1.11,б), характеризуються високою досконалістю. Крім того, лазерний твердофазний відпал відбувається без суттєвої дифузії домішок і зміни початкового профілю розподілу легуючих елементів (рис.1.12) [57]. При цьому досягається повна електрична активація домішок і проходить формування метастабільних модифікацій матеріалів, в яких концентрація

домішок суттєво перевищує граничне значення їх рівноважної розчинності в твердій фазі. Необхідно відзначити, що звичайна термічна обробка аналогічних структур (1000°C, 30 хв.) призводить до суттєвого дифузійного розмивання профілів розподілу домішок (рис.1.12).

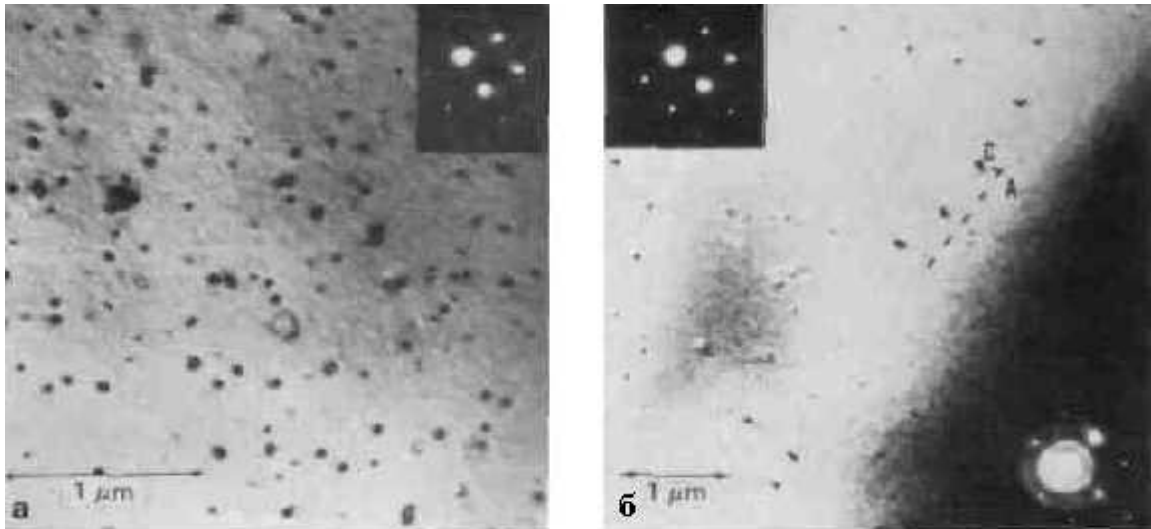


Рис. 1.11. Фотографії поверхні кремнію, імпантованого As^+ після термічного (а) і лазерного (б) відпалів [56]

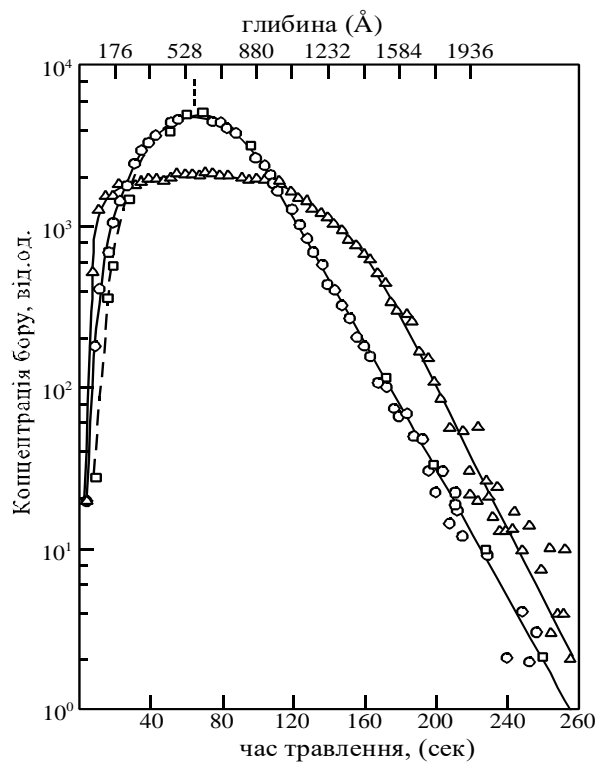


Рис. 1.12. Концентраційні профілі розподілу бору в кремнії після лазерного (1) і термічного (2) відпалів [56]

До недоліків методів лазерної твердофазної кристалізації напівпровідникових шарів можна віднести гартування надлишкової концентрації точкових дефектів. Однак, додатковий короточасний відпал рекристалізованих шарів при температурі 450°C дозволяє суттєво понизити концентрацію точкових дефектів і сформувати напівпровідникові шари високої якості [57].

Із численних проблем напівпровідникового матеріалознавства епітаксійний ріст кристалів і плівок заслуговує найбільшої уваги. Методи епітаксійного росту дозволяють формувати монокристалічні напівпровідникові шари на орієнтуючій монокристалічній підкладці. Особливе значення при епітаксії напівпровідникових шарів відіграє проблема зменшення товщини перехідного шару між направляючою підкладкою і епітаксійним шаром, а також проблема отримання напівпровідникових шарів з контрольованою густиною структурних дефектів.

Нові можливості для проведення перекристалізації і формування гомоепітаксійних шарів відкрило застосування лазерів для імпульсного нагріву матеріалів. Лазерними методами були сформовані епітаксійні напівпровідникові шари на гомо- і гетеропідкладках [58-61]. При цьому найбільш придатними для цілей епітаксійної кристалізації є режими роботи лазерів, при яких генеруються імпульси світлового потоку тривалістю 10^{-3} - 10^{-8} с [28, 62]. В залежності від тривалості імпульсів лазерного випромінювання мають місце два якісно відмінні випадки. За даними електронно-мікроскопічних досліджень з розділенням до 10 Å встановлено, що напівпровідникові шари, перекристалізовані під дією наносекундних лазерних імпульсів, характеризуються відсутністю лінійних дефектів у вигляді дислокацій, дислокаційних петель і т.д. [63]. Формування бездефектних шарів проходить тільки до глибини розповсюдження рідкої фази матеріалу. При цьому наявність високої густини лінійних дефектів в підкладці не перешкоджає епітаксійній кристалізації досконалого шару. Таким чином, умови кристалізації розплавленого шару при дії наносекундних лазерних

імпульсів виявляються достатніми для добудови кристалічної ґратки і недостатніми для утворення лінійних структурних недосконалостей. Ситуація змінюється при дії на матеріали мілісекундних лазерних імпульсів. Оскільки швидкості росту напівпровідників при дії імпульсів випромінювання порядку 10^{-3} с є відносно низькими (10^{-2} м/с), то в перекристалізованих шарах відбувається формування підвищеної концентрації лінійних дефектів, густина яких може досягати значень порядку 10^8 см⁻². При цьому відбувається зміна електричних властивостей перекристалізованих шарів аж до інверсії типу провідності напівпровідника і формування електронно-діркових переходів [64, 65].

Лазерна епітаксія в порівнянні з традиційними методами росту кристалів характеризується рядом переваг: плавлення границі розділу в процесі кристалізації знижує вимоги до її структурної досконалості; вибором відповідних умов опромінення товщину перехідної області можна довести до 500 Å і менше; повністю виключається нагрів об'єму підкладки; при відповідних часових параметрах лазерного імпульсу легко досягнути зміни концентрації дефектів в перекристалізованих шарах в широкому діапазоні [28, 60, 61].

Екстремальні умови в зонах дії наносекундних лазерних імпульсів обумовлюють специфіку структуроутворення при кристалізації напівпровідників із рідкої фази. Порівняльний аналіз результатів лазерного і термічного відпалів напівпровідників зображений на рис.1.13. Як впливає з результатів порівняння, термічна обробка тільки частково відпалює радіаційні дефекти і недосконалості кристалічної ґратки, а також супроводжується появою небажаних наслідків, таких як: утворення дислокацій і дислокаційних петель, формування неоднорідного фазового складу матеріалу за рахунок виділень фази домішкових елементів, погіршення електричних характеристик матеріалів в цілому (рис.1.13). Перерахованих дефектів і недосконалостей кристалічної будови не виявлено в напівпровідникових шарах відпалених лазером (рис.1.13). Вказані переваги лазерного відпалу дозволяють не тільки

відновлювати структуру імплантованих шарів, але й покращувати параметри напівпровідників після традиційного термічного відпалу, або термічної дифузії домішок (рис.1.13) [66].

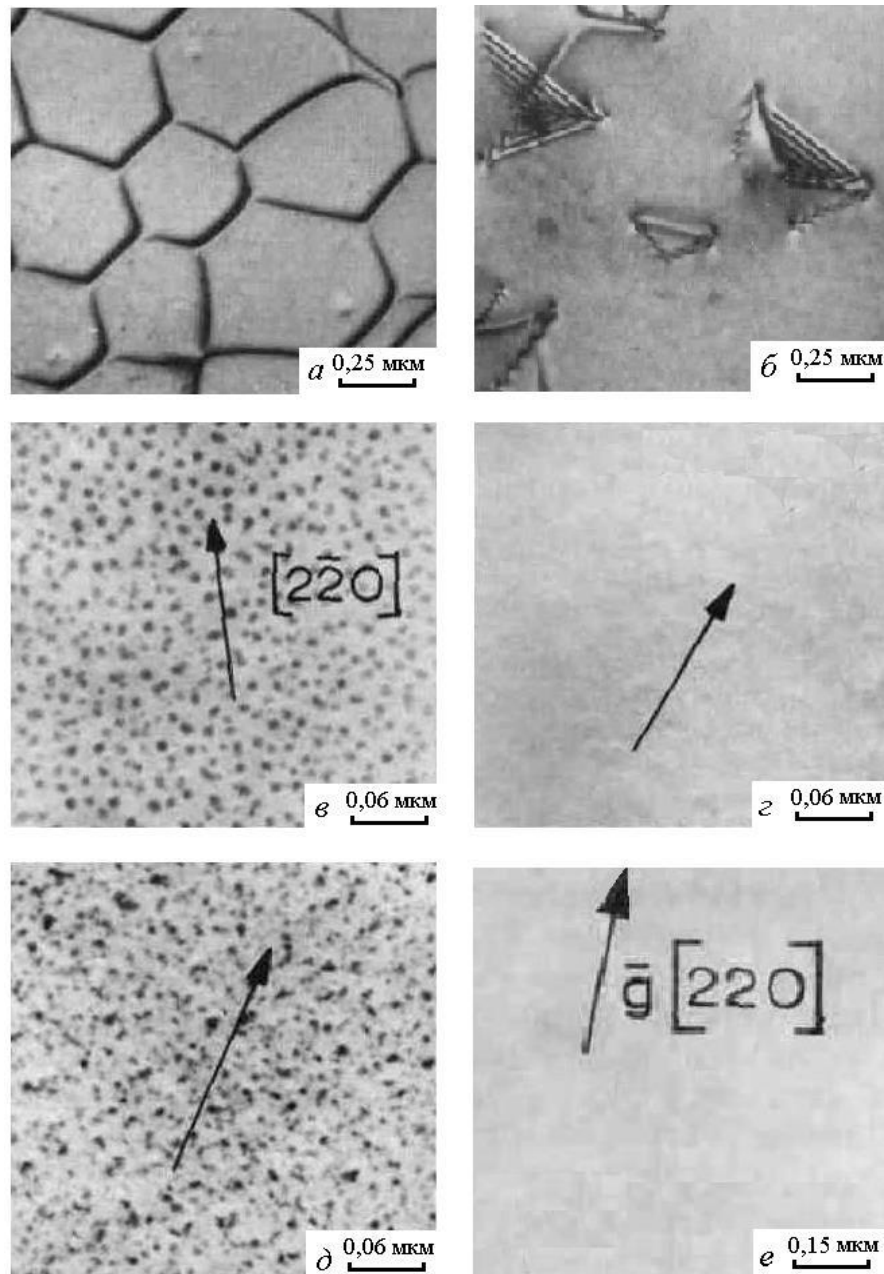


Рис. 1.13. Дефекти, які виникають при термічній обробці імплантованих напівпровідників (а, б) і дифузії домішок (д). Результат відпалу вказаних недосконалостей імпульсним лазерним випромінюванням (б, г, е) [66]

Дослідження напівпровідників методами мікрорентгеноспектрального і мікроелектронографічного аналізів показали, що дія мілісекундних лазерних імпульсів на нелеговані напівпровідники в режимі плавлення не призводить до порушення стехіометрії і монокристалічності зразків і перекристалізовані шари повторюють структуру матеріалу до опромінення [62, 67, 68]. В перекристалізованих шарах не виявлено виділень іншої фази, а також зміни параметрів кристалічної структури напівпровідників. Отже, при швидкостях росту кристалів $\sim 10^{-2}$ м/с, характерних для дії мілісекундних лазерних імпульсів, відбувається епітаксія напівпровідників з рідкої фази на власній монокристалічній підкладці. При цьому кристалізація починається на границі розділу твердої і рідкої фаз і продовжується в напрямі поверхні.

1.5 Лазерні методи формування нових структурних модифікацій та гетеропереходів при дії лазерного випромінювання

Однією з нових і важливих для мікроелектроніки областей застосування лазерів є можливість формування монокристалічних напівпровідникових шарів на аморфних підкладках [69]. На відміну від процесів епітаксії на орієнтуючій монокристалічній підкладці (вертикальна епітаксія), процес формування монокристалічних областей на аморфних підкладках можна характеризувати як бокову епітаксію. Методу формування структур типу аморфна підкладка - монокристалічний шар присвячені численні наукові розробки [69-76].

Для формування монокристалічних областей на аморфних підкладках використовують скануюче лазерне випромінювання з густиною енергії світлового потоку достатньою для утворення рідкої фази матеріалу в зоні дії випромінювання. В процесі плавлення і перекристалізації відбувається формування кристалітів з певною кристалографічною орієнтацією. При повторному скануванні відбувається збільшення розмірів кристалітів,

орієнтованих вздовж напрямку сканування, збільшення їх ролі як бокової затравки для формування монокристалічних областей на аморфній підкладці.

Процес збільшення розмірів зерна при скануванні полікристалічного кремнію аргонним лазером з потужністю світлового потоку 14 Вт і з швидкістю сканування 12,5 см/с показаний на рис. 1.14. Якщо до лазерної обробки розміри зерен становили лише $\sim 500 \text{ \AA}$, то після сканування відбулося формування монокристалічних областей з розмірами 20x100 мкм [70-72].

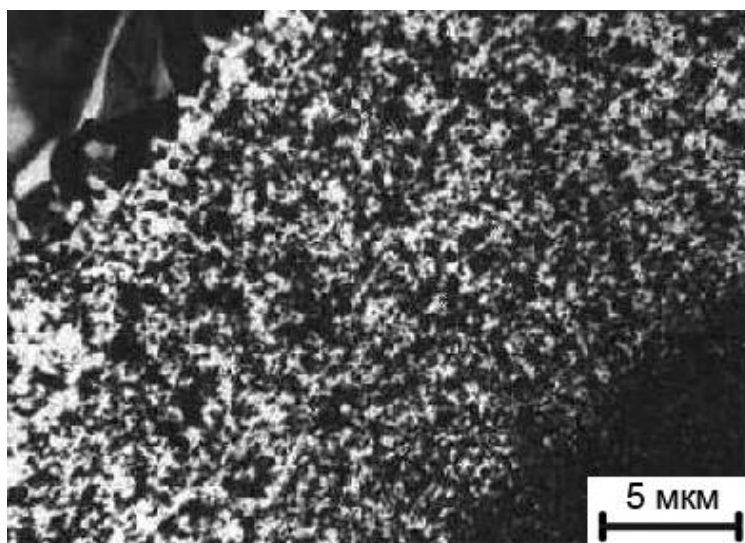


Рис. 1.14. Збільшення розмірів зерен під дією скануючого лазерного променя [70]

Суттєве збільшення розмірів монокристалічних областей досягається шляхом надання лазерному променю відповідної геометричної форми, яка забезпечує бокову кристалізацію монокристалічних областей з однаковою орієнтацією [72-74].

Формування монокристалічних областей великої площі на аморфних підкладках може бути здійснено також методом графоепітаксії, який включає процес витравлювання на поверхні аморфної підкладки канавок з періодом дещо меншим, ніж мінімальний розмір монокристалічних областей, які формуються за одне сканування поверхні променем лазера (рис. 1.15). При

цьому канавки, по-перше, служать направляючими для орієнтованої кристалізації матеріалу і, по-друге, зменшують механічні напруження, які виникають при кристалізації аморфного шару [72].

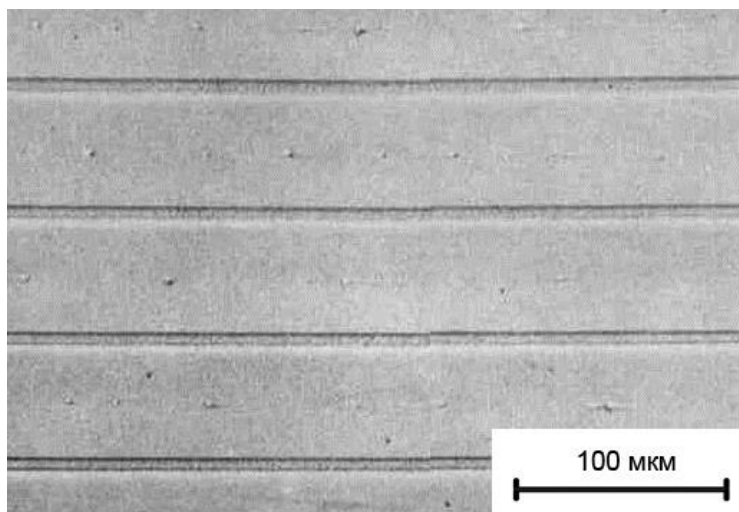


Рис. 1.15. Монокристалічні області кремнію, сформовані методом графоепітаксії аморфних шарів на аморфних підкладках [72]

При певних режимах проведення лазерної обробки аморфних плівок на аморфних підкладках можлива реалізація процесу структурних перетворень, який отримав назву вибухової або ударної кристалізації [69,75,76]. Локальний нагрів аморфного шару скануючим лазерним променем призводить до формування характерної періодичної полікристалічної структури. Швидкість протікання процесів вибухової кристалізації перевищує 1 м/с і проходить через рідку фазу [75,76].

Випромінювання потужних лазерів на CO_2 може бути ефективно застосоване для синтезу нових сполук і формування гетеропереходів. Відомо [77], що при легуванні сульфідів кадмію міддю вказана домішка не заміщує кадмію, а вступає в хімічний зв'язок з сіркою, що призводить до формування сульфідів міді. Встановлено, що в зонах дії лазерного випромінювання на монокристали сульфідів кадмію, на поверхню яких попередньо наносилась плівка міді товщиною 300-1000 Å, проходить формування сполуки Cu_2S , в

результаті чого формується гетероперехід $\text{Cu}_2\text{S-CdS}$. На рис.1.16 представлені результати оже-електронної спектроскопії, отримані при дослідженні елементного складу сформованих гетеропереходів. Результати досліджень показали, що на поверхні сформованого шару Cu_2S , крім основних елементів міді і сірки, виявлено вуглець, хлор та кисень. Наявність вказаних домішкових елементів обумовлена забрудненням поверхні кристалів в процесі підготовки зразків і нанесення плівки міді. Небажані домішки хлору і вуглецю практично відсутні вже на глибині $d=30 \text{ \AA}$ (рис.1.16). Домішки кисню проникають на більшу глибину, але також суттєво зменшуються в міру стравлювання поверхневих шарів і практично відсутні вже при $d=150 \text{ \AA}$ (рис.1.16).

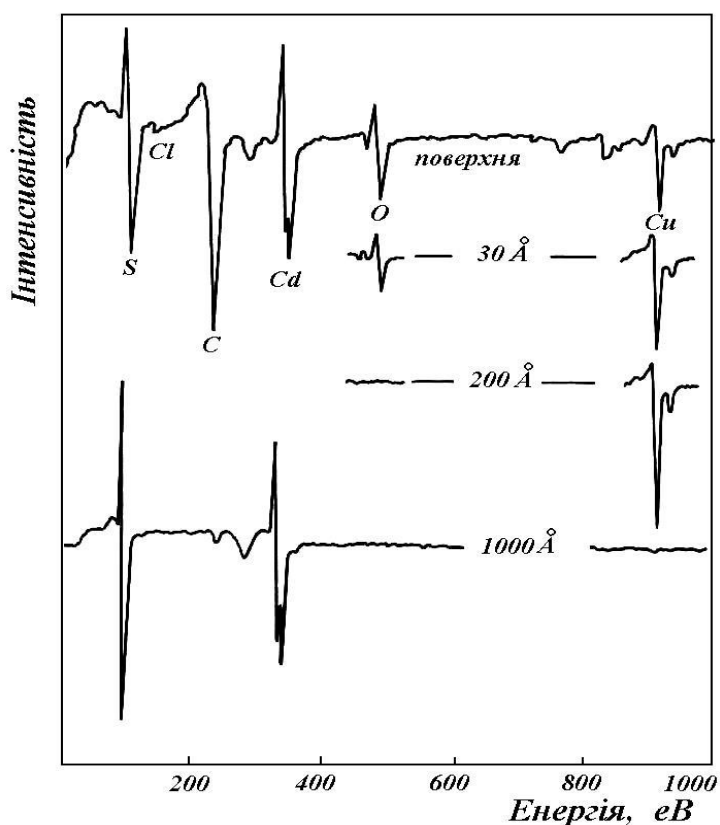


Рис. 1.16. Оже-електронні спектри розподілу хімічних елементів на поверхні гетеропереходу $\text{Cu}_2\text{S-CdS}$ і на глибинах 30, 200, і 1000 \AA . Формування гетеропереходів проводилось під дією лазерного випромінювання з густиною потужності 400 Вт/см^2 тривалістю 1 с на структуру CdS-Cu

Концентрація міді, навпаки, дещо збільшується по глибині і досягає максимального значення при $d=200 \text{ \AA}$, тобто на глибині, де неконтрольовані

домішки не виявляються (рис.1.17). За результатами вимірювань знаку і величини термо- і фото-е.р.с. встановлено, що поверхневий шар Cu_2S характеризується дірковим типом провідності і утворює з підкладкою р-CdS гетероперехід, глибина залягання якого $< 0,1$ мкм.

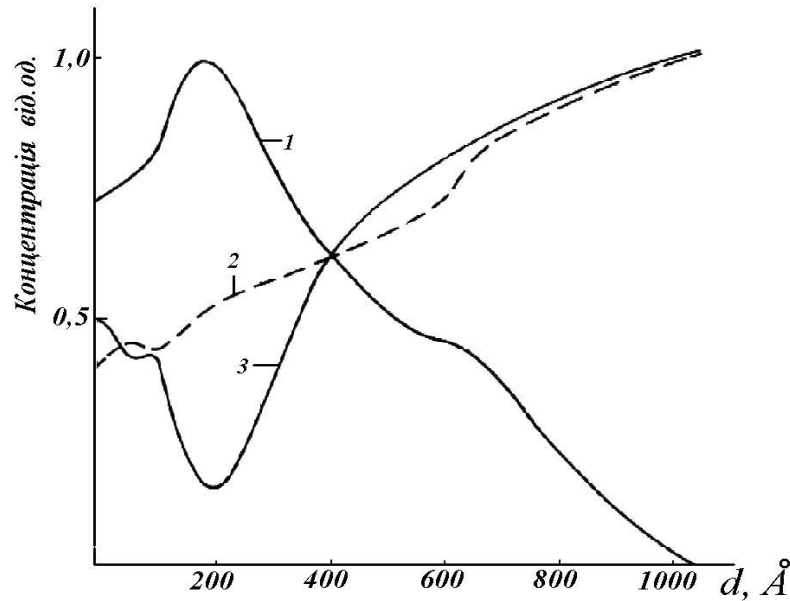


Рис. 1.17. Профілі розподілу хімічних елементів в гетеропереходах Cu_2S - CdS , сформованих під дією неперервного лазерного випромінювання.

1 – Cu, 2 – S, 3 – Cd

1.6 Процеси мікро- наноструктурування поверхні напівпровідникових матеріалів

Для одержання наноструктур мінімальних розмірів використовують ультракороткі (нано-, піко- і фемтосекундні) лазерні імпульси, які забезпечують процеси надшвидкого нагрівання, плавлення і кристалізації поверхні напівпровідників. Лазерне структурування без абляції стає можливим при виборі густини енергії імпульса трохи нижчої від порогу абляції, але трохи вищої порогу плавлення.

Описані вище процеси контрольованого лазерного мікро- наноструктурування поверхні напівпровідникових матеріалів в останні роки є предметом активного вивчення [78-102, 115].

Стимулом до розвитку лазерних технологій мікро- і наноструктурування твердотільних матеріалів є прогрес в розвитку лазерної техніки, яка дозволяє одержувати короткі і ультракороткі імпульси лазерного випромінювання.

Технології лазерного мікро- наноструктурування реалізуються при режимах лазерної абляції, а також допорогових режимах, при яких відбувається активне плавлення матеріалів.

Дія коротких та ультракоротких (фемптосекундних) лазерних імпульсів на поверхню матеріалів принципово відрізняється від опромінення імпульсами більшої тривалості [78]. Оскільки тривалість імпульса менша ніж час електронної релаксації, процеси збудження електронів і виділення поглинутої енергії є розділеними в часі. Як наслідок, збудження поверхневих електромагнітних хвиль (ПЕХ) проходить за рахунок інтенсивної генерації вільних носіїв заряду в приповерхневому шарі при мінімальному впливі термічної дифузії. Одним з найцікавіших ефектів, які спостерігаються при цьому в напівпровідниках є формування на їх поверхні лазерно індукованих періодичних поверхневих структур (ЛППС) різної форми та природи. Значна кількість експериментальних робіт вказують на закономірності формування ЛППС: їх орієнтація залежить від тангенціальної проекції вектора електричного поля лазерного променя, період залежить від довжини хвилі випромінювання, кута падіння і діелектричної проникності середовища [79]. З цих закономірностей випливає, що механізм формування ЛППС в напівпровідникових матеріалах визначається електромагнітним полем, яке є результатом інтерференції падаючої хвилі і поверхневих електромагнітних хвиль. Також слід зазначити, що при використанні лазерних імпульсів більшої тривалості збудження ПЕХ на поверхні проходить за рахунок зміни оптичних властивостей поверхні напівпровідника при плавленні, внаслідок опромінення [88-96].

Під час опромінення лазерним імпульсом напівпровідникового матеріалу енергія випромінювання насамперед поглинається електронною підсистемою, а потім за рахунок процесів теплопровідності передається ґратці

за рахунок електронно-фононої взаємодії. Ультракорткі лазерні імпульси моментально нагрівають електронну підсистему до температури в декілька десятків тисяч градусів, зберігаючи температуру ґратки незмінною. Потім за декілька пікосекунд проходить передача енергії від електронів до фононів ґратки.

При достатньо високій інтенсивності лазерного випромінювання спостерігаються структурні і фазові зміни в напівпровіднику, такі як плавлення, випаровування з можливим утворенням лазерної плазми і абляція з видаленням з поверхні атомів матеріалу. В результаті цих структурних і фазових змін можливе утворення наночастинок, а також періодичних мікро-наноструктур на поверхні напівпровідникового матеріалу.[97-99].

При так званому прямому лазерному наноструктуруванні матеріалів утворення поверхневих мікро- наноструктур проходить без переосадження частинок, які випарувалися і без використання різноманітних масок і т.п. [100]. Наноструктурування проходить під дією одного лазерного променя, який безпосередньо напрямлений на поверхню зразка. При лазерній дії можливе використання серії імпульсів. За рахунок кількості імпульсів можна контролювати розміри утворених наноструктур. У випадку прямого лазерного впливу на напівпровідник при плавленні поверхні мікро- наноструктурування визначається швидкістю охолодження поверхні після лазерного імпульсу.

Така технологія обробки напівпровідників є простою і відносно недорогою. При цьому досягається як локальний вплив на матеріал, так і можливість обробляти великі площі, за рахунок програмного сканування лазерним променем поверхні.

Також слід зазначити, що при дії ультракортких лазерних імпульсів абляція може проходити без плавлення матеріалу.

У випадку присутності розплаву, він швидко кристалізується за рахунок відводу тепла в об'єм зразка після закінчення лазерного імпульсу. Оскільки швидкість охолодження розплаву є надзвичайно високою і складає 10^7 К/с і більше, розмір кристалітів, які утворюються при цьому може бути співмірним

з міжатомними відстанями [101]. Це викликає зміну структури закристалізованого шару в зоні лазерної дії, яка призводить до ефективного наноструктурування матеріалу.

Багатократний вплив лазерних імпульсів на поверхню твердого тіла з енергією достатньою для плавлення матеріалу, призводить до суттєвої зміни його морфології. Так, на поверхні кремнію, опроміненого в вакуумі, формуються періодичні конусоподібні структури, середня відстань між якими складає 10-20 мкм (рис. 1.18) [102]. Також подібні структури утворюються на германії, титані і багатьох інших матеріалах.

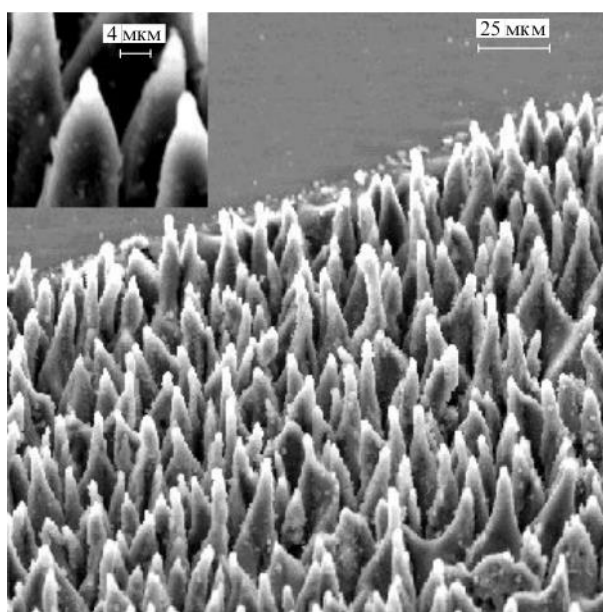


Рис. 1.18. Морфологія монокристалічного Si після впливу 10^4 лазерних імпульсів з густиною енергії 1 Дж/см^2

Густина енергії лазерного випромінювання, необхідна для формування періодичних структур складає $1-2 \text{ Дж/см}^2$, а кількість лазерних імпульсів приблизно 10^4 . При більшій кількості імпульсів, або більшій густині енергії переважає абляція матеріалу, тобто утворюються впадини, глибина яких зростає з часом експозиції. На мікрофотографії плоского шліфа опроміненого зразка (рис. 1.19) видно структури, які виступають над площиною

напівпровідника на 20-30 мкм, при цьому початковий рівень кремнієвої пластини заглибився на таку ж відстань [102].

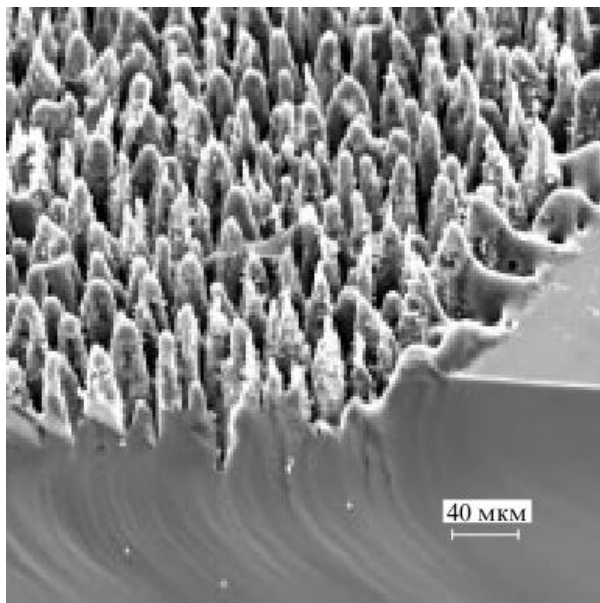


Рис. 1.19. Плоский шліф кремнієвої пластини, який показує глибину модифікованого шару після імпульсного лазерного впливу

Як видно з наведених фотографій, в результаті формування мікроструктур проходить багатократне збільшення площі поверхні кристалу. Із простих геометричних розрахунків випливає, що при формуванні на поверхні мікроконусів з кутом 25° площа поверхні збільшується приблизно у 5 разів.

Початковою стадією розвитку мікроструктур є хвилі, які виникають на поверхні розплаву. Саме вони визначають період мікроструктур. При монотонному зростанні кількості лазерних імпульсів і/або енергії випромінювання виникнення таких хвиль передують утворенню конічних періодичних мікроструктур. Приклад утворення на поверхні Si після лазерного впливу поверхневих хвиль, які переростають у мікроконуси показано на рис. 1.20. Чітко видно перехід від хвиль до конічних структур. При зростанні кількості лазерних імпульсів у впадинах хвиль починають формуватися заглиблення, а на виступах починається ріст конусів [102].

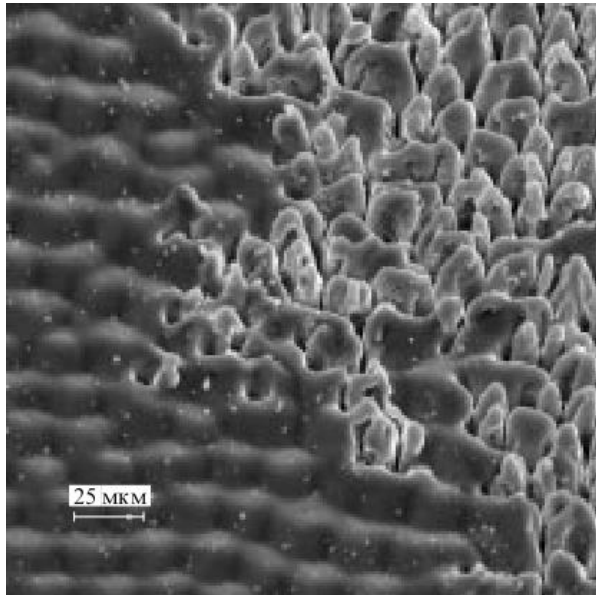


Рис. 1.20. Структури, які виникають на поверхні Si при імпульсному лазерному опроміненні для густини енергії 1 Дж/см^2

Висновки до розділу 1

1. Проаналізовані процеси поглинання світлової енергії електронною підсистемою напівпровідника, процеси передачі енергії кристалічній ґратці, особливості формування температурних полів і наступної кристалізації поверхні.
2. Здійснено огляд сучасного стану досліджень дії лазерного випромінювання на напівпровідникові матеріали. Проведено аналіз теоретико-експериментальних досліджень впливу на напівпровідникові матеріали лазерного випромінювання при різних просторово-часових характеристиках лазерних імпульсів.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Використання лазерів для вирішення конкретних технологічних завдань нами реалізовано шляхом вибору типу лазера з відповідними часово-енергетичними параметрами випромінювання з можливістю контролю і керування цими параметрами.

В розділі наведено опис лазерних установок, які використовувалися при проведенні експериментальних робіт (рис. 2.1.), розглянуто методи керування параметрами лазерного випромінювання і способи лазерної променевої обробки матеріалів, а також визначення концентраційних профілів розподілу легуючих домішок в опромінених матеріалах, та вивчення їх структури та електрофізичних властивостей.



Рис. 2.1. Експериментальні лазерні установки

2.1. Технологія лазерної обробки напівпровідникових матеріалів

Експериментальні роботи з вивчення особливостей взаємодії лазерного випромінювання з напівпровідниковими матеріалами проводили з використанням трьох оптичних квантових генераторів: імпульсного рубінового лазера типу ГОР-300 ($\lambda=0,69$ мкм, $\tau_i=5$ мс, $E_{\max}=300$ Дж, $d=3$ см); імпульсного YAG:Nd³⁺ лазера типу ЛТИ-205-1 ($\lambda=1,06$ мкм), який працював у режимі модульованої добротності ($\tau_i=10-15$ нс, $E=0,1-0,4$ Дж/см²) чи вільної генерації ($\tau_i=1$ мс, $E_{\max}=30$ Дж/см²); неперервного лазера на СО₂ ($\lambda=10,6$ мкм, $W=1$ кВт, $d=3$ см).

На рис. 2.2 зображена блок-схема лазерної установки, яка використовувалась для досліджень. Випромінювання імпульсного лазера ЛТИ-205-1 або ГОР-300 через кварцове вікно 5 за допомогою скляної призми повного внутрішнього відбивання 6 і скляної лінзи 7 з фокусною відстанню 5 см, скеровувалось на зразок 9, розміщений на нагрівачі 8 вакуумної камери 4. Нагрівач забезпечував нагрівання зразків до температури 1400°C. Температура попереднього нагрівання зразка визначалась платинородій-платиноюю термопарою. Вакуумна система універсального вакуумного поста ВУП-5 забезпечувала залишковий тиск газів в камері 8 при охолодженні пастки рідким азотом менше $\cdot 10^{-4}$ Па. Для візуалізації та вибору місця положення зразків в зоні максимальної густини енергії імпульсного лазера, застосовувався гелій-неоновий лазер неперервної дії ЛГН-207Б. Енергія випромінювання імпульсного лазера визначалась за допомогою калориметра ИКТ-1Н. Густина енергії випромінювання лазера регулювалась зміною рівня накачки, умовами дефокусування лазерного пучка, а також за допомогою набору каліброваних нейтральних світлофільтрів. Частина світлового випромінювання спрямовувалась на фотоелемент типу Ф-1 для спостереження часових характеристик лазерного імпульсу на осцилографі типу С8-14. Для послаблення інтенсивності випромінювання перед фотоелементом встановлювався нейтральний світлофільтр.

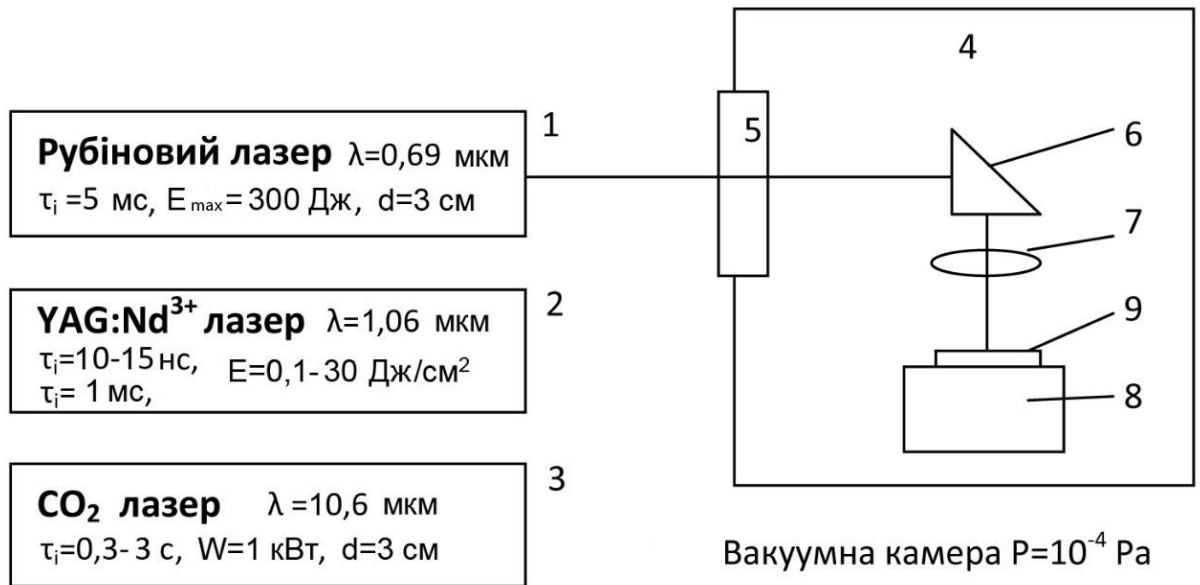


Рис. 2.2. Схематичне зображення експериментальної установки: 1 – рубіновий лазер, 2 – YAG:Nd³⁺ лазер, 3 – CO₂ лазер, 4 – вакуумна камера, 5 – кварцове вікно, 6 – скляна призма, 7 – лінза, 8 - нагрівач, 9 – напівпровідниковий зразок

При дослідженні особливостей лазерного твердофазного легування, опромінення зразків проводилося з допомогою неперервного CO₂ лазера. Час опромінення зразків у цьому випадку реалізувався за допомогою електромеханічного модулятора. Випромінювання CO₂ лазера проходило через плоскопаралельне вікно вакуумної камери, виконане з монокристалічного хлористого калію і спрямовувалося на зразок, що знаходився в тримачі. Густина енергії випромінювання, яка попадала на зразок, змінювалась шляхом переміщення зразка в горизонтальній площині відносно фокуса лінзи. Світловідбивні пластини модулятора в зачиненому положенні відсікали випромінювання CO₂ лазера і скеровували його на поглинач, що охолоджувався водою. Контроль потужності лазерного випромінювання здійснювався за допомогою вимірювача прохідного типу.

2.2. Методика дослідження формування структури і морфології приповерхневих шарів

Характер лазерного впливу на напівпровідникові матеріали в значній мірі визначається станом підготовленої поверхні зразка, що визначає коефіцієнти поглинання і відбивання від його поверхні. Порогова густина потужності лазера, що визначає плавлення матеріалу в значній мірі визначається можливою структурною недосконалістю його поверхні. А тому, лазерна обробка досліджуваних нами зразків проводилась на зразках, що піддавалися динамічному хіміко-механічному поліруванню, або на досконалих сколах монокристалів

Лазерному опроміненню піддавалися зразки з відповідною кристалографічною орієнтацією монокристалів кремнію, фосфіду індію і антимоніду кадмію. Монокристалічні злитки розрізали стрічковою пилою на прямокутні бруски 10x10x20 мм, які розколювали на пластини 10x10x1 мм. Розколювання брусків здійснювалося при їх охолодженні рідким азотом. При необхідності, зразки шліфували і полірували алмазними пастами, а для зняття механічно порушеного шару піддавали їх хімічному травленню. Контроль якості обробленої поверхні з чистотою до 14 класу здійснювали з допомогою оптичного мікроскопа.

Поверхня хімічно обробленого кристалу може містити інородні атоми, адсорбовані з травника або навколишньої атмосфери, продукти хімічних реакцій тощо. Така наявність на поверхні зразків фонових домішок при лазерному опроміненні, може призвести до їх легування та, відповідно, неконтрольованої зміни електрофізичних властивостей приповерхневого шару. До того ж, аналогічний процес може мати місце при взаємодії рідкої фази кристалів з навколишньою атмосферою. З метою вилучення згаданих негативних факторів опромінення зразків часто проводилося на сколах монокристалів, одержаних в умовах високого вакууму.

Нанесення тонких металічних і напівпровідникових шарів на монокристалічні напівпровідникові зразки з метою їх легування, здійснювалось методами вакуумного термічного чи лазерного випаровування матеріалів. Випаровування легуючих домішок проводилось зі спеціальних випарників з використанням традиційної технології.

Процеси лазерного випаровування і конденсації речовини на підкладки здійснювалось за допомогою імпульсного лазера у вакуумі нижче 10^{-4} Па. Оптичний квантовий генератор працював як в режимі вільної генерації, так і в режимі модульованої добротності. Випромінювання в режимі вільної генерації було багатомодовим і характеризувалось складним профілем розподілу інтенсивності за перерізом пучка. Модуляція добротності рубінового лазера здійснювалась з допомогою просвітлюючих фільтрів (пасивних затворів), які розміщували між глухим дзеркалом і активним елементом. В якості пасивних затворів застосовувалось фототропне скло типу КС-19 (для резонатора з рубіновим активним елементом) і фототропне скло LIF (для резонатора з неодимовим елементом). Шляхом зміни рівня початкового пропускання пасивного затвора, тривалості і інтенсивності імпульса накачки, реалізувався режим одиничного велетенського імпульсу з півшириною 30-50 нс і піковою потужністю 10^5 - 10^9 мВт або режим серії з 1-15 моноімпульсів з інтервалом між ними 40-50 мкс.

Для нагріву і випаровування матеріалу промінь лазера фокусувався на поверхні мішені з допомогою змінних лінз або спеціальним об'єктивом, що дозволяло вирівнювати інтенсивність лазерного випромінювання за перерізом пучка до 4-5%. Для послаблення краплинного ефекту при випаровуванні мішені імпульсом лазера, який працював в режимі вільної генерації, проводилось розфокусування і діафрагмування променя. Випарувана речовина осідала на поверхні підкладки закріпленої на нагрівачі, який забезпечував її нагрівання до максимальної температури 1100°C . Підкладки розташовувались паралельно мішені на відстані 1-10 см.

Товщина сформованих плівок визначалась за допомогою інтерференційного мікроскопа МІІІ-16.

Для дослідження оптичних і електрофізичних властивостей шарів і сформованих структур при дії лазерного випромінювання, з опромінених кристалів виготовлялись зразки відповідних форм і розмірів.

На поверхні перекристалізованих зразків кремнію для дослідження властивостей сформованих р-п переходів методом хімічного травлення створювали мезаструктури площею від 10^{-3} до 10^{-2} см². Захист поверхні кристалів перед обробкою в травнику здійснювався хімічно стійким лаком (ХСЛ). Травлення проводилось до повного видалення перекристалізованого шару в незахищених місцях пластини. На виготовлені зразки наносили контакти паянням з застосуванням захисного флюсу, або контакти створювали методом вакуумного напилення відповідних металів з подальшим їх відпалом. Розпайка зразків при монтажі у вимірювальних приладах проводилась мідним дротом діаметром 30 мкм.

На сформованих субмікронних легованих шарах фосфіду індію, одержаних лазерною твердофазною дифузією домішок, методом фотолітографічного травлення були виготовлені мезаструктури з діаметром фоточутливої площадки 0,2 мм, де пасивуючим покриттям слугувала плівка Si₃N₄.

2.3. Методика дослідження структури та електрофізичних властивостей напівпровідникових матеріалів

Дослідження мікроструктури поверхні досліджуваних зразків проводилось оптичним мікроскопом Metalloplan фірми Leitz, а також з допомогою скануючого електронного мікроскопа Zeiss EVO 40XVP. Оптичний мікроскоп зі змінними об'єктивами і цифровою CCD матрицею давав можливість одержувати зображення в межах від 30^x до 1500^x з роздільною здатністю до 0,25 мкм.

Характер розподілу дислокацій виявляли шляхом селективного травлення. Щільність дислокацій визначалась шляхом підрахунку числа ямок травлення на одиниці площі.

Ступінь структурної досконалості поверхневих шарів визначалась методом кривих гойдання на двокристальному X – променевому монохроматорі. Монохроматизація пучка досягалась при відбиванні X – променевого випромінювання від кристалографічної площини (220) досконалих монокристалів кремнію. Густина дефектів в зразках після впливу лазерного імпульсу оцінювалась за формулі $N_D = W^2 / kV^2$ (W – півширина лінії відбивання, k – числовий коефіцієнт, V – вектор Бюргерса).

Концентраційні профілі розподілу домішок в зразках досліджувались методом вторинної іонної мас-спектроскопії на іонному мікроаналізаторі типу SMI-300 фірми "Камека". Найбільш важливими особливостями метода є дуже низький поріг чутливості для більшості елементів ($< 10^{-4}$ моноатомного шару), вимірювання профілів концентрації малої кількості домішок з роздільною здатністю по глибині $\leq 50 \text{ \AA}$, роздільна здатність по поверхні порядку мікрона, можливість ізотопічного аналізу і виявлення елементів з малими атомними номерами (H, Li, Be і т. д.).

Аналіз поверхневих шарів зразків проводився також методом оже-електронної спектроскопії на оже-скануючому мікроскопі JAMP-10S фірми Jeol. В комбінації з іонним розпиленням характерну для оже-електронної спектроскопії чутливість до стану поверхні використовують для визначення профіля концентрації елементів по глибині з роздільною здатністю декілька атомних шарів і просторовою роздільною здатністю 50 нм. Іонне травлення досліджуваних структур здійснювалось при постійному тиску аргону $\sim 4 \cdot 10^{-7}$ Па пучком з енергією 0,5; 1;3 кеВ. Найбільша густина пучка складала $2 \cdot 10^{-4}$ А/см², що дозволяло здійснювати травлення з максимальною швидкістю 20 нм/хв. Для вивчення мікроструктури поверхні в установці JAMP-10S передбачений скануючий оже-електронний аналізатор, який дозволяв одержувати зображення в оже-електронах, яке свідчить про двомірний

розподіл елементів на поверхні. При цьому, для контролю за рельєфом поверхні і вибору ділянок, цікавих для аналізу, використовувалось звичайне вторинно-емісійне зображення.

Розподіл концентрації носіїв заряду в легованих шарах визначали методом вольт-ємнісних вимірювань на установці PN4200 фірми Polaron. Ця установка являє собою електрохімічну напівпровідникову профілюючу систему, яка вимірює електрично активну концентрацію носіїв в діапазоні від 10^{13} до 10^{19} см^{-3} (в залежності від якості матеріалу). На відміну від звичайного C-V аналізу, в якому використовується металевий контакт Шоткі, в профілометрі використовується електрохімічний контакт, який дозволяє проводити вимірювання на необмежену глибину проби. Постійне низьке (переважно нульове) зміщення дозволяє вимірювати електрично активну концентрацію носіїв в шести порядках величини, а автоматичне вимірювання травлення може дати роздільну здатність по глибині 0,01 мікрон.

Вольт-амперні характеристики p-n структур, одержаних в результаті лазерного впливу на досліджувані напівпровідники, реєстрували на постійному струмі при кімнатній температурі. Відміна від стандартної методики полягає в тому, що при запису лінійно змінювався струм через зразок, а не напруга. Таке схемо-технічне вирішення має переваги при дослідженні N і S - подібних ВАХ (наприклад тунельних діодів і тиристорів), а також полегшує вивчення зворотніх гілок ВАХ p-n переходів в зоні пробою.

Вивчення спектральних характеристик фоточутливих структур і перекристалізованих шарів проводилось в режимах холостого ходу, короткого замикання і при підключенні до зразків постійного зміщення. В якості монохроматора використовувався інфрачервоний спектрометр ИКС-31.

Висновки до розділу 2

1. Наведено опис лазерних установок, які використовувалися при проведенні експериментальних робіт, розглянуто методи керування параметрами лазерного випромінювання і способи лазерної променевої обробки матеріалів.
2. Висвітлено експериментальні методики характеристики отриманих напівпровідникових структур. Зокрема, описано методики визначення концентраційних профілів розподілу легуючих домішок методом вторинної іонної мас-спектроскопії, оже-електронної спектроскопії, методики визначення вольт-ємнісних, вольт-амперних та спектральних характеристик в досліджуваних зразках.

РОЗДІЛ 3

ФОРМУВАННЯ МОРФОЛОГІЇ ПОВЕРХНІ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ ПРИ ДІЇ ІМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ

3.1 Нестійкості формування поверхні розділу фаз у зонах дії імпульсного лазерного випромінювання на напівпровідники

Взаємодія лазерного випромінювання з напівпровідниками є предметом багатьох сучасних досліджень у зв'язку з розвитком нових нерівноважних методів спланованої зміни структури і електрофізичних властивостей матеріалів - лазерного твердофазного легування та лазерного відпалу напівпровідників [103, 104].

Найдетальніше вивчено особливості дії на матеріали наносекундних лазерних імпульсів тривалістю 10 - 100 нс. Чисельне моделювання дозволяє дослідити часову залежність температури на поверхні зони дії лазерного випромінювання, а також на різних глибинах від поверхні зразків у цьому часовому режимі лазерної обробки [33]. Що ж стосується впливу на матеріали імпульсів лазерного випромінювання мілісекундного і секундного діапазонів, то для цих часових режимів лазерної дії існують лише дуже наближені методи розрахунку температурних полів, що не враховують важливих фізичних процесів і механізмів нагрівання, які є визначальними для вказаних часових діапазонів роботи лазерів. Суттєва нерівноважність процесів, що відбуваються в зонах дії імпульсного лазерного випромінювання, призводить до виникнення нових фізичних явищ, зумовлених нестійкостями параметрів напівпровідників та самоорганізацією в системах, виведених із стану термодинамічної рівноваги. Зокрема в ЕДП, згенерованій у напівпровідниках під дією лазерного

випромінювання, характерне спонтанне розшарування однорідного стану температури кристалічної ґратки і концентрації носіїв заряду [105, 106].

Проведено математичне моделювання динамічних процесів зміни морфології поверхні напівпровідників.

Розглянемо задачу лапласійного росту, яка може бути сформульована наступним чином [110, 111].

Нехай досліджується ріст двомірної області D в припущенні, що її границею є dD , яка представляє фізичну поверхню, що є аналітичною кривою Жордана Γ . Поле j ззовні області D , задовольняє рівнянню Лапласа:

$$\Delta j = 0 \quad (3.1)$$

Границя dD рухається з швидкістю, пропорційною до нормального градієнту поля на поверхні. Тому еволюція поверхні описується наступним рівнянням

$$v_n = -\nabla_n j|_{\Gamma} \quad (3.2)$$

Потенціальне поле j задовольняє наступній граничній умові на поверхні

$$j|_{\Gamma} = d_0 k|_{\Gamma} \quad (3.3)$$

де k – кривизна поверхні Γ , d_0 – безрозмірна величина поверхневого натягу.

Рівняння (3.1)-(3.3) визначають задачу з рухомою поверхнею, або задачу Стефана. Ключовим моментом при розв'язуванні задачі Стефана є знаходження рухомої границі і визначення розподілу поля j (див, наприклад [107-109]).

Використання методів конформного відображення, які ґрунтуються на теоремі Рімана про відображення, дозволяє спростити вище поставлену

задачу. Рівняння (3.1)-(3.3) є еквівалентні рівнянням руху деякого поля, які отримані в [106-109].

$$\begin{aligned} \frac{\partial \eta(\theta, t)}{\partial t} &= \frac{1}{R(t)} \frac{\partial \eta(\theta, t)}{\partial \theta} \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\theta' v_n(\theta', t) \eta(\theta', t) \cot \frac{\theta' - \theta}{2} \\ &- \frac{\eta(\theta, t)}{R(t)} \left[\eta(\theta, t) v_n(\theta, t) - \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \eta(\theta', t) d\theta' \right] + \frac{\eta^2(\theta, t) v_n(\theta, t)}{R(t)} \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\theta' \ln \eta(\theta', t) \cot \frac{\theta' - \theta}{2} \\ &- \frac{\eta(\theta, t)}{R(t)} \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\theta' v_n(\theta', t) \eta(\theta, t) \cot \frac{\theta' - \theta}{2}, \end{aligned} \quad (3.4)$$

У цьому випадку поле $\eta(\theta, t) = \left| \frac{\partial \Gamma(\theta, t)}{\partial \theta} \right|$ описує розтяг поверхні Γ . Радіус R і

нормальна швидкість v_n задовольняють наступним рівнянням:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\theta' \eta(\theta', t) v_n(\theta', t), \quad (3.5)$$

$$v_n(\theta, \eta, t) = \frac{\eta(\theta, t)}{R(t)} \left(1 - \frac{1}{R(t)} \frac{\partial^2 \eta}{\partial \theta^2} \right). \quad (3.6)$$

Водночас, рівняння (3.4)-(3.6) є більш зручними для комп'ютерного моделювання. Ці рівняння є одномірними рівняннями і визначені на інтервалі $[0, 2\pi]$.

Розглянемо лінійну стійкість циліндричної границі фаз. В цьому випадку природно припустити, що $d(q, h) = d_0 = \text{const}$. Лінійний аналіз стійкості при $d(q, h) = d_0 = \text{const}$ з збуренням $\delta \eta = \delta \eta_0 \exp\left(\int_0^t \gamma(t') dt' + ik\theta\right)$, $k = \pm(1, 2, \dots)$ дає наступне характеристичне рівняння [146]

$$\gamma = \frac{1}{R} \left[k - 2 + \frac{d_0}{R \phi_0} k^2 (1 - k) \right] \quad (3.7)$$

З рівняння (3.7) видно, що нестійкість виникає при короткохвильових флуктуаціях для $k > 2$, що підтверджується експериментальними даними про

нестійкість границі розділу фаз задачі Стефана. При $d_0 \neq 0$ флуктуації з хвильовим числом

$$k_0 = \frac{1}{3} \left(\sqrt{1 + 3 \left(\frac{d_0 \rho_\sigma}{R \varphi_0} \right)^{-1}} - 1 \right) \quad (3.8)$$

мають максимальний інкремент зростання. Нестійкість при $d_0 \rightarrow 0$ спостерігається в широкому спектрі хвильових векторів, що призводить до складних фрактальних структур при формуванні дендритів. При цьому поверхнева енергія зменшує область нестійкості хвильового вектора і визначає деякий мінімальний радіус кривизни дендриту.

Дані теоретичного аналізу добре узгоджуються з даними експерименту. Зокрема морфологія поверхні залежить від початкової температури зразків. При збільшенні T_0 рельєф поверхні стає мілкішим, а середня відстань між областями локальних проплавів зменшується. Крім цього, локальні проплави з'являються незалежно від того, чи застосовувались в процесі опромінення пристрої, які підвищували однорідність лазерного випромінювання. Широкий спектр хвильових векторів показує, що початкові умови (кристалографічна орієнтація) мають вирішальне значення на формування кінцевого вигляду проплавів. Тобто внаслідок анізотропії теплофізичних характеристик матеріалів тепловий потік на поверхні буде поширюватися в напрямку найбільшої теплопровідності матеріалу. Крім цього, локальний нагрів поверхні на початковій стадії плавлення може також призводити до виникнення термічних напружень і деформацій, що підсилює анізотропію теплофізичних характеристик поверхневих шарів.

Рівняння (3.4)-(3.6) не є безпосередньо пов'язані з фізичним механізмом, що визначає рух границі розділу фаз в реальному просторі. Вони визначають перетворення закону відображення кола в контур Γ , який заданий нормальною швидкістю руху контуру v_n і тому вони можуть описувати широкий спектр явищ плавлення, кристалізації, горіння, осадження і т.д.[104,106].

Числове моделювання профілів поверхневої динаміки. Нами було проаналізовано систему нелінійних інтегро-диференціальних рівнянь для чисельного дослідження параметрів, характерних для напівпровідників. Основою нашого чисельного моделювання є апроксимації шуканих функцій тригонометричними поліномами. Це дає можливість використовувати для обчислень сингулярних інтегралів добре відому квадратурну формулу.

В результаті рівняння (3.4)-(3.6) зводяться до системи звичайних нелінійних диференціальних рівнянь з повним якобіаном, до якої застосовується метод прямих.

Знаючи еволюцію в часі змінної η , за допомогою стандартних перетворень, та використовуючи рівняння (3.9, 3.10)

$$dy = \frac{R(t)d\theta}{\eta(\theta,t)} \sin\left(\theta + \psi(\theta) + \frac{\pi}{2}\right), \quad (3.9)$$

$$dx = \frac{R(t)d\theta}{\eta(\theta,t)} \cos\left(\theta + \psi(\theta) + \frac{\pi}{2}\right) \quad (3.10)$$

можна отримати шуканий розв'язок у вигляді поверхні розділу фаз.

В числових дослідженнях вивчали еволюцію поверхні розділу фаз в залежності від типу початкових збурень $dh|_{t=0}$ та поверхневої енергії d_0 . На Рис. 3.1 представлені характерні форми неоднорідних розподілів змінних і відповідні поверхні для різних моментів часу. З отриманих результатів (рис.3.1) також випливає, що відносно плавні зміни границі розділу фаз відповідають чітко вираженим змінам поля h а значить і кута u . Тому невелика неточність в побудові поля h фактично не призводить до суттєвих змін геометрії границі розділу фаз. Крім того, з рис. 3.1 видно, що відносно плавні ділянки значної довжини, стискаються при відображенні на відрізок $[0,2\pi]$, а різкі зміни контуру Γ розтягуються. Таке відображення контуру Γ на $[0,2\pi]$ є адаптивним по відношенню до інформації про деталі геометричної структури границі розділу фаз.

Структури, отримані комп'ютерним моделюванням, сильно залежать від початкових збурень. На графіках, представлених на рисунках (Рис. 3.1 а, в)

основна відмінність визначається періодом початкових умов. З іншого боку, форма структур в значній мірі залежить від значення поверхневої енергії. Збільшення поверхневої енергії веде до більш плавної форми структур, а зменшення поверхневої енергії веде до більшого різноманіття структур. Ця властивість добре узгоджується з результатами аналітичного дослідження системи.

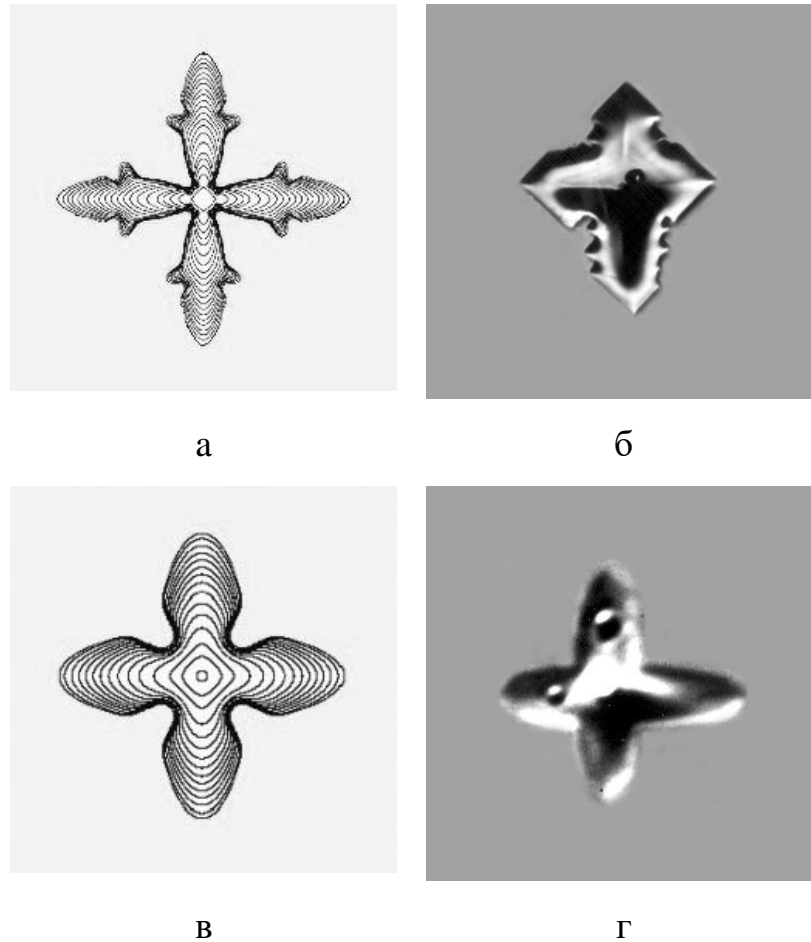


Рис. 3.1 а, в – чисельне моделювання динаміки поверхні для різних значень анізотропії поверхневого тиску, б, г – мікрофотографії поверхні Si в зоні дії лазерного випромінювання

Для моделювання анізотропного росту кристалу був використаний аналогічно [111] наступний вираз

$$d_0 = (1 - 15\gamma_4 \cos 4\gamma) d_0 = \left[1 - 15\gamma_4 \cos 4 \left(\theta - \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\theta' \ln \eta(\theta') \cot \frac{\theta' - \theta}{2} \right) \right] d_0. \quad (3.11)$$

Поверхня, яка відповідає капілярній довжині (11), у відповідності до анізотропії енергії, має форму чітко вираженого хреста (рис. 3.1), хоча спочатку поверхня була представлена кругом аж до $\delta v_n|_{t=0} \approx 10^{-5}$. Згідно значенню γ_4 така анізотропія виражається в малих або великих значеннях R і t . Реалізовані розподіли дещо залежать від початкових збурень і часто скорочуються до складних і екзотичних поверхонь. Тому запропонований метод визначення неоднорідних розподілів дозволяє ефективно досліджувати особливості формування структури на фронті фазового переходу.

При моделюванні ми досліджували зростання профілів поверхні для початкового збурення $\eta(\theta, t_0 = 0) = 1 - 0.0001 \cos(4\theta)$. Числові дослідження відображають тільки початкову стадію процесів зростання і добре узгоджуються з експериментальними результатами, показаними на рис. 3.2 і рис. 3.3.

Результати комп'ютерного моделювання динаміки формування поверхні проплаву на основі цієї математичної моделі добре узгоджуються з експериментальними даними і вказують на фрактальний характер формування поверхні проплаву.

Встановлено, що незалежно від довжини хвилі лазерного випромінювання і часових параметрів імпульсів, плавлення матеріалу на початковій стадії процесу має локальний характер і відбувається в окремих дискретних областях пластини, в яких знаходяться максимуми температурного поля.

Експериментальне дослідження ефектів, пов'язаних з локальним плавленням матеріалів у зонах дії лазерного випромінювання, (без впливу додаткових чинників, до яких, в першу чергу, відносяться термічні напруження і анізотропія термофізичних характеристик кристалів) проводились на аморфних шарах B_2O_3 , нанесених на поверхню монокристалів Si.

При порогових густинах енергії світлового потоку на поверхні нанесених шарів формуються локально проплавлені області, які після кристалізації мають характерну дископодібну форму (рис. 3.2 а). При збільшенні густини енергії світлового потоку, дископодібні лунки проплавів формують поверхневу періодичну структуру (рис. 3.2 б), яка підтверджує факт формування неоднорідних квазіперіодичних температурних полів з великою амплітудою в напівпровідниках під дією однорідного лазерного випромінювання.

Морфологія поверхні пластин Si під дією анізотропії (власної і наведеної термічними напруженнями) теплофізичних характеристик кристалів в зонах дії імпульсів лазерного випромінювання мілісекундного і секундного діапазонів показана на рис. 3.3. Внаслідок анізотропії властивостей кристалів тепловий потік поширюється від гарячих точок в напрямках найбільшої теплопровідності, які співпадають з діагоналями квадратів на площині (100) і бісектрисами кутів трикутників на площині (111) (рис. 3.3).

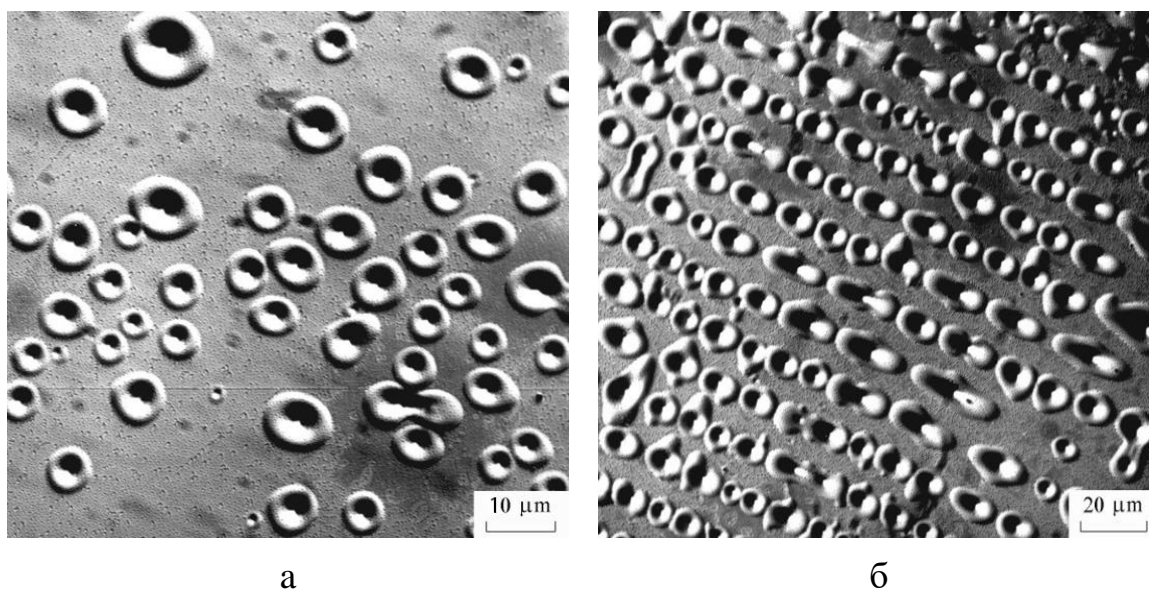


Рис. 3.2. Морфологія поверхні двошарової структури B_2O_3 - Si в зоні дії секундного імпульсу випромінювання CO_2 лазера. Густина світлового потоку становила: а – 850 Вт/см^2 ; б – 900 Вт/см^2

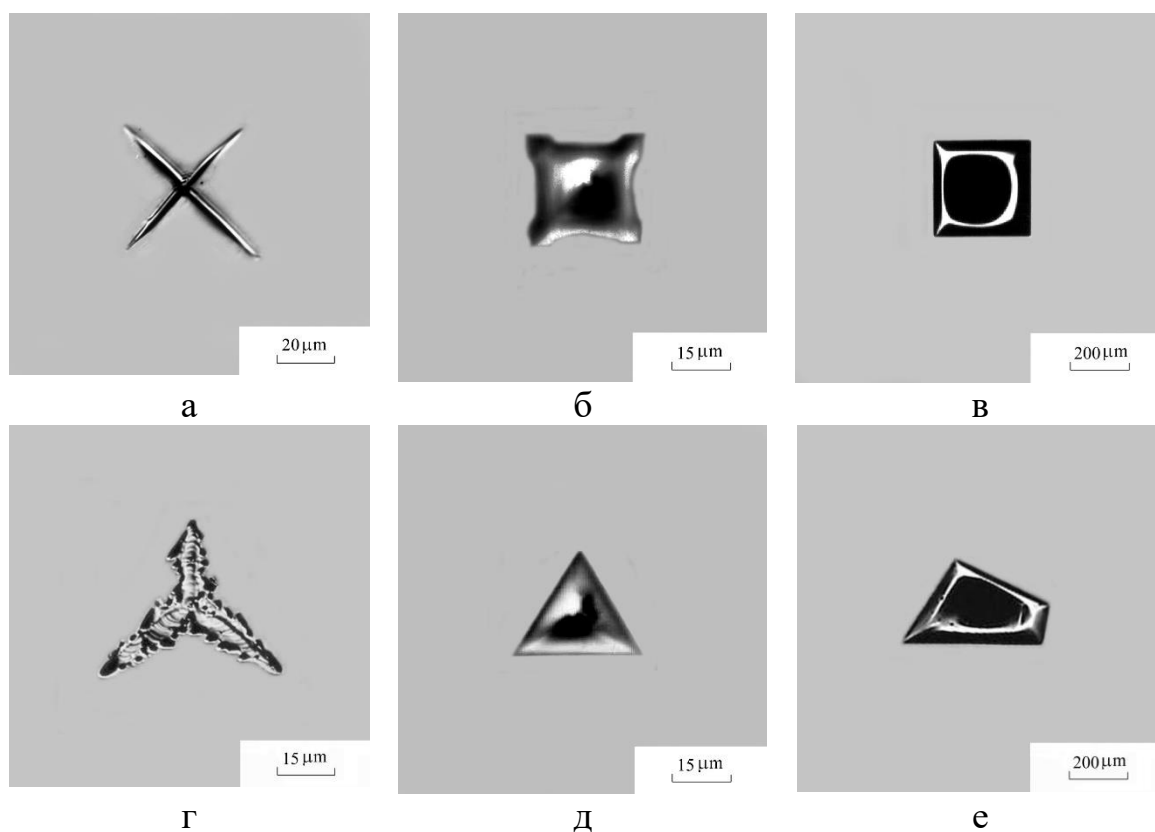


Рис. 3.3. Мікрофотографії поверхні Si в зоні дії мілісекундних імпульсів неодимового лазера (а, б, г, д) і секундних імпульсів випромінювання CO₂ лазера (в, е). Орієнтація поверхні: а, б, в – (100), г,д – (111), е – зріз під кутом 6° до площини (100)

Крім того, локальний нагрів поверхні анізотропних напівпровідників на початковій стадії плавлення може призводити до наведення термічних напружень і деформацій, підсилюючи анізотропію теплофізичних характеристик кристалів (рис. 3.3 а, г). Слід зазначити, що в міру збільшення густини світлового потоку відбувається зменшення ступеня впливу неоднорідного нагрівання поверхні на наведену анізотропію характеристик матеріалу. Цей факт пов'язаний, очевидно, з підвищенням температури поверхневих шарів у цілому, що призводить, по-перше, до зменшення рівня термічних напружень, і, по-друге, до зменшення теплопровідності матеріалу, яка у свою чергу спричиняє затримку в русі фронту плавлення вздовж певних кристалографічних напрямків на поверхні пластини.

3.2 Характер впливу сил поверхневого натягу на морфологію поверхні та нестійкість плоского фронту кристалізації при лазерному плавленні та легуванні напівпровідникових матеріалів

В певному діапазоні енергій лазерних імпульсів, достатніх для утворення в зонах дії світлового потоку тонкого розплавленого шару, на поверхні кристалів виникають виступи круглої форми діаметром 5-10 мкм і висотою 1-2 мкм (рис. 3.4) [87]. При цьому площа поверхні всередині кола розташована на 0,5 мкм нижче від поверхні перекристалізованого шару. Окремі кільцеві утворення можуть перекриватися, в результаті чого на поверхні відбувається формування періодичної структури, орієнтованої вздовж певних кристалографічних напрямів (рис. 3.4). Наприклад, для CdSb виступи орієнтовані паралельно до кристалографічних напрямів $\langle 010 \rangle$ і $\langle 100 \rangle$ для площин (100) і (010), відповідно. Аналіз рельєфу поверхні дозволяє зробити висновок, що виступи утворюються на розривах розплавленого шару і пов'язані з дією сил поверхневого натягу. Сили, які призводять до переміщення розплаву в горизонтальній площині, зумовлені неоднорідним поверхневим натягом. Необхідно відзначити, що локальні розриви спостерігаються тільки при достатньо тонких розплавлених шарах, коли час існування рідкої фази (a , значить, і величина сили поверхневого натягу) є малим. Формування розривів відбувається за рахунок неоднорідних сил поверхневого натягу в розплаві. Оскільки температурне поле в напівпровідниковій підкладці є неоднорідним, то в точках, які відповідають максимумам температури, сили поверхневого натягу є мінімальними (рис. 3.5). Якщо при цьому температура поверхні розплавленого шару є суттєво нижчою, ніж температури на границі розділу твердої і рідкої фаз (що у випадку дії на напівпровідники забезпечується за рахунок конвективного теплообміну і за рахунок випромінювального охолодження поверхні розплаву) [88], то може виникнути конвективна нестійкість Марангоні [112].

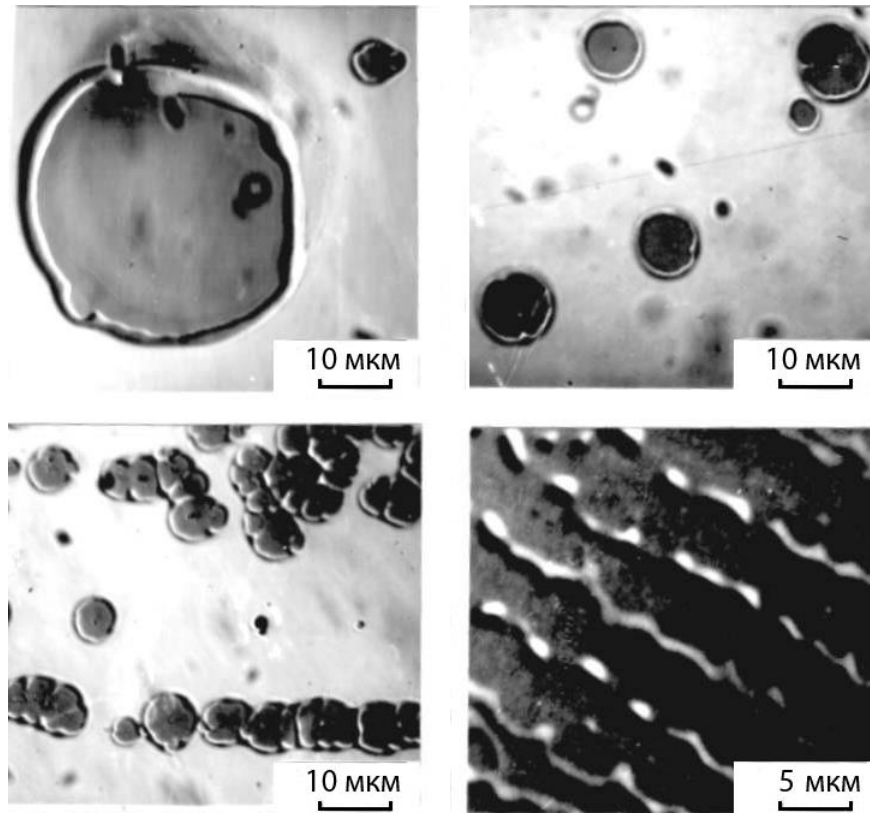


Рис. 3.4. Морфологія поверхні (100) CdSb, опромінена мілісекундними імпульсами неодимового лазера з різною густиною енергії лазерного випромінювання

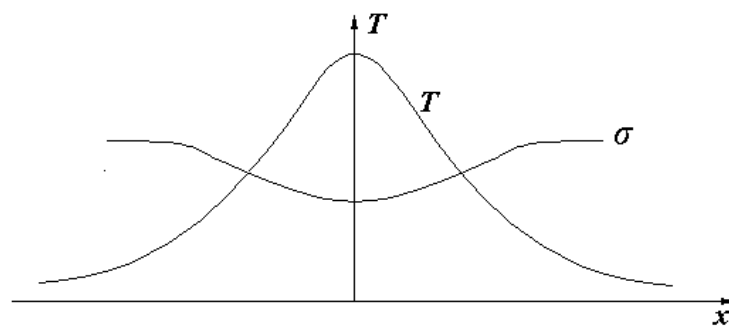


Рис. 3.5. Схематичне зображення залежності сил поверхневого натягу в приповерхневому шарі розплаву в області неоднорідної температури

Встановлено, що середня відстань d між центрами кільцевих утворень залежить від початкової температури зразків T . При $T = 80^\circ \text{ K}$ відстань d в півтора рази перевищує відповідне значення d отримане при $T = 300^\circ \text{ K}$. Крім того, еволюція поверхневих структур в залежності від зміни T співпадає з закономірностями зміни температурних полів в напівпровідниках в залежності від початкової температури напівпровідникової пластини.

Характерною особливістю дії на напівпровідники мілісекундних лазерних імпульсів з густиною енергії, яка перевищує поріг плавлення матеріалу, є формування після перекристалізації складного профілю поверхні, обумовленого дією сил поверхневого натягу в розплаві. З моменту виникнення в зоні дії лазерного випромінювання рідкої фази матеріалу сили поверхневого натягу намагаються змінити конфігурацію розплавленого об'єму таким чином, щоб поверхнева енергія була мінімальною [113]. Одночасно з формуванням поверхні розплаву під дією сил поверхневого натягу проходить зменшення його об'єму внаслідок кристалізації, яка відбувається в напрямі опроміненої поверхні від границі розділу фаз (теплопередача в підкладку в умовах експерименту суттєво переважає випромінювальне охолодження поверхні). Кінцевий профіль поверхні перекристалізованого об'єму матеріалу залежить від співвідношення характерного часу дії сил поверхневого натягу $t(x)$ і часу кристалізації. Величину $t(x)$ можна оцінити розділивши розміри зразка ($\sim 1 \text{ см}$) на швидкість поширення капілярних хвиль ($\sim 10 \text{ м/с}$), що дає значення $\sim 10^{-3} \text{ с}$. Таким чином, при плавленні напівпровідників в зонах дії мілісекундних лазерних імпульсів час існування рідкої фази матеріалу є співмірним з часом дії сил поверхневого натягу, що призводить до формування відповідного профілю поверхні перекристалізованих шарів. При певних значеннях густини світлового потоку в зонах дії випромінювання спостерігаються чіткі сліди плавлення. При цьому по периметру зразків формується характерний виступ (рис. 3.6). Неоднорідні температурні умови кристалізації в периферійній частині зразків призводять до виникнення складного рельєфу поверхні, в цей же час основна частина поверхні зразків є гладкою. Незважаючи на складний

рельєф поверхні, границя розділу перекристалізованого шару і матриці кристалу є плоскою.

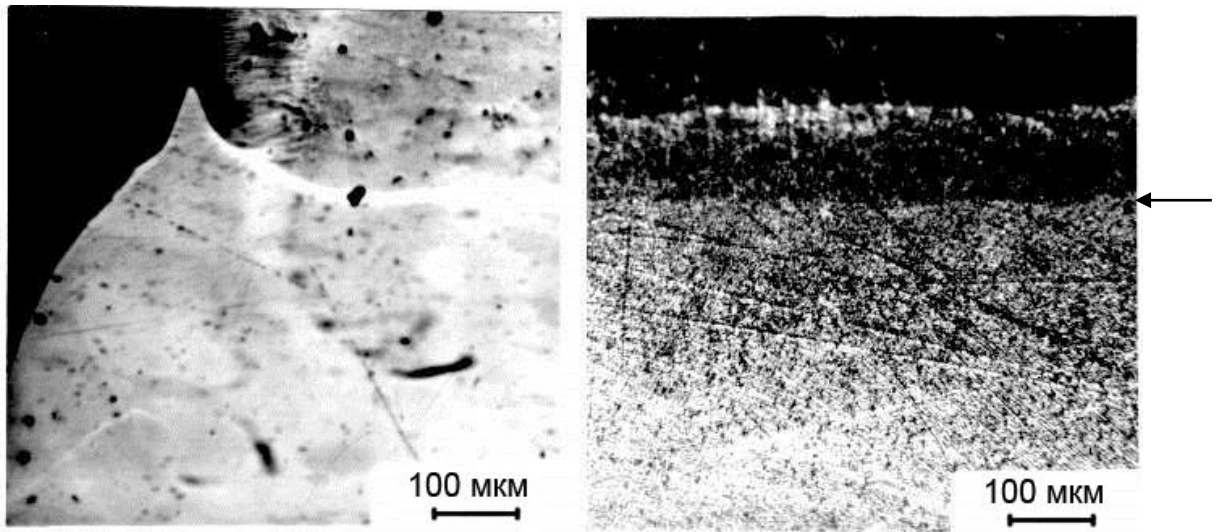


Рис. 3.6. Фотографії косих шліфів зразків германію з перекристалізованим шаром. Границя розділу фаз позначена стрілкою

Розглянемо механізм формування комірчастої структури на поверхні нелегованих напівпровідників під дією мілісекундних лазерних імпульсів. За час перекристалізації розплавленого шару температура поверхні розплаву за рахунок конвективного і випромінювального теплообмінів може набути суттєво нижчого значення, ніж температура фазового переходу. В цьому випадку плоска границя фронту кристалізації може виявитися нестійкою відносно неоднорідних флуктуацій температури і неоднорідних переміщень площини розділу фаз.

При зміщенні певної області перекристалізованого шару в напрямі зовнішньої поверхні кристалу збільшується тепловідвід від вказаної області, що, в свою чергу, призводить до збільшення швидкості її кристалізації. В результаті чого, наростаючими стають збурення, які призводять до руйнування плоского фронту кристалізації.

Стан вказаної системи може бути розрахований за допомогою температури рідкої T_1 і твердої T_2 фаз, які задовільняють рівняння теплопровідності

$$c_i \rho \frac{\partial T}{\partial t} = K_i(T_i) \Delta T_i, \quad (3.12)$$

де: c_i - теплоємність, $K_i(T_i)$ - теплопровідність, ρ - густина, $i = 1, 2$ (індекси 1, 2 відповідають рідкій і твердій фазам). Рівняння необхідно доповнити рівнянням балансу енергії :

$$\vec{v}L = K_2 \vec{\nabla} T_2 - K_1 \vec{\nabla} T_1 \Big|_s, \quad (3.13)$$

де: v - швидкість руху границі розділу фаз, L - питома теплота переходу, s - границя розділу фаз.

Переходячи до системи координат, яка рухається зі швидкістю v , отримаємо систему рівнянь, яка допускає наступні стаціонарні розв'язки:

$$T_i = T_0 + G_i \frac{a_i}{v} (1 - e^{-\frac{vx}{a_i}}), \quad (3.14)$$

де: T - температура кристалізації, G - градієнти на границі розділу фаз, які визначаються відповідними граничними умовами. Наприклад, для кристалу товщиною L :

$$G_i = (1 - e^{-v l_i / a_i}) \frac{T_i^0 - T_0}{a_i}, \quad \text{де} \quad T_i^0 - \text{температура на відповідних границях}$$

кристалу, $l_1, l_2 = L - l_1$ - віддаль від плоскої поверхні розділу фаз до зовнішніх поверхонь рідкої і твердої фаз, $a_i = k_i (c_i \rho)^{-1}$, вісь OX - нормальна до плоскої границі фронту кристалізації.

Для дослідження на стійкість введемо збурення температури $\theta_i(x)$ і границі розділу фаз δ :

$$\begin{aligned} T_i &= T_i(x) + \theta_i(x) \exp(-\gamma t + iKy) \\ \delta &= \delta_0 \exp(-\gamma t + iKy) \end{aligned}, \quad (3.15)$$

Враховуючи (3.15), а також зміну поверхневої енергії за рахунок кривизни $r^{-1} = K^2 \delta$ можна отримати співвідношення, яке зв'язує флуктуації $\theta_i(0)$ і σ_0 :

$$\theta_i(0) = -(-G_i + pK^2)\delta_0, \quad (3.16)$$

де: $p = T_0 \cdot \sigma / L$, σ - питома вільна поверхнева енергія.

Лінеаризуючи рівняння (3.12) в рухомій системі координат по $\theta_i(x)$, знаходимо:

$$\Theta_i'' + \frac{v}{a_i} \Theta_i' - \left(K^2 - \frac{\gamma}{a_i} \right) \Theta_i = 0, \quad (3.17)$$

Рівняння балансу тепла на границі розділу фаз для цього випадку легко отримати з (3.13), лінеаризуючи його по θ_i і δ_0 :

$$-\gamma K = K_2 \theta_2'(0) - K_1 \theta_1(0) - K_2 \frac{v}{a_2} G_2 + K_1 \frac{v}{a_1} G_1. \quad (3.18)$$

З (3.16-3.18) знаходимо наступне дисперсійне рівняння в параметричному вигляді:

$$\begin{aligned} \alpha_1^2 - \alpha_1 \frac{v}{a_2} - k^2 + \frac{\gamma}{a_2} &= 0, & \alpha_2^2 - \alpha_2 \frac{v}{a_2} - k^2 + \frac{\gamma}{a_2} &= 0, \\ \gamma L = K_2 \frac{v}{a_2} G_2 - K_1 \frac{v}{a_1} G_1 + \alpha_2 K_2 G_2 + \alpha_1 K_1 G_1 + p k^2 (\alpha_1 K_1 + \alpha_2 K_2). \end{aligned} \quad (3.19)$$

Границя розділу фаз є нестійкою, якщо для дійсних значень k існує значення $\gamma < 0$. Однак проаналізувати систему (3.19) досить складно. Для нашого випадку дослідимо поведінку дисперсійного рівняння (3.19) поблизу порогу нестійкості відносно короткохвильових флуктуацій, тобто при умові $\alpha_1 \gg v/a_1$; $\alpha_2 \gg v/a_2$.

В результаті з (3.19) отримуємо рівняння:

$$\gamma K = K_1 G_1 k + K_2 G_2 k + p k^3 (K_1 + K_2) + \left(K_2 \frac{G_2}{a_2} - K_1 \frac{G_1}{a_1} \right). \quad (3.20)$$

На границі реалізується нестійкість відносно хвильових чисел k поблизу

$$k_0 = \left[\frac{-K_2 G_2 - K_1 G_1}{3\rho(K_1 + K_2)} \right]^{\frac{1}{2}} \cong \left[\frac{(K_2 G_2)^2}{\rho a_1 a_2 c\rho} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (3.21)$$

при рівнях переохолодження, які задаються рівнянням

$$G_1 < -G_2 \frac{K_2}{K_1} \left(1 + \frac{3}{2} \cdot \frac{v}{a_2 k_0} + \frac{3}{2} \cdot \frac{v}{a_1 k_0} \right). \quad (3.22)$$

Як впливає з (3.21) - (3.22), нестійкість не пов'язана з конкретними залежностями теплофізичних параметрів від температури, а обумовлена переохолодженням поверхні розплаву, тому в лінійному наближенні ці залежності можна не враховувати.

Проаналізуємо закономірності зміни розмірів комірок із зміною зовнішніх умов проведення експерименту. Із виразу для G_1 впливає, що при підвищенні температури T_2^0 градієнт G_2 зменшується і, як впливає з (3.21), розмір комірок збільшується. В умовах високого вакууму, коли вдається виключити конвективний тепломін, температура T_1^0 може виявитися настільки високою, що умова нестійкості (3.22) взагалі не виконується, і рух плоскої границі розділу фаз є стійким. У випадку такого конвективного теплообміну, коли умова (3.22) виконується, але інкремент наростання є малим, то реалізується максимально можливий при даній температурі розмір комірок із середнім періодом $2\pi/k_0$. Як наслідок, розміри комірок в центрі зони дії лазерного випромінювання можуть бути більшими, ніж по краях, а в деяких випадках можуть формуватися недобудовані комірки і тільки в центральній частині кристалів.

Із залежності (3.21) знайдено, що при $T_1^0 = 300^\circ\text{K}$ характерні розміри комірок l для InSb і CdSb дорівнюють, відповідно, 10 і 20 мкм. Аналогічні розрахунки, проведені для легованих (імплантованих) напівпровідників в

умовах наносекундної лазерної дії при характерних швидкостях кристалізації ~ 1 м/с дають середнє значення для розміру комірок ~ 500 Å. При цьому збільшення швидкості кристалізації супроводжується зменшенням розмірів комірок [88]. Наприклад, зміна швидкості кристалізації від 4 м/с до 2 м/с супроводжується збільшенням розмірів комірок від 450 Å до 850 Å. Розрахункові дані задовільно співпадають з експериментальними результатами (рис. 3.7).

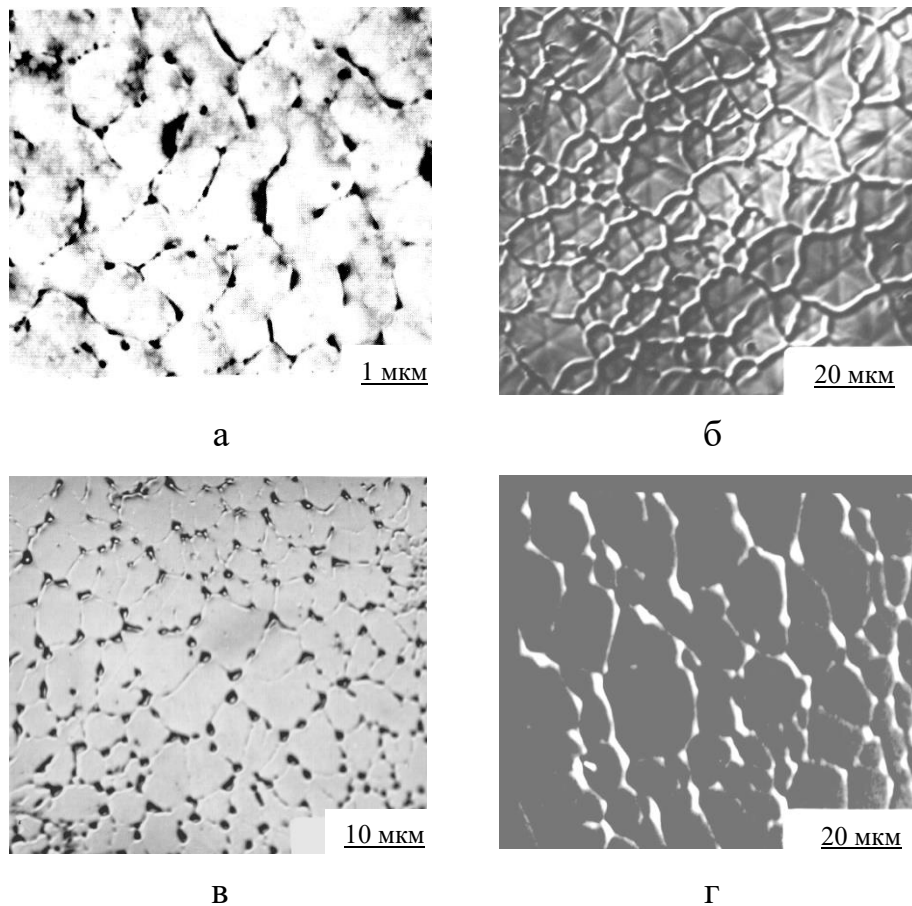


Рис. 3.7. Зображення морфології поверхневих шарів, перекристалізованих під дією імпульсного лазерного випромінювання: а - Si, наносекундний лазерний відпал; б, в, г - HgTe, InSb, CdSb, мілісекундний лазерний відпал

Необхідно зазначити, що розміри неоднорідних поверхневих структур, які формуються при конституційному переохолодженні розплаву, а також при дисоціації напівпровідників, характеризуються такими ж середніми

розмірами, як і комірки на основі легованих і нелегованих напівпровідників, відповідно.

Встановлено, що приповерхневі шари, перекристалізовані з рідкої фази під дією лазерних імпульсів, є неоднорідними за товщиною і характеризуються комірчастою структурою. Неоднорідності структури викликані нестійкістю плоского фронту кристалізації, яка має місце при лазерній рідкофазній епітаксії напівпровідникових шарів [16, 17]. Нестійкість плоского фронту кристалізації при дії на напівпровідники лазерного випромінювання виникає завдяки різним фізичним механізмам.

Найсуттєвіший вплив на процеси структуроутворення виявляють домішки при високих дозах легування, коли надлишок домішок, концентрація яких перевищує граничне значення їх розчинності, відтісняється до поверхні розплавленого шару в процесі його кристалізації. Особливістю перерозподілу домішок в цьому випадку, крім нерівноважної сегрегації легуючих елементів до поверхні, є формування накопичень лігатури у вигляді комірок у зв'язку з мікросегрегацією домішок, яка відбувається в напрямках, перпендикулярних до напрямку руху фронту кристалізації. При цьому стінки комірок складаються виключно з домішкових елементів (рис. 3.7);

В легованих напівпровідниках існує й інша можливість виникнення нестійкості плоского фронту розділу рідкої і твердої фаз - за рахунок конституційного переохолодження, зумовленого неоднорідним розподілом домішок і залежністю температури кристалізації від концентрації домішок. Схематичне пояснення виникнення конституційного переохолодження бінарного розплаву показано на рис. 3.8. За рахунок сегрегації при $k < 1$ (k – ефективний коефіцієнт сегрегації домішки) перед фронтом кристалізації формується шар розплаву сильно збагачений домішкою (рис. 3.8).

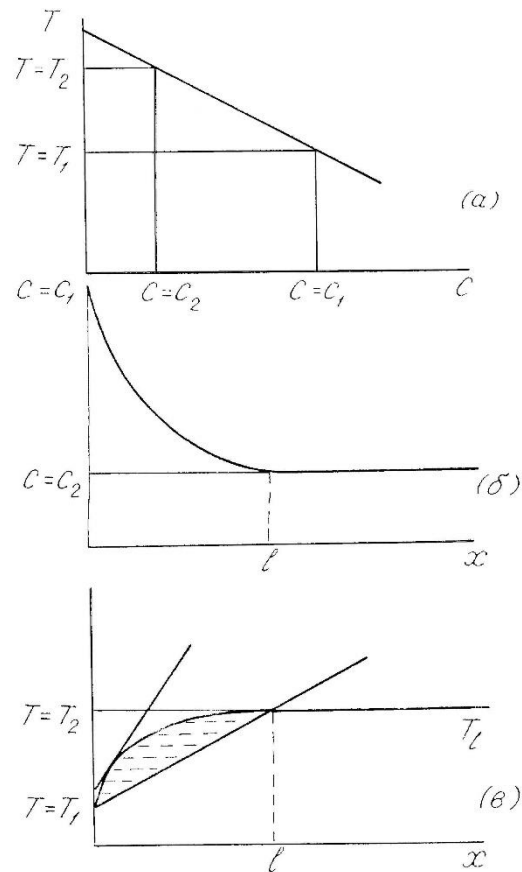


Рис. 3.8. Фазова діаграма (а), розподіл концентрації домішок за глибиною зразка (б), розподіл температури в розплаві на фронті кристалізації (в). Початок координат суміщений з положенням фронту кристалізації; l - товщина переохолодженого шару; T_1 , T_2 – температура кристалізації розплаву для концентрації домішки відповідно C_1 і C_2

Оскільки температура кристалізації визначається фазовою діаграмою (рис. 3.8), то характерний розподіл температури ліквідусу в розплаві має вигляд, показаний на рис. 3.8. Згідно з приведеними залежностями, в міру наближення до поверхні розплавленого шару, температура кристалізації розплаву зменшується [88]. При цьому, якщо температура розплаву виявиться нижчою від температури ліквідусу, то виникає конституційне переохолодження, яке зумовлює нестійкість плоского фронту кристалізації: флуктуаційне зміщення деякої області на границі розділу фаз в сторону розплаву супроводжується

збільшенням швидкості її кристалізації. Іншими словами, випуклі області на границі розділу фаз почнуть кристалізуватися з більшою швидкістю в порівнянні з іншими областями, в результаті чого на фронті кристалізації будуть формуватися кристалічні виступи, оточені розплавом. Після повної перекристалізації розплав структуру виявиться неоднорідною як за складом, так і за товщиною.

При дії імпульсного лазерного випромінювання на бінарні і складні напівпровідники (GaAs, GaP, InAs, InGaAs, InGaAsP та інші), для яких одна із компонент випаровується при високій температурі, а інша компонента характеризується низькою температурою випаровування, виникнення нестійкості плоского фронту кристалізації може забезпечуватись без участі домішок – за рахунок дисоціації напівпровідника і формування приповерхневого шару матеріалу із відмінним співвідношенням компонент в порівнянні із матрицею [18].

Плоский фронт кристалізації при дії на напівпровідники мілісекундних лазерних імпульсів може виявитися нестійким і при кристалізації нелегованих напівпровідників (Si, Ge, InSb, CdSb та інших), коли ефектами сегрегації домішок можна знехтувати, а також коли не відбувається виділення іншої фази або зміни складу напівпровідників (рис. 3.7)[88].

3.3 Формування мікро- наноструктур на поверхні напівпровідникових матеріалів

Одержання функціональних поверхневих нано- і мікроструктур відкривають можливості надання напівпровідникам нових оптичних властивостей за рахунок, зокрема, збудження поверхневих плазмонів придатних для створення елементної бази плазмонних електронних кіл, підвищеного поглинання світла, аналізу кристалографії поверхні тощо.

При дії на поверхню напівпровідника лазерного випромінювання з енергією кванта, що перевищує ширину забороненої зони $E_g: h\nu > E_g$, поглинання світла відбувається в тонкому приповерхневому шарі завтовшки $a^{-1} = 10^{-4} - 10^{-6}$ см (a – коефіцієнт оптичного поглинання). При імпульсному впливі такого роду, коли інтенсивність випромінювання велика ($I_0 = 10^6 - 10^{12}$ Вт/см²), у цьому шарі створюється сильний нерівноважний і нестационарний стан як електронної, так і фононної підсистеми. Початково поглинання енергії імпульсу оптичного збудження відбувається в електронній підсистемі, тому спочатку виникає значне розходження між електронною температурою і температурою ґратки. Процес передання і термалізації енергії в ґратці відбувається в кілька етапів: релаксація всередині електронно-діркової підсистеми, електрон-фононна і фонон-фононна релаксація.

За допомогою оптичного і електронного мікроскопів проведено дослідження рельєфу поверхні зразків кремнію, що утворився внаслідок перекристалізації поверхневого шару напівпровідника під дією лазерних імпульсів

Отримано різні типи мікроструктур на поверхні кремнію, такі як періодичні поверхневі структури у вигляді прямих ліній, концентричні кола (рис. 3.9), мікропіраміди з квадратною і трикутною основою (рис. 3.10). Прямі паралельні лінії утворюються внаслідок опромінення зразка під кутом 10° від перпендикуляру (рис. 3.9 а). Така структура у вигляді прямих паралельних ліній є наслідком інтерференції між падаючою і відбитою від нижньої границі розплаву поверхні зразка електромагнітними хвилями. Період парних ліній цих мікроструктур складає 2 мкм, що корелюється з довжиною хвилі Nd:YAG лазера 1,06 мкм.

Концентричні кола, які у деяких випадках спостерігаються на поверхні опроміненого кремнію (рис. 3.9 б, в, г), відрізняються діаметром від одиниць до десятків мікрон. Їх можна пояснити утворенням так званих плазмонних лінз на поверхні напівпровідника при певній густині енергії лазерного випромінювання.

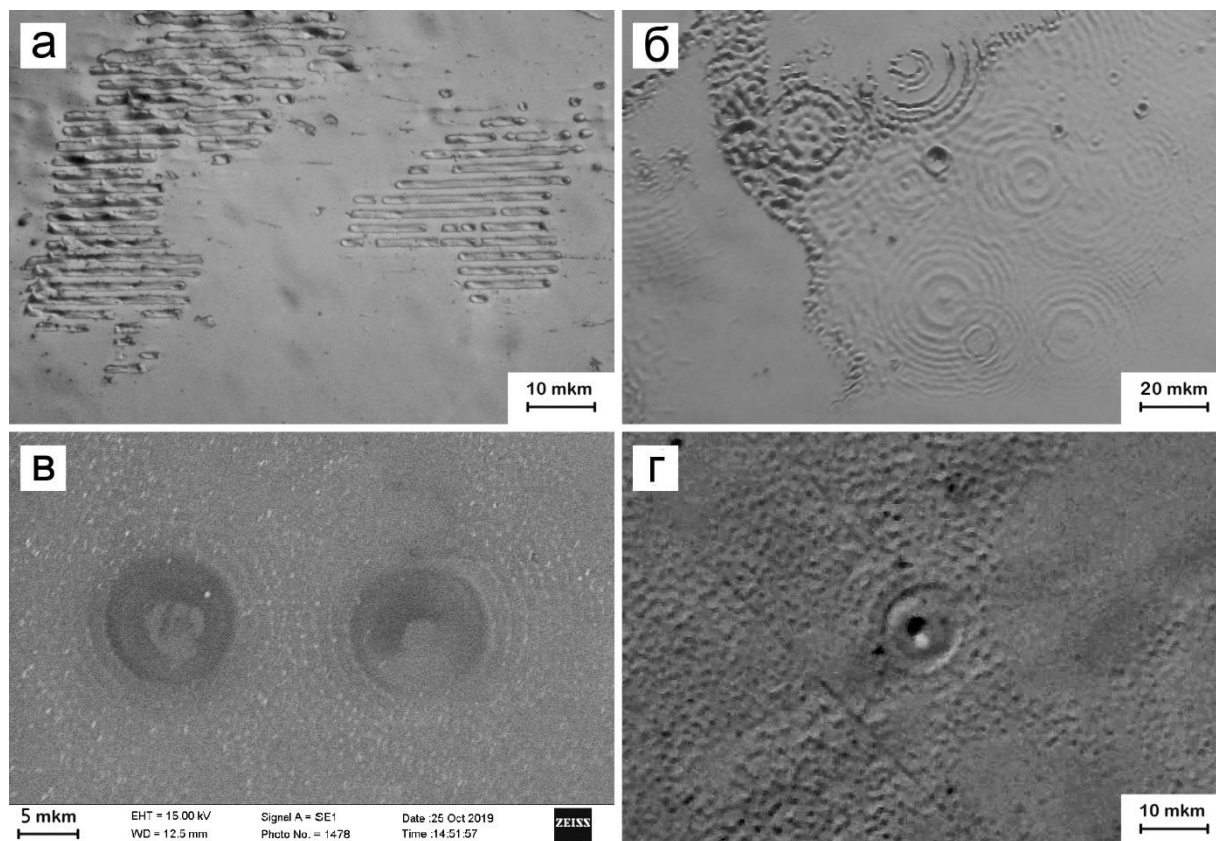


Рис. 3.9. Мікрофотографії поверхні кремнію в зоні дії лазерних імпульсів: а, б – неодимового лазера (модульована добротність, $\lambda=1,06$ мкм, $\tau_i = 10 - 15$ нс); в, г – рубінового лазера ($\lambda=0,69$ мкм, $\tau_i = 5$ мс)

Утворення мікропірамід (рис. 3.10) пов'язується з тим, що при однорідному збудженні напівпровідників лазерним випромінюванням з допороговою потужністю (нижчою, ніж порогове значення, при якому відбувається однорідне плавлення поверхневого шару) на опроміненій поверхні формуються локально розплавлені області, які відтворюють розподіл концентрації нерівноважних носіїв заряду, промодульований внутрішньокристалічним полем відповідно до симетрії кристалу. Встановлено, що форма локальних лунок проплаву однозначно пов'язана з кристалографічною орієнтацією поверхні напівпровідника [86]. При цьому, на площині (111) формуються трикутні лунки проплавів (рис. 3.10), а на площині (100) – квадратні. На поверхні досліджуваних зразків спостерігалися як окремі

мікропіраміди так і скупчення мікропірамід у вигляді поверхневих періодичних структур по всій поверхні зразка (рис. 3.10 б, в).

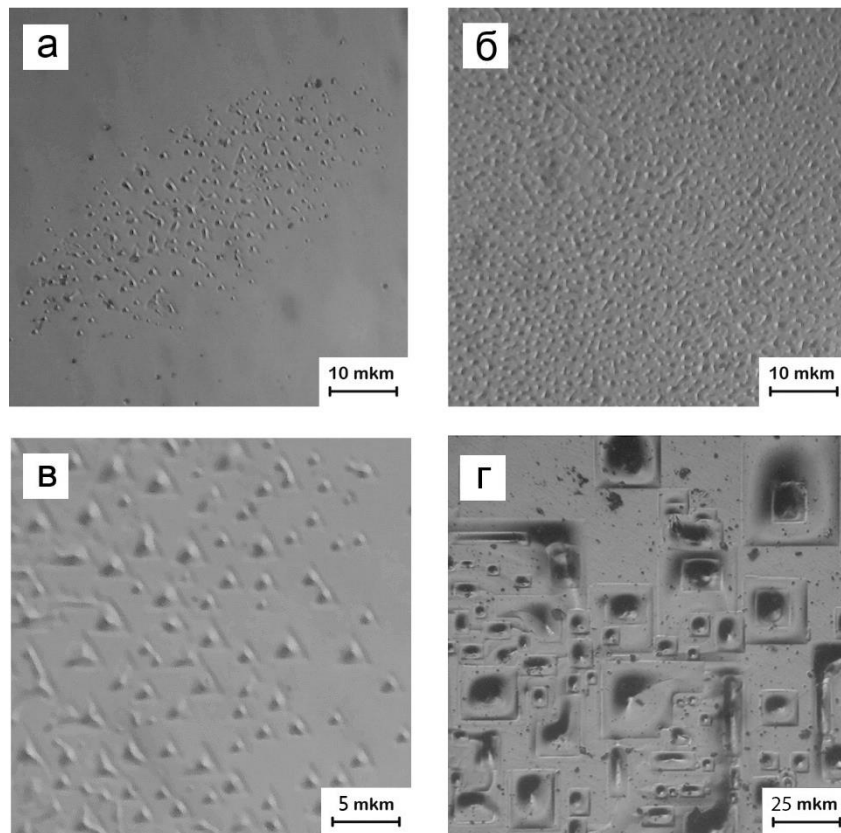


Рис. 3.10. Мікрофотографії поверхні кремнію: а, б, в – у зоні дії лазерних імпульсів неодимового лазера (вільна генерація, $\lambda=1,06$ мкм $\tau_i=1$ мс); г – у зоні дії імпульсів CO_2 лазера ($\lambda=10,6$ мкм, $\tau_i=0,3$ с)

Також встановлено, що морфологія поверхні напівпровідників у зонах дії лазерного випромінювання залежить від початкової температури зразків T_0 . При підвищенні T_0 рельєф ЛППС стає мілкішим, і зменшується середній період між локальними мікровиступами. З іншого боку, в процесі імпульсного лазерного плавлення на поверхні напівпровідника має місце інерційний рух розплаву, що в умовах дії сил поверхневого натягу веде до формування визначених поверхневих мікро-наноструктур (рис. 3.11).

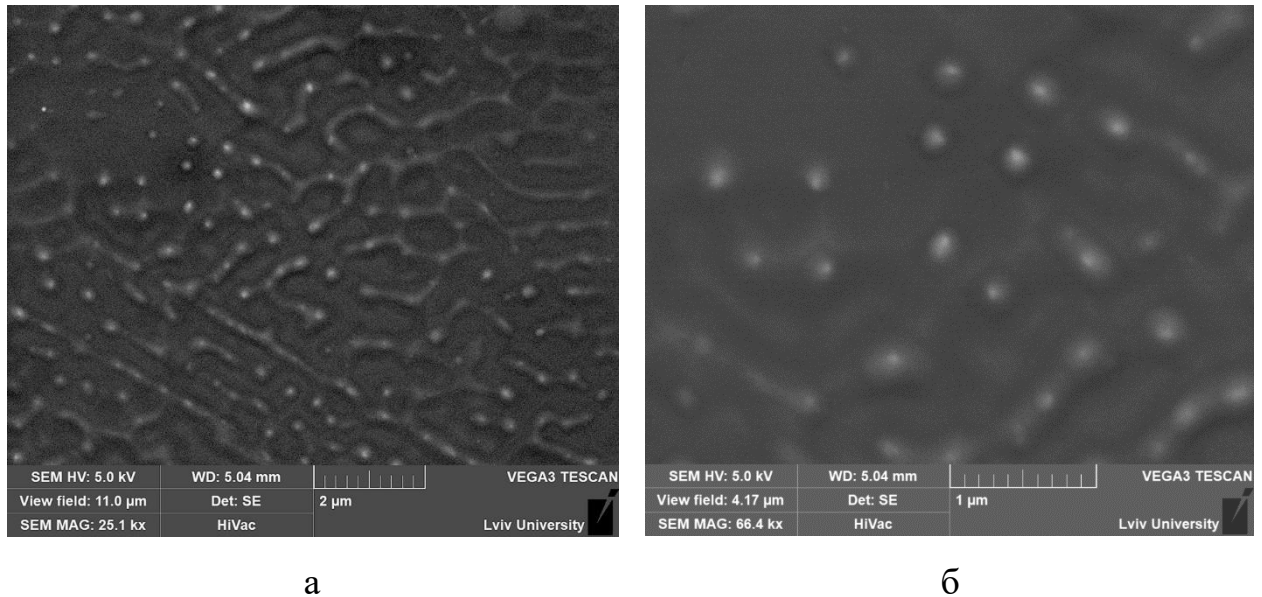


Рис. 3.11. Мікрофотографія поверхні кремнію в зоні дії лазерних імпульсів рубінового лазера ($\lambda=0,69$ мкм, $\tau_i=5$ мс)

Характер нестійкості електронно-діркової плазми в напівпровідниках зумовлений залежністю коефіцієнта поглинання світлового потоку від концентрації і температури носіїв заряду, а також термодифузією та залежністю потоку носіїв заряду від зміни ширини забороненої зони. Тут має місце збільшення концентрації носіїв заряду в деякій області, що веде до росту коефіцієнта поглинання енергії світлового потоку і, отже, збільшення локального розігрівання напівпровідника. В міру росту температури в неполярних напівпровідниках носії заряду в основному розсіюють свій імпульс на деформаційному потенціалі акустичних та оптичних фотонів, при цьому, коефіцієнт дифузії зменшується із збільшенням температури, а значить, в область підвищеної температури кристалічної ґратки спрямований також термодифузійний потік носіїв заряду, який призводить до подальшого збільшення ступеня поглинання потужності світлового потоку [33, 115]. Оскільки ширина забороненої зони E_g є спадною функцією температури, то в область підвищеної температури буде також спрямований потік носіїв заряду, який зумовлений локальним згином зон. При цьому, розподіл температури під час розігрівання буде суттєво неоднорідним тільки тоді, коли швидкість

вирівнювання неоднорідного розподілу температури є меншою за швидкість нагрівання напівпровідника. Механізм нестійкості електронно-діркової плазми при дії на напівпровідники інтенсивних світлових потоків зумовлений передусім термодифузією електронів та дірок і збільшенням температури за рахунок рекомбінації в областях з підвищеною концентрацією носіїв заряду. Тобто, термодифузійна нестійкість ЕДП зумовлена підкачкою в області з вищою температурою додаткової концентрації носіїв заряду, які, своєю чергою, призводять до збільшення ступеня поглинання світлового потоку і, значить, зумовлюють підвищення температури. А тому, виникає додатний зворотний зв'язок між температурою кристалічної ґратки і концентрацією носіїв заряду в області їх флуктуації, який призводить не тільки до підсилення початкових флуктуацій температури, але й до формування в напівпровідниках квазіперіодичних температурних полів великої амплітуди. Виникаючі неоднорідні температурні поля визначають особливості плавлення, кристалізації і формування рельєфу поверхні напівпровідників в зонах дії лазерного випромінювання. При цьому, квазінейтральна електронно-діркова плазма, ініційована в напівпровідниках дією нано-, мілі- та секундних лазерних імпульсів, може виступати дуже чутливим індикатором дії на матеріали, як зовнішніх полів (температурних, деформаційних), так і власних внутрішньокристалічних полів. Процеси модуляції розподілу фотоіндукованих носіїв заряду внутрішньокристалічним полем легко проявляються за морфологією поверхні в зонах дії лазерного випромінювання.

3D профілограма, одержана на профілометрі Talysurf-5M дала змогу встановити геометрію фігур, що виникають на поверхні пластин кремнію під дією лазерних імпульсів. Дослідження рельєфу поверхні областей, що утворилися внаслідок кристалізації локальних лунок проплаву напівпровідника показало наявність характерного поверхневого контуру цих ділянок. (рис. 3.12) Після досягнення максимального плавлення, завдяки дії сил поверхневого натягу в розплаві формується поверхня розділу рідка фаза – повітря мінімальної площі. Рівень поверхні нерівноважного розплаву

виявляється нижчим порівняно з початковим рівнем поверхні твердого тіла, оскільки при температурі плавлення кремнію питомий об'єм рідини є меншим від об'єму твердої фази: $V_{\text{тв.ф.}}=12,1\text{см}^3/\text{моль}$; $V_{\text{р.ф.}}=10,9\text{ см}^3/\text{моль}$. Кристалізація розплаву починається на межі розділення рідкої та твердої фаз, під час якої відбувається зміна поверхневого контуру області за рахунок збільшення об'єму кремнію під час рекристалізації.

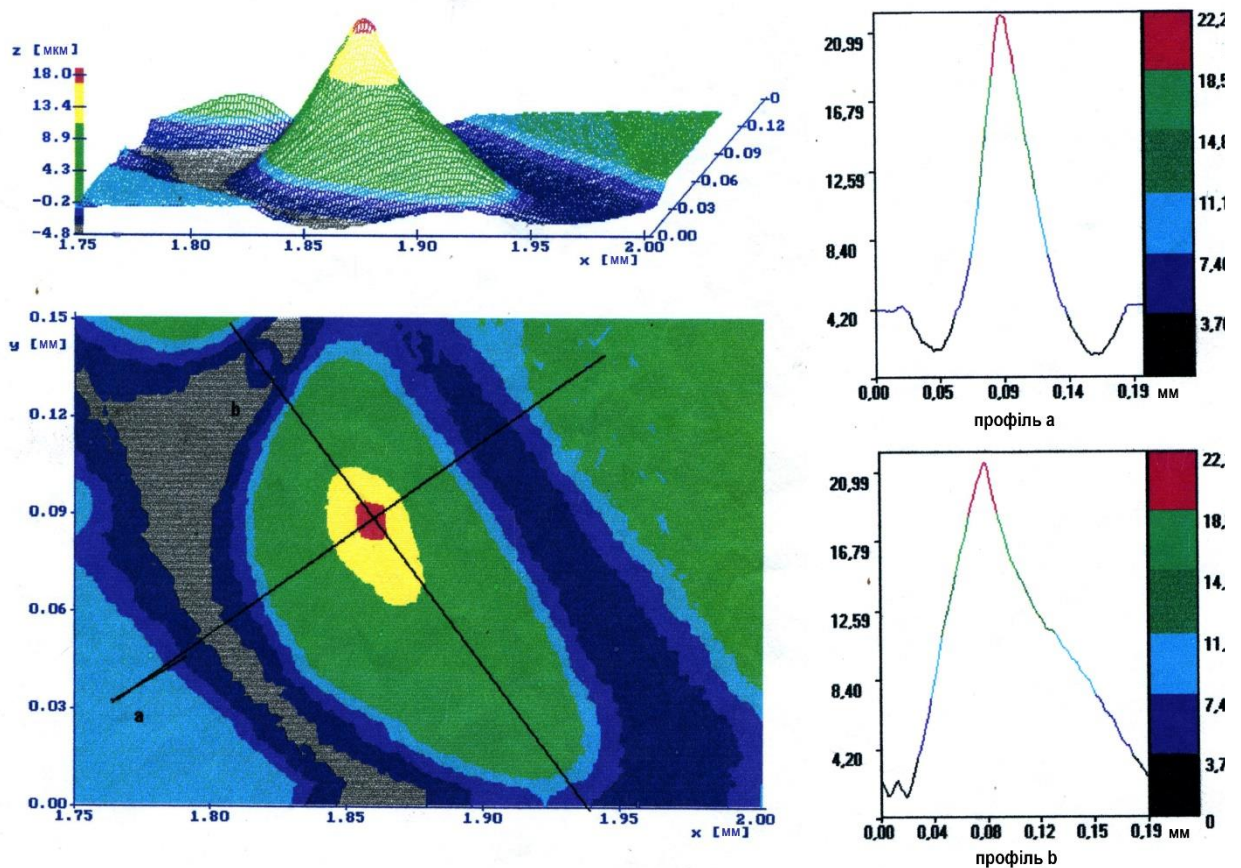


Рис. 3.12. 3D зображення топографічної карти рекристалізованої області пластини кремнію CO_2 лазером, одержане за допомогою профілометра Talysurf - 5M

Лазерне мікро- наноструктурування матеріалів і утворення на поверхні напівпровідників ЛППС знаходить практичне застосування у фотовольтаїці та технології напівпровідникових приладів [116-146].

Висновки до розділу 3

1. Встановлені теоретико-експериментальні закономірності розігріву напівпровідникових матеріалів при дії імпульсного лазерного випромінювання мілісекундного і секундного діапазонів. Виявлено, що при цьому існує додатній зворотній зв'язок між температурою ґратки і концентрації носіїв заряду в області їх флуктуацій, який призводить не тільки до підсилення початкових флуктуацій, але і до формування в напівпровідниках квазіперіодичних температурних полів великої амплітуди. Неоднорідні температурні поля визначають особливості процесів плавлення, кристалізації і формування рельєфу поверхні опромінених напівпровідників.
2. Виявлені і вивчені особливості формування під дією лазерного випромінювання поверхневих мікро- наноперіодичних структур, обумовлених різними фізичними механізмами: утворенням неоднорідних температурних полів, анізотропією теплофізичних характеристик напівпровідників, дією капілярних сил в розплавленому шарі, нестійкістю плоского фронту кристалізації. Запропонований метод експресної оцінки кристалографічної орієнтації напівпровідникових пластин за формою сформованих поверхневих структур.

РОЗДІЛ 4

ПРОЦЕСИ ЛАЗЕРНОГО ЛЕГУВАННЯ ПРИПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ

4.1 Особливості формування домішкової структури в приповерхневих шарах напівпровідникових матеріалів

Перерозподіл домішок, ініційований дією лазерного випромінювання на напівпровідники, пов'язаний з процесами дифузії і розчинності легуючих елементів в конкретному матеріалі. Оскільки в нерівноважних умовах лазерного відпалу процеси дифузії протікають зовсім інакше, ніж при рівноважній термічній обробці матеріалів, то концентраційні профілі розподілу домішок по глибині легованих шарів характеризуються рядом специфічних особливостей. При певних режимах проведення відпалу домішки, як правило, займають в кристалічній ґратці регулярні електрично активні положення. При цьому в залежності від часових та енергетичних режимів лазерної обробки можливе як повне збереження початкових профілів розподілу домішок, так і повний перерозподіл домішок по товщині легованих шарів [20]. Вказані суттєві відмінності в характері розподілу домішок в зонах дії лазерного випромінювання зумовлені тим, що при переході від твердофазної кристалізації до рідкофазної коефіцієнти дифузії легуючих елементів змінюються більше, ніж на 5-6 порядків (від 10^{-11} - 10^{-12} до 10^{-4} - 10^{-5} см²/с). У випадках, коли реалізується твердофазний механізм перерозподілу домішок в зонах дії лазерного випромінювання, профілі розподілу легуючих елементів залишаються практично без змін. Однак, режим лазерної твердофазної дифузії домішок може бути ефективно використаний для формування легованих напівпровідникових шарів субмікронної товщини (100 - 1000 Å).

Типові профілі розподілу бору за глибиною кремнієвих пластин при рівномірному опроміненні поверхні структур типу кремній-бор показані на рис. 4.1. Як впливає з експериментальних даних, характерною особливістю профілів розподілу домішок по глибині є наявність концентраційного максимуму не на поверхні, а на деякій глибині під поверхнею. Такий характер розподілу домішок обумовлений специфікою протікання процесів дифузії і випаровування домішок в процесі легування. Збільшення тривалості лазерної дії призводить, по-перше, до збільшення часу дифузії домішок в глибину пластини. З другої сторони, процес випаровування домішок з поверхні напівпровідникових структур збільшується із збільшенням тривалості дії лазерного випромінювання. Спільна дія вказаних процесів (дифузії домішок і їх випаровування) зумовлює формування характерних профілів розподілу домішок по глибині дифузійної зони з максимумом під поверхнею.

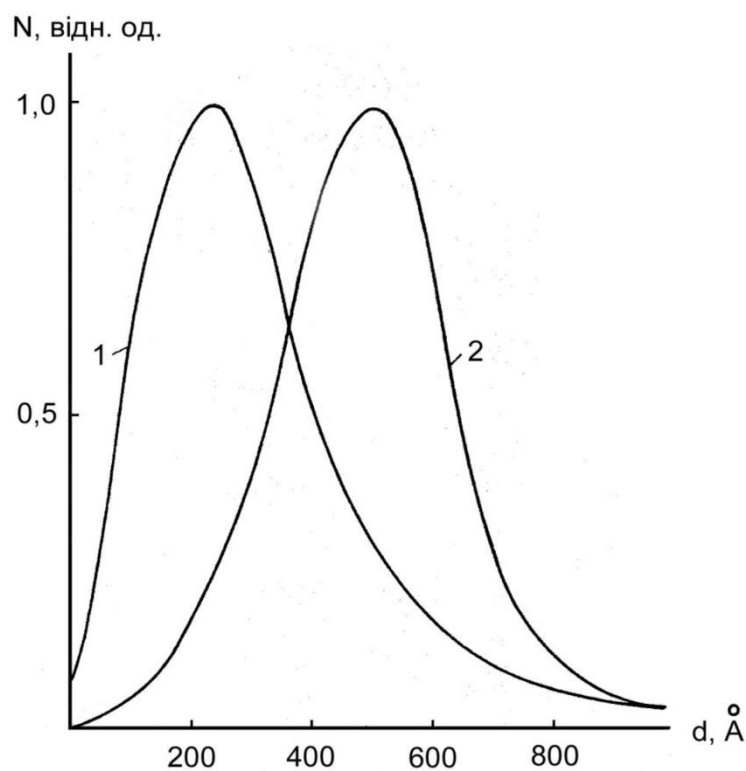


Рис. 4.1. Профілі розподілу бору в кремнії по глибині легованих шарів. Тривалість імпульсів лазерного випромінювання: 1 – 1 с, 2 – 2,5 с

Оскільки коефіцієнт температуропровідності D_t на кілька порядків перевищує значення коефіцієнта дифузії домішок в твердій фазі D_c ($D_c/D_t \cong 10^{-8} - 10^{-12}$), то припустимо, що температурне поле в зоні дії лазерного випромінювання є квазістаціонарним і однорідним. При такому наближенні коефіцієнт дифузії $D = D_0 e^{-\Delta E/kT}$ (ΔE - енергія активації) змінюється тільки по величині і не залежить від координати. Крім того, будемо вважати, що процеси дифузії і випаровування домішок відбуваються при деякій середній температурі. При зроблених наближеннях для розподілу домішок по глибині напівпровідника в залежності від часу можна використати дифузійне рівняння

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_c \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (4.1)$$

Припустимо, що концентрація домішок в об'ємі напівпровідника до легування була незначною і дорівнювала C_0 . Крім того, припустимо, що на поверхні, тобто при $x = 0$, концентрація домішок дорівнює максимально можливому значенню розчинності домішки в напівпровіднику

$$c(0, t) = c_c \quad (4.2)$$

При умові, що на другій границі, тобто при $x = l \gg (D \tau_l)^{1/2}$ (τ_l - час дифузії), $c(x, t) = c_0$ з рівняння (4.1) отримуємо, що концентраційний профіль розподілу домішок має вигляд:

$$c(x, t) = c_c - (c_c - c_0) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_c t}}\right) \quad (4.3)$$

Врахування процесу випаровування домішок, що продифундували в напівпровідник, починається в момент часу $t = \tau_l$, коли товщина плівки лігатури, нанесеної на поверхню напівпровідника, дорівнює нулю. При цьому умова (4.1) міняється на наступну

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \alpha c \Big|_{x=0} \quad (4.4)$$

де коефіцієнт α характеризує процес випаровування домішки з поверхні, тобто при $x=0$. Згідно з розглянутою моделлю концентраційний профіль розподілу домішок по глибині легованого шару описується рівнянням:

$$c(x,t) = c_0 + \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \frac{1}{\sqrt{D_c(\tau_2 - \tau_1)}} \left\{ e^{-\frac{(x-\xi)^2}{4D_c(\tau_2 - \tau_1)}} - e^{-\frac{(x+\xi)^2}{4D_c(\tau_2 - \tau_1)}} \right\} \cdot (c_c - c_0) \left[1 - \operatorname{erf} \frac{\xi}{2\sqrt{D_c\tau_1}} \right] d\xi, \quad (4.5)$$

де τ_2 - час закінчення процесу випаровування домішки.

На рис. 4.2 показані експериментальні (рис. 4.2, а) і розраховані (рис. 4.2, б) профілі розподілу домішок в легованих шарах, отримані при врахуванні тільки процесу дифузії домішки в напівпровідник з безмежного джерела дифузанта (крива 1) і при одночасній дії двох процесів: дифузії і випаровування домішки (криві 2, 3).

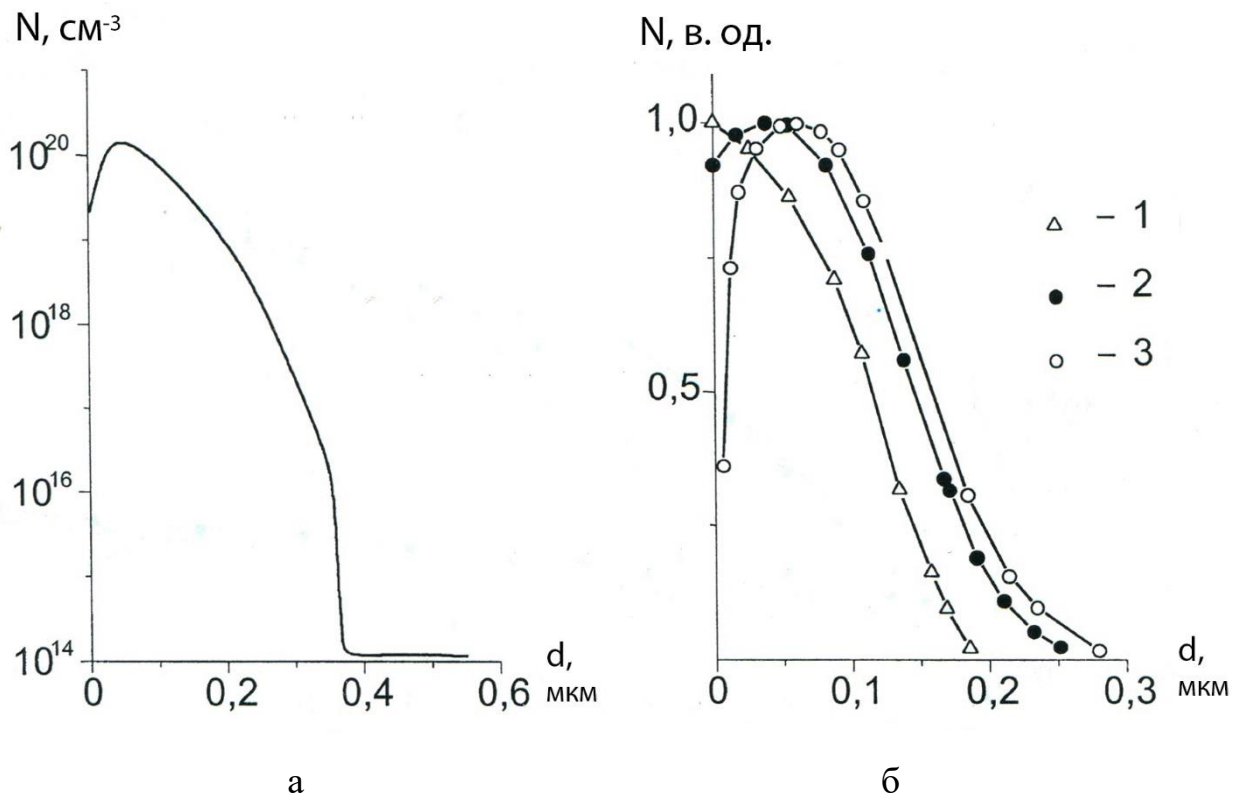


Рис. 4.2. Експериментальний ВІМС аналіз (а) і розрахункові (б) профілі розподілу бору в Si після лазерної твердофазної дифузії. Крива 1 одержана без врахування процесу випаровування домішки. Для кривої 2, 3 тривалість нагріву складала 0,6 с, а час випаровування 0,3 с

Типові профілі розподілу бору по глибині кремнієвих пластин при використанні в процесі легування скануючого лазерного променя та при рівномірному опроміненні поверхні зразка показані на рис. 4.3.

Встановлено, що використання для легування напівпровідників скануючого лазерного променя супроводжується наведенням високого рівня механічних напружень на границі між локально легованими областями і неопроміненими зонами пластини.

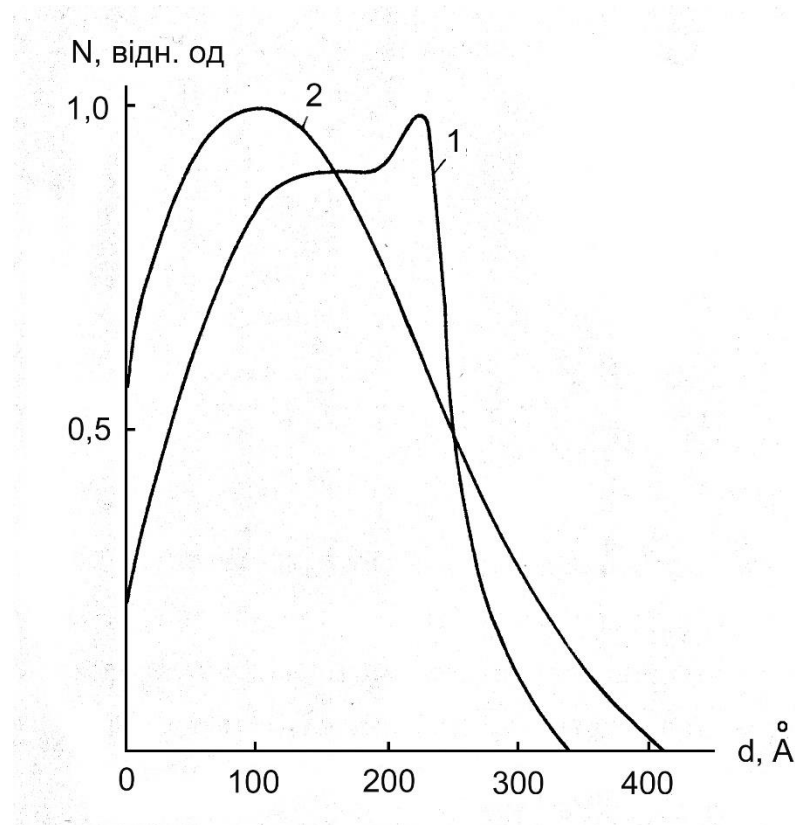


Рис. 4.3. Профілі концентрації бору за глибиною легованих шарів кремнію, сформовані з використанням скануючого лазерного променя (1) з ефективним часом впливу 1 с; при рівномірному опроміненні всієї поверхні зразка протягом 1 с (2)

Дослідження показали, що півширини кривих качання при відбиванні (333) практично співпадають (тобто $\theta_0 = \theta_H$) незалежно від способу їх отримання. Однак при відбиванні (511) для шарів, легованих під дією скануючого лазерного випромінювання, θ_0 може в 16 разів перевищити значення θ_H . Отримані дані дозволяють зробити висновок, що залишкові механічні

напруження виникають переважно в напрямі паралельному до поверхні пластини і відсутні в перпендикулярному напрямі.

Для розрахунку концентраційних профілів розподілу домішок в локально легованих напівпровідникових шарах розглянемо особливості дифузії домішок в умовах існування градієнта механічних напружень.

Нехай в приповерхневий шар напівпровідника товщиною dx впроваджено $N_n dx$ домішкових атомів, кожному із яких при вільному розташуванні в кристалічній решітці необхідний об'єм V_n . Крім того, припустимо, що товщина напівпровідникової пластини є настільки великою, що її деформацією можна знехтувати. В такому випадку в легованому шарі виникають механічні напруження стиску, тензор яких має тільки дві відмінні від нуля компоненти:

$$\sigma_y = \sigma_z = \sigma; \quad \sigma_x = 0 \quad (4.6)$$

Сумарна об'ємна деформація поверхневого шару dx під дією вказаного механічного напруження дорівнює зміні об'єму цього шару:

$$\varepsilon_0 = \frac{\Delta V}{V} \cong \frac{N_n V_n}{N_0 V_0} \quad (4.7)$$

Враховуючи зв'язок напружень з деформацією, запишемо:

$$\varepsilon_x = \frac{\sigma_x - \nu(\sigma_y + \sigma_z)}{E} = \frac{2\nu\sigma}{E} \quad (4.8)$$

$$\varepsilon_y = \frac{\sigma_y - \nu(\sigma_x - \sigma_z)}{E} = \frac{\sigma(1-\nu)}{E} = \varepsilon_z \quad (4.9)$$

де ν - коефіцієнт Пуассона, E - модуль Юнга.

Об'ємна деформація ε_0 дорівнює:

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z = \frac{2\sigma(1-2\nu)}{E} \quad (4.10)$$

З рівнянь (4.7) і (4.10) отримуємо:

$$\sigma = \frac{\varepsilon_0 E}{2(1-2\nu)} = \frac{N_n V_n E}{2N_0 V_0 (1-2\nu)} \quad (4.11)$$

При цьому об'ємне напруження визначається із рівняння:

$$\sigma = \sigma_x + \sigma_y + \sigma_z = 2\sigma = \frac{N_n V_n E}{N_0 V_0 (1-2\nu)} \quad (4.12)$$

Оскільки розподіл домішок в легованих шарах відомий з експериментів, то використовуючи співвідношення (4.12), можна якісно розрахувати які механічні напруження виникають в легованому шарі, а також визначити градієнти напружень $d\sigma/dx$.

Аналіз особливостей дифузійних процесів, що відбуваються в полі з градієнтом механічних напружень, показує, що при певній швидкості руху зони високого градієнту механічних напружень можлива реалізація ефекту деформаційного втягування домішок. При цьому, якщо швидкість втягування домішки v_t набагато перевищує швидкість руху зони v_z , то можливе формування плоского концентраційного профілю з піком на певній глибині, що відповідає кінцевому положенню області високого градієнту механічних напружень.

Необхідно зазначити, що для реалізації механізму деформаційного втягування домішки необхідне виконання таких умов:

- наявність достатньої кількості домішок на заданій глибині;
- наведення максимального градієнту механічних напружень у цій же області;
- наявність достатньо високої температури, при якій легуючі атоми стають рухливими.

Оскільки сукупність вищезгаданих умов виконується для методу твердофазного легування напівпровідників, а експериментальний розподіл домішок якісно співпадає з розрахунковим, то можна стверджувати, що на формування концентраційних профілів розподілу домішок в локально легуваних шарах визначальну роль, крім процесів дифузії і випаровування, відіграє ефект деформаційного втягування домішки.

4.2 Характер та механізм процесів лазерного твердофазного легування напівпровідникових матеріалів

Математична модель механотермодифузії. Структурна досконалість дифузійної зони практично важлива і технологічні режими легування, що призводять до її помітного погіршення, здебільшого неприйнятні. А тому, необхідно вибирати характеристики лазерного випромінювання за яких температурні напруження під час легування не досягають границі текучості матеріалу. Тому, теоретично досліджуючи вплив температурних напружень на дифузію домішок, обмежимося легуванням при нагріванні пластини за всією поверхнею однорідним пучком ІЧ-випромінювання і вважатимемо, що термомеханічні процеси відбуваються в пружній області. Розглянемо фізичні процеси, що супроводжують легування та їх математичний опис.

Імпульс випромінювання падає на плівку легувального матеріалу, яка цілком його поглинаючи, нагрівається. Тепло передається від нагрітої плівки пластині. Коефіцієнт дифузії домішки в напівпровідник змінюється з його температурою за законом [19]

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right), \quad (4.13)$$

де k_B — стала Больцмана; D_0 , Q — параметри, які вважатимемо незалежними від температури та концентрації домішкових атомів. Параметр Q (енергія активації дифузії) залежить від висоти потенціального бар'єра, який необхідно подолати домішковому атомові щоб переміститися. Цей параметр

визначається кристалічною структурою напівпровідника та типом домішки. Отже, перебудова кристалічної структури, обумовлена деформацією напівпровідника, змінюватиме Q . У першому наближенні залежність енергії активації Q від компонент деформації ε_{ij} можна прийняти лінійною

$$Q = Q_0 + \gamma_{ij} \varepsilon_{ij} \quad (4.14)$$

де Q_0 — значення енергії активації за відсутності деформації; γ_{ij} — матеріальний тензор другого рангу, який враховує зміну енергії Q зі зміною деформації. Для кристалів кубічної симетрії цей тензор кульовий: $\gamma_{ij} = \gamma \delta_{ij}$.

Потік домішкових атомів \mathbf{J} в напівпровіднику, за першим законом Фіка, визначається градієнтом їх густини N : $\mathbf{j} = -D \nabla N$. Використавши рівняння балансу домішкових атомів у напівпровіднику $\frac{\partial N}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}$ та взявши до уваги співвідношення (1), (2), приходимо до такого рівняння механотермодифузії

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \Delta N + D \left(\frac{Q}{k_B T^2} \nabla T - \frac{\gamma}{k_B T} \nabla \varepsilon \right) \cdot \nabla N. \quad (4.15)$$

Тут ε — перший інваріант тензора деформації.

Вважатимемо, що на поверхні напівпровідника під плівкою атоми домішки концентруються до границі їх розчинності N_0 при даній температурі і ця концентрація підтримується аж до моменту часу τ , коли плівка легувального матеріалу зникає з поверхні напівпровідника. Позаяк дифузійне впровадження в напівпровідник домішкових атомів із нанесеної на його поверхню плівки супроводжується випаровуванням цих атомів у вакуум, то момент зникнення плівки визначають її початкова товщина, швидкості випаровування атомів домішки та впровадження їх у напівпровідник. Якщо час τ настає до завершення дії імпульсу випромінювання й охолодження напівпровідника, то далі продовжуються дифузійний перерозподіл атомів, впроваджених у напівпровідник, і випаровування їх через поверхню. Таким чином, процес лазерного легування є двостадійним – на першій стадії домішкові атоми впроваджуються в приповерхневу область, а на другій –

формується остаточний профіль концентрації домішки. Наближено можна вважати, що потік домішкових атомів, які випаровуються із напівпровідника через його поверхню, пропорційний густині цих атомів на поверхні, тож умови на поверхні для цих двох стадій матимуть вигляд

$$N|_{x=0} = N_0, \quad D \frac{\partial N}{\partial x} \Big|_{x=0} = -\alpha N|_{x=0}. \quad (4.16)$$

Тут α — параметр швидкості випаровування атомів домішки з одиниці площі поверхні напівпровідника. Початковим для другої стадії є розподіл домішки в кінці першої.

Щоб отримати структурно досконалу дифузійну зону, напівпровідник нагрівають повільно, не допускаючи значних градієнтів температури. Для цього імпульс випромінювання повинен мати достатньо малу амплітуду й велику тривалість. Процес легування складається із трьох стадій. Перша стадія (нагрів) триває від появи імпульсу випромінювання до встановлення стаціонарного температурного режиму. На другій стадії маємо стаціонарний температурний режим. Третя стадія (охолодження) розпочинається в момент вимкнення лазерного випромінювання. Тривалості цих стадій і їх вплив на формування кінцевого розподілу домішки є різними. За режимів, які призводять до виникнення залишкових напружень, тривалість першої стадії становить лише незначну частку від тривалості дії випромінювання. Оскільки домішкові атоми проникають у кристалічну ґратку за достатньо високих температур, то в нульовому наближенні першою і третьою стадіями можна знехтувати, вважаючи, що легування відбувається за стаціонарних теплових умов.

Оскільки нагрівання проходить по всій поверхні пластини, то на другій стадії встановлюється температура, що лінійно змінюється по товщині пластини. Для незакріпленої пластини такий розподіл температури не викликає напружень. Перепад температур по товщині суттєво залежить від умов теплообміну на протилежній поверхні. За достатньо малих коефіцієнтів теплообміну на поверхні пластини (легування здійснюється у вакуумі) в об'ємі

напівпровідника в стаціонарному режимі встановлюється практично однорідне температурне поле. А тому, можна припустити, що розподіли домішок, наведені на рис.4.3, отримані саме за таких умов.

Оскільки товщина дифузійної зони є на декілька порядків меншою від товщини пластини, то розподіл домішки знайдемо, розв'язавши послідовність крайових задач (4.17), (4.18)

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}, \quad t \in [0, \tau], \quad x \in [0, \infty), \quad n|_{t=0} = 0, \quad n|_{x=0} = 1, \quad (4.17)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}, \quad t \in [0, t_0 - \tau], \quad x \in [0, \infty), \quad n|_{t=0} = \operatorname{erfc}\left[x / (2\sqrt{\tau})\right], \quad \frac{\partial n}{\partial x}\bigg|_{x=0} = -n_{x=0} \quad (4.18)$$

Тут $n = N/N_0$, t та x — безрозмірні час та товщинна координата, віднесені до параметрів $\tau_0 \equiv D/\alpha^2$ та $l_0 \equiv D/\alpha = \sqrt{\tau_0 D}$. Момент часу $t = \tau$, коли плівка легуючого матеріалу зникає, можемо визначити із закону збереження маси, який приводить до рівняння

$$\int_0^{\infty} N_0 \operatorname{erfc}\left[x / (2\sqrt{\tau})\right] dx + \alpha_0 \tau \tau_0 = N_S.$$

Тут N_S — початкова поверхнева густина атомів легувального матеріалу (виражається через товщину плівки); α_0 — швидкість випаровування атомів із одиниці площі плівки.

Розглянемо тепер випадок, коли в напівпровіднику під час легування діють напруження, що лінійно змінюються по товщині. Таке поле напружень можна створити згинаючи пластину. Беручи до уваги малу товщину дифузійної зони, замінимо коефіцієнти рівняння (4.16) середніми їх значеннями по товщині дифузійної зони. У результаті прийдемо до рівняння дифузії із постійними коефіцієнтами

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - v \frac{\partial n}{\partial x} \quad (4.19)$$

Тут $v = \gamma l_0 a / k_B T$, $a = d\varepsilon/dx = \text{const}$.

Ввівши нову функцію $u(x,t)$, таку, що $n(x,t) = u(x,t) \exp\left(-\frac{v^2}{4}t + \frac{v}{2}x\right)$, приведемо математичну модель дифузійного насичення до послідовності крайових задач

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \quad t \in [0, \tau], \quad x \in [0, \infty), \quad u|_{t=0} = 0, \quad u|_{x=0} = \exp\left(\frac{v^2}{4}t\right), \quad (4.20)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \quad t \in [0, t_0 - \tau], \quad x \in [0, \infty), \quad u|_{t=0} = u_\tau(x), \quad \frac{\partial u}{\partial x}|_{x=0} = \left(1 - \frac{v}{2}\right)u|_{x=0}. \quad (4.21)$$

Тут $U_\tau(x)$ - розв'язок крайової задачі (4.21) для $t = \tau$

За моделями (4.17), (4.18) та (4.20), (4.21) розраховуємо профілі розподілу домішки (рис.4.4).

Проста математична модель не враховує температурну та концентраційну залежності коефіцієнта дифузії, деформаційну залежність хімічного потенціалу домішки. Проте за твердофазного легування в дифузійній зоні можуть виникати концентрації домішки, близькі до границі її розчинності. За таких умов істотною для формування розподілу домішки стає концентраційна залежність коефіцієнта дифузії. Крім того, неоднорідний розподіл домішкових атомів у ґратці спричиняє дифузійні напруження і координатну залежність коефіцієнта теплового розширення, що обумовлює температурні напруження навіть за однорідного нагріву. Електричне поле, що виникає в напівпровіднику внаслідок нерівномірного розподілу заряджених атомів, взаємодіючи із ґраткою, також спричинює напруження. Кількісна оцінка цих та інших чинників, дослідження їх впливу на дифузію домішок і опрацювання методів оптимізації технологій твердофазного легування вимагають створення нелінійних математичних моделей, які враховують взаємозв'язок механічних, теплових, електрофізичних та дифузійних процесів. Принципи побудови подібних моделей розглядалися, зокрема, в публікаціях [21, 22].

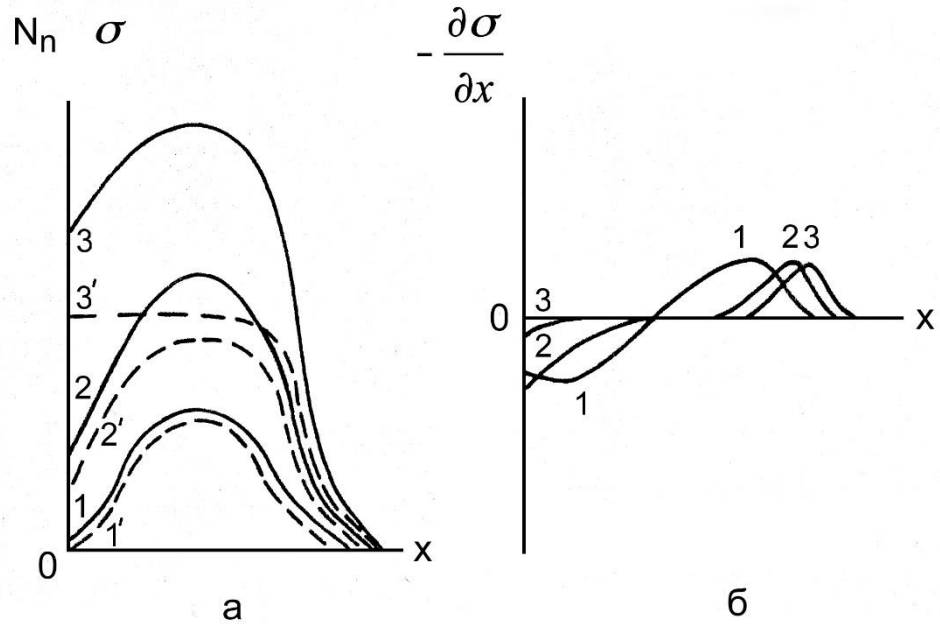


Рис. 4.4. Розподіл концентрації легуючої домішки N_n , механічних напружень σ (а – суцільна лінія і пунктир відповідно), а також градієнта механічних напружень $\frac{\partial \sigma}{\partial x}$ (б) в легованих шарах. Криві 1-3 відповідають послідовному збільшенню дози легування

Таким чином, термомеханічні процеси під час лазерної обробки напівпровідників можуть суттєво впливати на властивості дифузійної зони, зокрема, на розподіл домішкових атомів та її структурну досконалість. Сильно нерівноважні умови на периферії дифузійної зони під час сканування вузьким пучком випромінювання, зумовлюють інтенсивне пластичне деформування, наслідком чого є значні залишкові напруження та зміна форми дифузійних кривих. Цього немає, коли легують, нагріваючи пластини лазерним пучком водночас по всій поверхні.

Результати розрахунку (рис.4.4) якісно узгоджуються з експериментальними даними (рис.4.3). Запропонована проста математична модель дозволяє врахувати вплив напружень на кінетику дифузійних процесів. Дослідження в рамках цієї моделі виявили можливості цілеспрямованого впливу на властивості дифузійних шарів, зокрема на розподіл домішки. Так, якщо в процесі легування створити пружну деформацію, що змінюється по

товщині, то, залежно від знаку градієнта деформації, можна наблизити максимум концентраційної кривої до поверхні чи віддалити його в глибину.

4.3 Створення бар'єрних структур шляхом лазерного твердофазного легування

Модифікація і легування поверхні з застосуванням лазерних пучків є однією з перспективних галузей матеріалознавства. Діапазон застосування цих методів обробки надзвичайно широкий - від створення інтегральних схем до отримання зносостійких і корозійно стійких матеріалів.

Успіхи сучасної мікроелектроніки останніх років пов'язані з розвитком планарної технології, переходом в область субмікронних розмірів та підвищенням ступені інтеграції до 10^8 елементів на кристал. Зі зменшенням розмірів елементів ІС найбільш критичними операціями з огляду генерації дефектів, що приводять до відмови, є операції формування досконалої границі розділу функціональних шарів та створення локальних областей р-п переходів, затворів транзисторів, контактів, провідних доріжок. Оскільки ймовірність появи таких дефектів падає із зменшенням температури, стає актуальним перехід до низькотемпературних технологій проведення процесів (20-500°C). Крім цього, в субмікронних технологіях зростають вимоги до точності і відтворюваності технологічного режиму, що вимагає індивідуальної обробки пластин з автоматичним контролем технологічних процесів.

Унікальні можливості освоєння повністю автоматизованої низькотемпературної технології ІС з субмікронним розділенням при скороченні числа критичних операцій і контролі параметрів процесів в реальному масштабі часу відкриваються при використанні лазерного променя в якості технологічного інструмента. Така перспективність застосування зумовлена властивостями лазерного випромінювання:

- локальністю дії випромінювання як по поверхні, так і по глибині;
- відсутністю радіаційних пошкоджень в силу малої енергії квантів;

- можливістю автоматизації процесу, простотою управління;
- можливістю неруйнівного контролю параметрів технологічного процесу і функціональних шарів в реальному масштабі часу;
- універсальністю, що дозволяє забезпечити сумісність всіх основних технологічних операцій, включаючи осадження, легування, травлення в одному технологічному об'ємі.

Створення легованих областей є однією із базових технологічних операцій сучасної напівпровідникової електроніки і мікроелектроніки. В даний час ця задача вирішується за допомогою стаціонарної термічної дифузії, епітаксійного росту, іонної імплантації, молекулярно-променевої епітаксії. Для легування напівпровідникових кристалів домішками використовується високотемпературний нагрів, а кожна додаткова термообробка приводить до важкоконтрольованих дифузійних процесів, виникнення макро- та мікронапружень, деградації поверхні матеріалу. Усі відомі технології легування є досить складними і потребують значних затрат. Тому перспективною є більш проста, низькотемпературна технологія, така як твердофазна дифузія з поверхневого джерела з використанням потужних лазерних потоків.

На нашу думку, лазерна технологія дозволить замінити в технологічних схемах обробки матеріалів процеси стаціонарної термічної дифузії, епітаксії, високотемпературного відпалу, що приведе до створення матеріалів з новими важливими для техніки характеристиками та розробки напівпровідникових приладів нового покоління з розмірами активних елементів в субмікронному діапазоні. А тому, для досягнення цієї мети необхідно розробити:

- фізичні основи і методи модифікування поверхні однорідних і гетерогенних матеріалів в різних режимах лазерної обробки: адіабатичному, теплового потоку, теплового балансу;

- лазерні методи виготовлення легованих шарів субмікронної товщини із заданими властивостями з використанням методу лазерної твердофазної дифузії домішок;

- методи відновлення кристалічної структури та досягнення високої активації домішок шарів, аморфізованих іонною імплантацією, шляхом швидкого лазерного відпалу;
- методи лазерної обробки захисних і відновлюючих покриттів на деталях складної геометричної конфігурації;
- методи інтенсифікації та оптимізації процесів дії лазерного випромінювання на матеріали з метою направленої зміни їх фізичних властивостей;
- обґрунтування областей практичного використання модифікованих матеріалів та структур.

Метод лазерного легування напівпровідників базується на твердофазній дифузії домішок з поверхневого джерела, ініційованої дією потужного світлового потоку. Суть лазерного твердофазного легування напівпровідників полягає в тому, що при дії лазерного випромінювання з довжиною світлової хвилі, для якої напівпровідник є прозорим, поглинання енергії відбувається в основному в плівці матеріалу домішки, нанесеної на поверхню зразків. В процесі опромінення плівка домішкових елементів нагрівається і проходить твердофазна дифузія домішки в напівпровідник. Цей процес можна охарактеризувати як "холодну" дифузію домішок у напівпровідник або твердофазну дифузію домішок у напівпровідник при градієнті температур.

Метод лазерного твердофазного легування напівпровідників є універсальним і дозволяє технічно просто вирішити дві важливі задачі: формування легованих шарів субмікронної товщини і виготовлення досконалих поверхневих шарів із заданими електрофізичними властивостями. Особливе значення метод "холодної" дифузії домішок в напівпровідники має при легуванні сполук, які при нагріванні легко дисоціюють. Порівняльний аналіз показав, що метод лазерного твердофазного легування є конкурентоздатним з можливостями традиційної дифузійної технології і іонної імплантації.

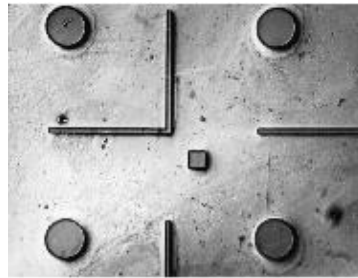
Як відомо, невід'ємною частиною технології іонної імплантації є високотемпературний відпал. При цьому, щоб запобігти дисоціації матеріалу і випаровуванню імплантованого елемента, застосовують шар захисного покриття. Однак, матеріал і спосіб нанесення герметизуючої плівки впливає на характер зміни електричних властивостей базового матеріалу, викликаних циклами іонної імплантації та відпалу. Різниця в коефіцієнтах термічного розширення напівпровідникових пластин і герметизуючого покриття може призводити до виникнення пластичної деформації поверхні матеріалу при високій температурі та суттєво впливати на перерозподіл компенсуючих домішок.

Проведені дослідження лазерного відпалу імплантованих шарів напівпровідникових матеріалів дозволяють стверджувати, що швидкий лазерний відпал призводить до відновлення кристалічної структури аморфізованих шарів та досягнення високої електричної активності легуючих домішок. Використання швидкого термічного відпалу в порівнянні із звичайним термічним дозволяє покращити такі параметри і характеристики іонно-легованих шарів як форма профілю розподілу та ступені активації домішок, максимальні значення концентрації та рухливості носіїв заряду.

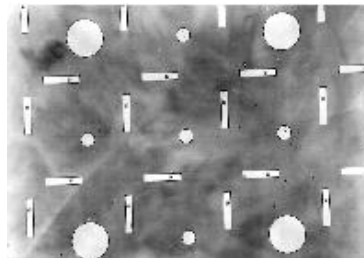
Порівняльний аналіз показав, що найефективнішим для використання в промисловій технології є метод лазерного легування, який базується на твердофазній дифузії домішок з плівки лігатури, нанесеної на поверхню напівпровідникової пластини.

Виготовлення елементів напівпровідникових структур методом лазерної твердофазної дифузії домішок проводились нами 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, B₂O₃ для Si; Zn, Au-Au:Ge-Ni для InP, Au-Au:Ge для GaAs. Твердофазну дифузю домішок в напівпровідники проводили у вакуумній камері ($p=10^{-4}$ Па) з використанням лазера на CO₂ потужністю 1 кВт з часом дії імпульсу лазерного випромінювання ~1 с. Електричні і фотоелектричні параметри діодів

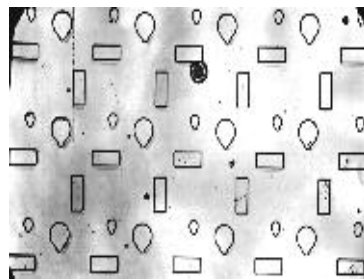
досліджували на меза-структурах площею $0,07 \text{ мм}^2$, отриманих методом хімічного травлення, а також на планарних структурах, сформованій шляхом лазерної дифузії домішки в напівпровідник через вікна в діелектричному покритті SiO_2 або Si_3N_4 (рис.4.5).



а



б



в

Рис. 4.5. Фотографії поверхні тестових структур на основі InP, сформованих методом лазерного твердофазного легування: а) меза-діоди, б) багатошарові структури для омичних контактних областей, в) планарні структури

При формуванні планарних діодів встановлено, що в результаті опромінення багатошарових структур відбувається дифузія домішок в глибину пластини в зонах контакту плівки домішки і напівпровідника і повне

випаровування домішок з поверхні діелектричного покриття. Дослідження методом Оже-електронної спектроскопії показали, що в процесі твердофазної дифузії локально леговані області практично повністю відтворюють форму і розміри вікон в діелектрику, а бокова дифузія домішок складає соті долі мікрона (рис.4.6).

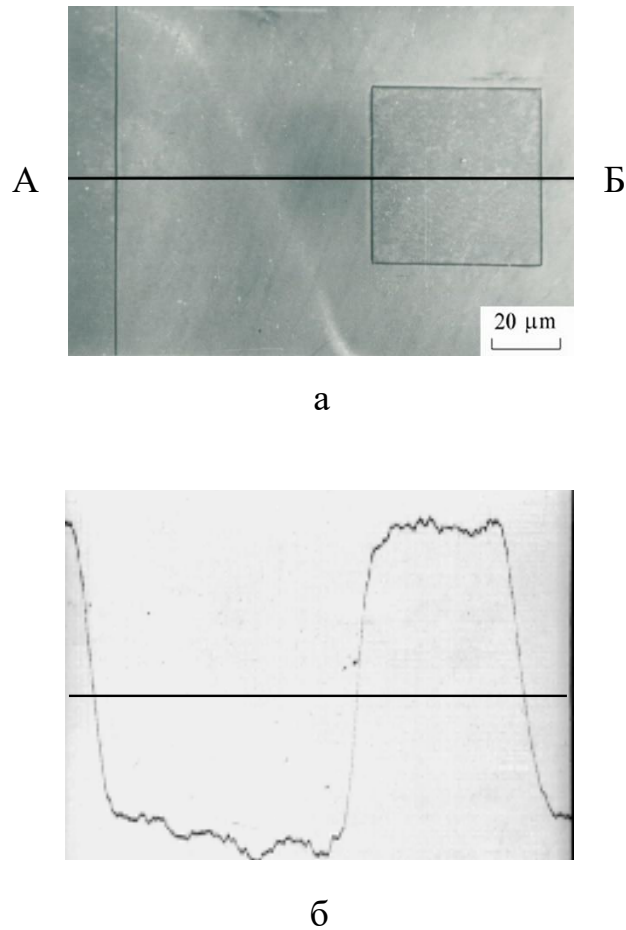


Рис. 4.6. Зображення поверхні кремнію з областями легованими алюмінієм (а), розподіл Al вздовж лінії А-В, отримані методом Оже –електронного мікроаналізу (б)

Таким чином, локальне лазерне легування напівпровідників може бути виконано без застосування традиційної фотолітографії. При цьому, за одну операцію можна проводити формування активних і пасивних елементів

напівпровідникових приладів, а також проводити суху очистку суміжних областей від домішок, які є присутніми на поверхні діелектрика.

Як було показано в розділах 4.1 - 4.3, профілі розподілу домішок по глибині легованих шарів мають ряд особливостей, які визначаються режимами лазерної дії, а також специфікою протікання процесів дифузії і випаровування домішок під час проведення лазерного твердофазного легування напівпровідників. Однією із характерних особливостей профілів розподілу домішок по глибині є наявність концентраційного максимуму не на поверхні, а на де-якій глибині, яка залежить від часу дії лазерного випромінювання. Збільшення тривалості опромінення приводить, по-перше, до збільшення часу дифузії домішок в глибину напівпровідника і експоненціальному збільшенню швидкості дифузії за рахунок підвищення температури. По-друге, процес випаровування домішок, які протифундували з поверхні в напівпровідник, проявляється сильніше при збільшенні часу дії світлового потоку. Одночасна дія вказаних процесів і визначає характер зміни профілів розподілу домішок в легованих шарах.

Концентраційні профілі розподілу носіїв заряду в легованих шарах наглядно відображають специфіку протікання процесів дифузії і випаровування домішок під час лазерного твердофазного легування напівпровідників. Наприклад, максимальна концентрація носіїв заряду в легованих шарах InP:Zn ($2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) виникає не на поверхні легованих шарів, а лежить під поверхнею на глибині 500 \AA . Крім того, нерівноважність процесу лазерного легування призводить до збільшення розчинності домішки цинку, в результаті чого максимальна концентрація носіїв заряду в легованих шарах більше, ніж на порядок перевищує граничну рівноважну концентрацію носіїв заряду в шарах InP , легованих традиційним методом дифузії [27].

Високу електричну активність проявляють домішки і під час лазерного твердофазного легування інших напівпровідників. Дослідження електричних параметрів субмікронних легованих шарів Si:B показали, що поверхневий опір, визначений чотирьохзондовим методом, становить 7-10 Ом/квадрат, що

відповідає концентрації носіїв заряду 10^{20}см^{-3} , що наближається до граничної рівноважної розчинності бору в кремнії. Таким чином, в процесі лазерного твердофазного легування напівпровідників розчинність домішок перевищує граничне значення їх розчинності в рівноважних умовах. При цьому домішки проявляють електричну активність і немає необхідності їхньої активації, як, наприклад, під час іонної імплантації.

Одержані нами вольт-амперні характеристики діодів, сформованих на основі GaAs, зображені на рис.4.7.

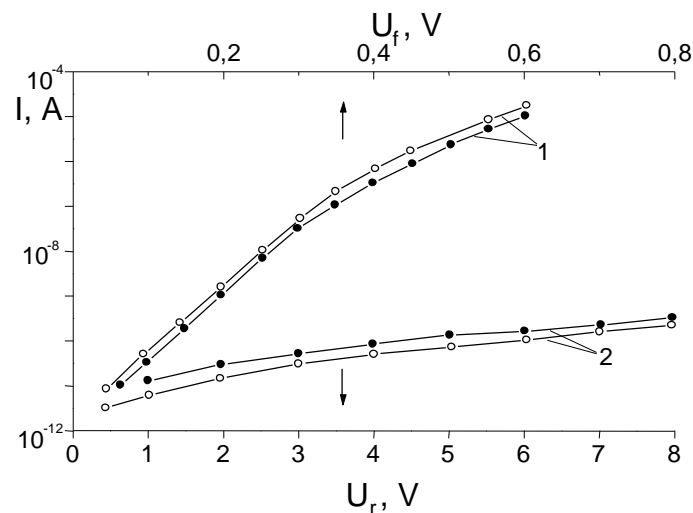


Рис. 4.7. Вольт-амперні характеристики p-n переходів на основі n-GaAs сформовані дифузією цинку ($P = 400 \text{ Вт/см}^2$, $t = 1 \text{ с}$) для прямого $U_f(1)$ і зворотнього $U_r(2)$ зміщень p-n переходу

При прямому зміщенні ВАХ p-n переходів, отриманих методом лазерної твердофазної дифузії цинку в n-GaAs, описується діодним рівнянням:

$I = I_0[\exp(eU/\beta kT) - 1]$, де всі позначення є стандартними. Експериментально визначене з ВАХ значення параметру $\beta=1,21$ вказує на високу електричну якість сформованих p-n переходів. При цьому, механізм протікання струму через p-n перехід визначається дифузією носіїв заряду в області об'ємного заряду. При нульовому зміщенні опір p-n переходів на GaAs:Zn складає 10^{10} Ом, а струм через p-n перехід не перевищує 1-3 нА при зворотньому зміщенні 8В.

Характеристики діодів, сформованих на основі Si та InP також відповідають параметрам кращих діодів, сформованих на основі цих матеріалів методами дифузії і іонної імплантації. При зворотньому зміщенні 10 В темнові струми через р-n перехід не перевищують 10 нА, а пробивна напруга складає 100 В і 40В, відповідно для діодів на Si та InP.

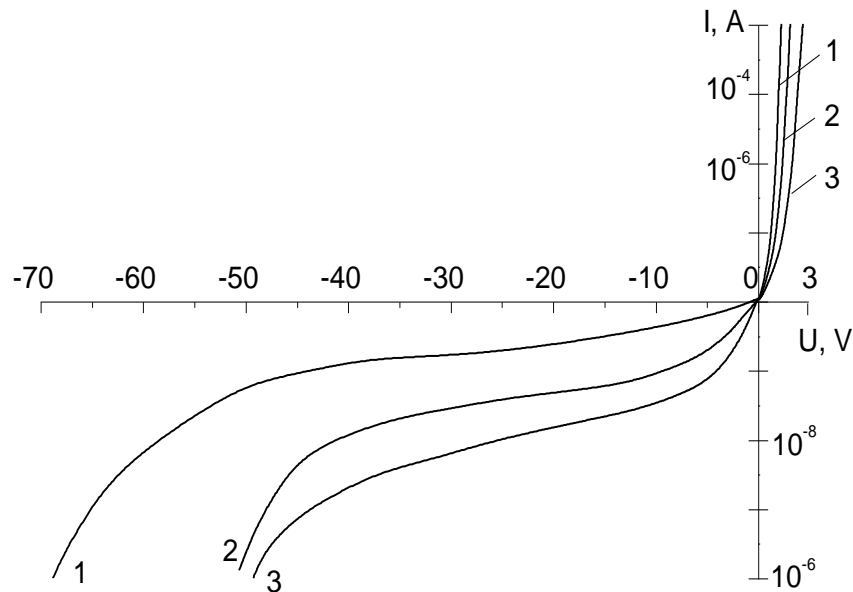


Рис. 4.8. Вольт-амперні характеристики р-n переходів на основі: 1 - InP, 2 - InGaAsP, 3 - InGaAs

Оскільки метод лазерного твердофазного легування напівпровідників забезпечує також високу відтворюваність електричних параметрів р-n переходів (рис.4.9), то цей нерівноважний метод обробки може бути ефективно застосований в технології напівпровідникових приладів.

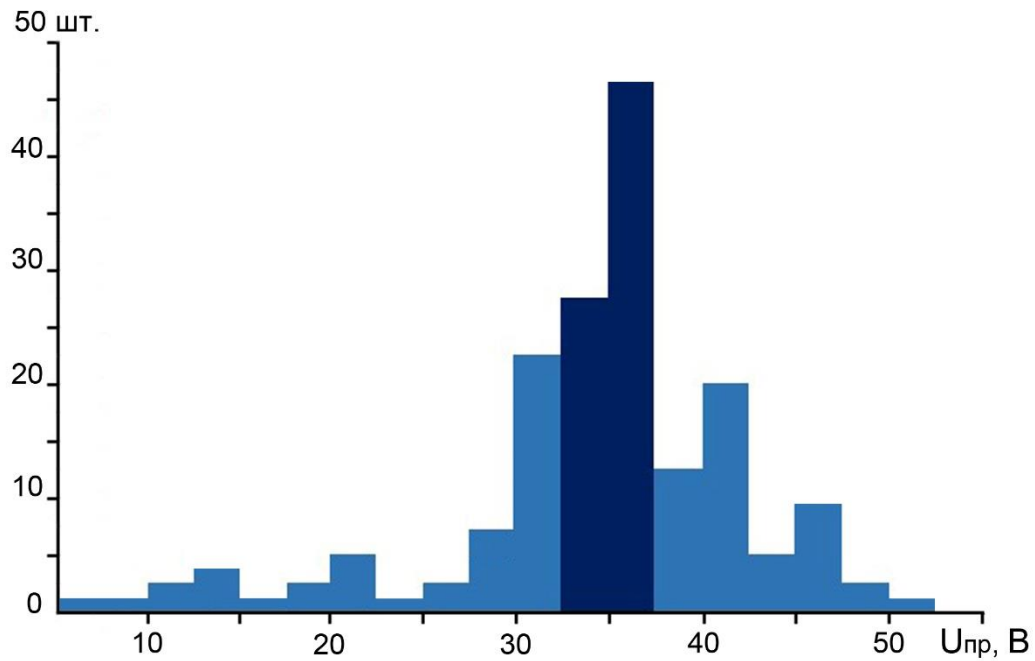


Рис. 4.9. Гістограма розподілу планарних діодів сформованих на InP по напрузі пробою

Вольт-амперні характеристики контактів до пластин GaAs і InP, виміряні до і після проведення лазерної дифузії групи контактних елементів, засвідчують, що нелінійна ВАХ контактів до опромінення трансформується в пряму лінію після проведення лазерної дифузії. Характерні значення опору Омічних контактів складають $\sim 5 \cdot 10^{-7}$ Ом·см² і $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ Ом·см², відповідно для GaAs і InP. Отримані електричні параметри відповідають вимогам до опору омічних контактів з вказаними напівпровідниками. Високі електричні характеристики омічних контактів, сформованих лазерним методом, забезпечуються, на нашу думку, специфікою розробленої методики формування контактів. Короткочасна, але інтенсивна дія лазерного випромінювання, забезпечує дифузію елементів контактної групи в глибину напівпровідника і одночасно виключає їх взаємне перемішування (рис.4.10).

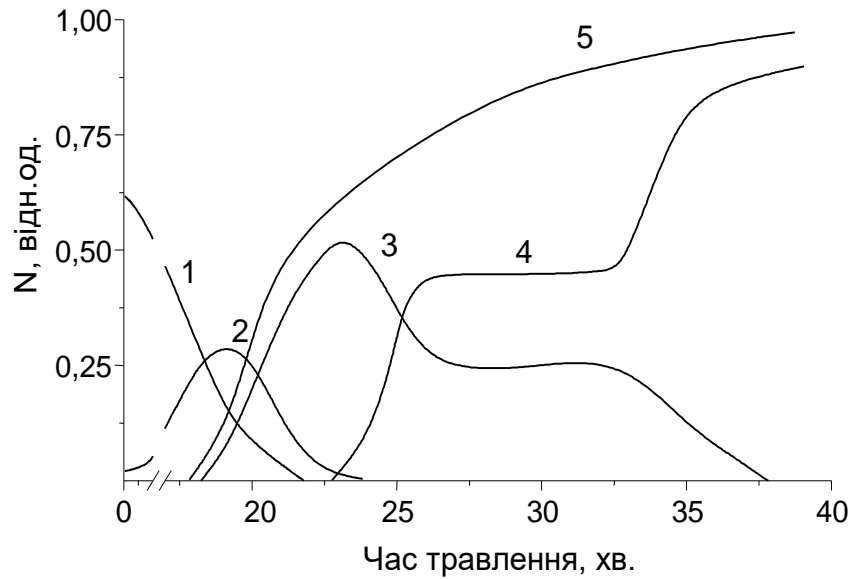


Рис. 4.10. Оже-електронні профілі розподілу хімічних елементів за глибиною контакту Au-Ge-Ni до InP: 1 – Au, 2 – Ge, 3 – Ni, 4 – In, 5– P, ($P = 210 \text{ Вт/см}^2$, $t = 1,3 \text{ с}$)

Оригінальні можливості застосування лазерного випромінювання в мікроелектроніці полягають у формуванні досконалих субмікронних легованих шарів з високою відтворюваністю параметрів і з заданою конфігурацією розташування активних і пасивних елементів. Лазерна методика легування напівпровідників є конкурентноздатною в порівнянні з традиційною дифузійною технологією і з методами іонної імплантації. Особливі переваги лазерні методи обробки матеріалів мають при формуванні Омичних контактів і р-п переходів на основі легко дисоціюючих матеріалів і багатошарових структур. При відповідному виборі складу твердих розчинів цю методику вдається ефективно використовувати при виготовленні фоточутливих структур в заданому оптичному діапазоні (рис.4.11).

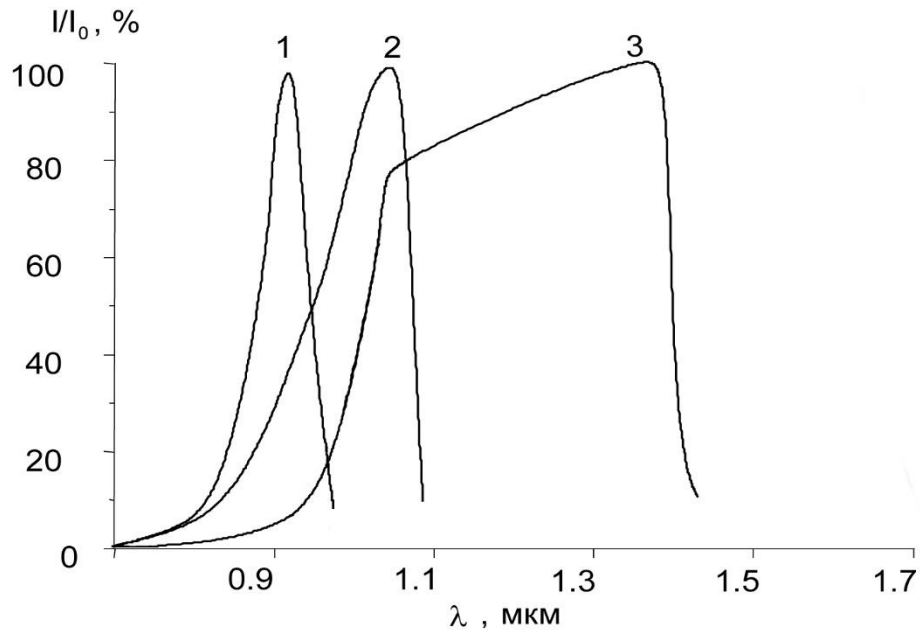


Рис. 4.11. Спектральні характеристики фоточутливості р-п переходів: 1 - InP, 2 - InGaAsP, 3 – InGaAs.

Висновки до розділу 4

1. Встановлені і вивчені особливості процесів нерівноважної твердофазної дифузії домішки, попередньо нанесеної на поверхню напівпровідника в умовах нестационарного нагріву багат шарових структур неперервним лазерним випромінюванням. Розроблений метод лазерного твердофазного легування напівпровідників, який дає змогу формувати леговані шари субмікронної товщини та виготовляти модифіковані шари з заданими електрофізичними характеристиками.
2. Експериментально досліджені основні електрофізичні параметри легованих шарів, сформованих методами лазерної твердофазної дифузії в кремнії і сполуках InP, GaAs. Зокрема, максимальна концентрація носіїв заряду в легованих шарах InP:Zn склала $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, в шарах Si:B – 10^{20} см^{-3} , що перевищує граничну рівноважну концентрацію носіїв заряду в даних матеріалах при легуванні традиційним методом дифузії.

3. Встановлені особливості ВАХ діодів, сформованих методом лазерного твердофазного легування. Виявлено, що при нульовому зміщенні опір р-п переходів на GaAs:Zn складає 10^{10} Ом, а струм не перевищує 1-3 нА при зворотньому зміщенні 8 В. Для Si при зворотньому зміщенні 10 В темнові струми не перевищують 10 нА, а пробивна напруга становить 100 В і 40 В, відповідно, для діодів на Si і InP. Характеристики діодів, сформованих на основі Si і InP не поступаються відповідним параметрам діодів, сформованих методами дифузії та іонної імплантації.
4. Експериментально досліджені вольт-амперні характеристики контактів до пластин GaAs і InP, виміряні до і після проведення лазерної твердофазної дифузії групи контактних елементів, засвідчують, що нелінійна ВАХ контактів до опромінення, трансформується в пряму лінію після проведення лазерної дифузії. Характерні значення опору омичних контактів складають $5 \cdot 10^{-7}$ Ом·см² і $5 \cdot 10^{-5}$ Ом·см², відповідно для GaAs і InP.
5. Обґрунтовані області застосування методів лазерної модифікації напівпровідників в технології напівпровідникових приладів, які включають формування легованих шарів субмікронної товщини (100 - 1000 Å) з відтворюваними параметрами і з заданою конфігурацією розташування елементів; виготовлення активних елементів фотоприймачів і перетворювачів світлової енергії; створення активних елементів функціональної мікро- наноелектроніки.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

1. Встановлені теоретико-експериментальні закономірності розігріву напівпровідникових матеріалів при дії імпульсного лазерного випромінювання мілісекундного і секундного діапазонів. Виявлено, що при цьому існує додатній зворотній зв'язок між температурою ґратки і концентрацією носіїв заряду в області їх флуктуацій, який призводить не тільки до підсилення початкових флуктуацій, але і до формування в напівпровідниках квазіперіодичних температурних полів великої амплітуди. Неоднорідні температурні поля визначають особливості процесів плавлення, кристалізації і формування рельєфу поверхні опромінених напівпровідників.
2. Виявлені і вивчені особливості формування під дією лазерного випромінювання поверхневих мікро- наноперіодичних структур, обумовлених різними фізичними механізмами: утворенням неоднорідних температурних полів, анізотропією теплофізичних характеристик напівпровідників, дією капілярних сил в розплавленому шарі, нестійкістю плоского фронту кристалізації. Запропонований метод експресної оцінки кристалографічної орієнтації напівпровідникових пластин за формою сформованих поверхневих структур.
3. Встановлені і вивчені особливості процесів нерівноважної твердофазної дифузії домішки, попередньо нанесеної на поверхню напівпровідника в умовах нестационарного нагріву багатошарових структур неперервним лазерним випромінюванням. Розроблений метод лазерного твердофазного легування напівпровідників, який дає змогу формувати леговані шари субмікронної товщини та виготовляти модифіковані шари з заданими електрофізичними характеристиками.
4. Експериментально досліджені основні електрофізичні параметри легованих шарів, сформованих методами лазерної твердофазної дифузії

- в кремнії і сполуках InP, GaAs. Зокрема, максимальна концентрація носіїв заряду в легованих шарах InP:Zn склала $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, в шарах Si:B – 10^{20} см^{-3} , що перевищує граничну рівноважну концентрацію носіїв заряду в даних матеріалах при легуванні традиційним методом дифузії.
5. Встановлені особливості ВАХ діодів, сформованих методом лазерного твердофазного легування. Виявлено, що при нульовому зміщенні опір р-n переходів на GaAs:Zn складає 10^{10} Ом , а струм не перевищує 1-3 нА при зворотньому зміщенні 8 В. Для Si при зворотньому зміщенні 10 В темнові струми не перевищують 10 нА, а пробивна напруга становить 100 В і 40 В, відповідно, для діодів на Si і InP. Характеристики діодів, сформованих на основі Si і InP не поступаються відповідним параметрам діодів, сформованих методами дифузії та іонної імплантації.
 6. Експериментально досліджені вольт-амперні характеристики контактів до пластин GaAs і InP, виміряні до і після проведення лазерної твердофазної дифузії групи контактних елементів, засвідчують, що нелінійна ВАХ контактів до опромінення, трансформується в пряму лінію після проведення лазерної дифузії. Характерні значення опору омічних контактів складають $5 \cdot 10^{-7} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ і $5 \cdot 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, відповідно для GaAs і InP.
 7. Обґрунтовані області застосування методів лазерної модифікації напівпровідників в технології напівпровідникових приладів, які включають формування легованих шарів субмікронної товщини з відтворюваними параметрами і з заданою конфігурацією розташування елементів; виготовлення активних елементів фотоприймачів і перетворювачів світлової енергії; створення активних елементів функціональної мікро- наноелектроніки.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. N. Berezovska I. Dmitruk, A. Kalyuzhnyy, A. Dmytruk, I. Blonskyi. Self-organized structuring of the surface of a metal–semiconductor composite by femtosecond laser processing // *Ukr. J. Phys.* – 2018. – Vol. 63. – P. 406–412.
2. A.I. Vlasenko, A. Baidullaeva, V.P. Veleschuk, P.E. Mozol, N.I. Boiko, O.S. Litvin. On the formation nanostructures on a cdte surface, stimulated by surface acoustic waves under nanosecond laser irradiation // *Semiconductors.* – 2015. – Vol. 49(2). – P. 229–238.
3. Gorb, O. Korotchenkov, V. Kuryliuk, A. Medvid, A. Nadtochiy, A. Podolian, Increase of Photoelectric Response of Ge Nanocones Formed on SiGe by Laser Radiation // *Advanced Materials Research.* – 2015. – Vol. 1117. – P. 23–25.
4. S. Höhm, M. Rohloff, A. Rosenfeld, J. Krüger, J. Bonse. Dynamics of the formation of laser-induced periodic surface structures on dielectrics and semiconductors upon femtosecond laser pulse irradiation sequences // *Applied Physics A.* – 2013. – Vol. 110(3). – P. 553–557.
5. S. Höhm, A. Rosenfeld, J. Krüger, J. Bonse. Laser-induced periodic surface structures on zinc oxide crystals upon two-colour femtosecond double-pulse irradiation // *Phys. Scr.* – 2017. – Vol. 92(3). – P. 034003.
6. V.V. Khomyak, M.I. Ilashchuk, I.I. Shtepliuk, Properties of p-n-junctions formed by a laser irradiation of a surface of n-Cd $_{1-x}$ Zn $_x$ Te single crystal // *Semiconductor Science and Technology.* – 2015. – Vol. 30(3). – 035016.
7. I. N. Zvestovskaya. Laser-assisted metal surface micro- and nanostructurization // *Laser and Particle Beams.* – 2010. – Vol. 28(3). – P. 437–442.
8. Gamaly E.G., Rode A.V. Nanostructures Created by Lasers // *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology.* – 2004. – Vol. 7 (1). – P. 783–809.

9. A. Rodriguez, M. Echeverria, M. Ellman at al. Laser interference lithography for nanoscale structuring of materials: From laboratory to industry // *Microelectronic Eng.* – 2009. – Vol.86, № 4-5. – P. 937–940.
10. Косарев Н.И. Кинетическая теория плазмы и газа. Взаимодействие мощных лазерных импульсов с плазмой // *УФН.* – 2006. – Т.176, №12. – С. 1267–1281.
11. Семчук О.Ю. Кінетика взаємодіючих квазічастинок в напівпровідниках в полі когерентних світлових пучків // *ХФТП.* – 2015. – Т. 6, № 1. – С. 135–146.
12. Венгер Є.Ф. Лазер-індуковані наноструктури у твердих тілах / Є.Ф. Венгер, О.Ю. Семчук, О.О. Гаврилюк. – К.: Академперіодика. – 2016. – 236 с.
13. Негрійко А.М. Динаміка атомів і молекул в когерентних лазерних полях / А.М. Негрійко, В.І. Романенко, Л.П.Яценко. – К.: Наук. думка, 2008. – 239 с.
14. Коротеев Н.И. Физика мощного лазерного излучения / Н.И. Коротеев, И.Л. Шумай. – М.: Наука, 1991. – 312 с.
15. Готра З.Ю. Лазерні методи обробки в мікроелектроніці / З.Ю. Готра, Я.В. Бобицький. – Львів: Світ, 1991. – 166 с.
16. Sooy W.R., Celler M., Bertfeld D.P. Switching of semiconductors reflectivity by a giant pulse laser // *Applied Physics Letters.* – 1964. – V. 5, № 3. – P. 54 – 56.
17. Birnbaum M., Stocker T.L. Reflectivity enhancement of semiconductors by Q-switched ruby lasers // *J. Applied Physics.* – 1968. – 39, № 13. – P. 6032-6036.
18. Bertolotti M., Marietti P., Sette D., Stagni L., Vitali G. Electron microscope observation of laser damage of germanium // *Radiation effects.* – 1969. – 1. – P. 161–171.
19. Блинов Л.М., Вавилов В.С., Галкин Г.Н. Изменение оптических свойств и концентрации носителей заряда в Si и GaAs при интенсивном

- фотовозбуждении рубиновым ОКГ // Физика и техника полупроводников. – 1967. – 1(9). – С. 1351–1357.
- 20.Dobrzański L. A., Drygala A. Surface texturing of multicrystalline silicon solar cells // J. of achievements in materials and manufacturing engineering. – 2008. – V. 31. – № 1. – P. 77–82.
- 21.Dobrzański L. A., Drygala A., Panek P., Lipiński M., Ziêba P. Development of the laser method of multicrystalline silicon surface texturization // Int. Sci. J. – 2009. – V. 38. – № 1. – P. 5–11.
- 22.Грасюк А.З., Зубачев И.Г. Взаимодействие полупроводников с интенсивными световыми потоками // Физика и техника полупроводников. – 1969. – 3(5). – С. 677-680.
- 23.Bertolotti M., De Pasquale F., Marietti P., Sette D., Vitali G. Laser damage of semiconductors surfaces // J. Applied Physics. – 1967. – 38, № 10. – P. 4088–4090.
- 24.Fairfield J.M., Schwuttke G.H. Silicon diodes made by laser irradiation // Solid State Electronics. – 1968. – № 11. – P. 1175–1176.
- 25.Li X., Chang L., Qiu R., Wen C., Li Z., Hu S. Microstructuring and doping of silicon with nanosecond laser pulses // Appl. Surf. Sci. – 2012. – V. 258. – P. 8002– 8007.
- 26.Jiménez-Jarquín J., Fernández-Guasti M., Haro-Poniatowski E., Hernández-Pozos J. L. IR and UV laser-induced morphological changes in silicon surface under oxygen atmosphere // Phys. Status Solidi. – 2005. – V. 2. – P. 3798–3801.118
- 27.Vorobyev A.Y., Guo C. Antireflection effect of femtosecond laser-induced periodic surface structures on silicon // Opt Express. – 2011. – V. 19. – A. 1031 – 1036.
- 28.Stampfli P., Bennemann K.H., Dynamical theory of the laser-induced lattice instability of silicon // Phys. Rev. B – 1992. – V. 46(17). – 10686.
- 29.Hao Hu, Miao Liu, Z. F. Wang, Junyi Zhu, Dangxin Wu, Hepeng Ding, Zheng Liu, Feng Liu, Quantum Electronic Stress: Density-Functional-Theory

- Formulation and Physical Manifestation // *Phys. Rev. Lett.* – 2012. – V. 109. – 055501.
30. Surface modifications and alloying // Ed. J.M. Poate, G. Foti, D.G. Jacobson. – New York.: Plenum Press, 1983. – 652 p.
31. Povarnitsyn M.E., Itina T.E., Sentis M., Khishchenko K.V., Levashov P.R., Material decomposition mechanisms in femtosecond laser interactions with metals // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V.75. – 235414.
32. Sokolowski-Tinten K., Bialkowski J., Boing M., Cavalleri A., von der Linde D., Thermal and nonthermal melting of gallium arsenide after femtosecond laser excitation // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 58(18). – R11805(R).
33. Her T.H., Finlay R.J., Wu C., et al, Femtosecond laser-induced formation of spikes on silicon // *Appl. Phys. A.* – 2000. – V. 70, P. 383.
34. Wang J., Guo C., Ultrafast dynamics of femtosecond laser-induced periodic surface pattern formation on metals // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – V. 87. – 251914.
35. Energy beam-solid interaction and transient thermal processing // Ed. by D.K. Biegelsen, G.A. Rosgonyi, C.V. Schank. – New York.: ESP, 1985. – 740 p.
36. Hao Hu, Hepeng Ding, Feng Liu, Quantum Hooke's Law to Classify Pulse Laser Induced Ultrafast Melting // *Scientific Reports.* – 2015. – V.5, 8212.
37. Stampfli P., Bennemann K.H. Theory for the instability of the diamond structure of Si, Ge, and C induced by a dense electron-hole plasma // *Phys. Rev. B.* – 1990. – V.42. - 7163.
38. Вейко В.П., Либенсон М.Н., Червяков Г.Г., Яковлев Е.Б. Взаимодействие лазерного излучения с веществом. М.: Физматлит. - 2008. – 308 с.
39. Energy pulse modification of semiconductors and related materials // *Proceeding of the international conference.* – Dresden. – 1985. – 693 p.
40. E. Stratakis, Nanomaterials by ultrafast laser processing of surfaces // *Sci. Adv. Mater.* – 2012. – V. 4. – P. 407–431.
41. M. von Allmen. Coupling of beam energy with solids // *In Ref. 37.* – P. 6–19.

42. Brown V.L. Transient laser-induced processes in semiconductors // In. Ref. 37. – P. 20–37.
43. Yoffa E.G. Dynamics of dense laser-induced plasmas // Phys. Rev. B. – 1980. – 21, № 6. – P. 2415–2425.
44. Карпов С.Ю., Ковальчук Ю.В., Погорельский Ю.В. Плавление полупроводников под действием лазерного излучения // Физика и техника полупроводников. –1986. – 20. Вып. II. – С. 1945–1969.
45. Liu J.M., Kurz H., Bloembergen N. Picosecond time resolved detection of plasma formation and phase transition in silicon // In Ref. 41. – P. 3–12.
46. Yen R., Liu J.M., Kurz H., Bloembergen N. Space-time resolved reflectivity measurements of picosecond laser induced phase transition in (111) silicon // In Ref. 39. – P. 37–42.
47. Kim D.S., Shan R.R., D. von der Linde, Crosthwait D.L. Picosecond dynamics of laser annealing // In Ref. 41. – P.85–90.
48. Yen R., Shank R.R., Hirliman C. Femtosecond time resolved reflectivity of optical excited silicon // In Ref. 41. – P. 13–16.
49. Van Vechten T.A., Tzu R., Savis F.W. Nonthermal pulsed annealing of Si : Plasma annealing // Physical letters. – 1979. – 74A, № 6. – P. 422–426.
50. Van Vechten T.A., Tzu R., Savis F.W., Hoonhout D. Reasons to believe pulsed laser annealing of Si does not involve simple thermal melting // Physical Letters. –1980. – 78 A, № 5. – P. 477–480.
51. Sokolowski-Tinten K., von der Linde D. Generation of dense electron-hole plasmas in silicon // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 61 (4). – P.2643.
52. Blombergen N. Fundamentals of laser-solid interaction // In Ref. 36. – P. 1–9.
53. Von Allmen M.F. Fundamentals of energy deposition // In Ref. 40. – P. 43–74.
54. Bertolotti M., Vitali G., Rimini E., Foti G. Structure transition in amorphous Si under laser irradiation // J. Applied Physics. – 1979.– 51, V 1.– P. 259–265.
55. Cullis A.G. Mirostructure and topography // In Ref. 40.– P. 147–201.

56. Gat A., Gibbons J.F., Magee T.I., et al. Use of a scanning cw Kr laser to obtain diffusion-free annealing of B-implanted silicon // *Applied Physics Letters*. – 1978. – V. 33, № 5. – P. 389–391.
57. Gat A., Gibbons J.F., Magee T.I. et al. Physical and electrical properties of laser-annealed ion-implanted silicon // *Applied Physics Letters*. – 1978. – 32, № 5. – P. 276–278.
58. Pat. N 3585088 (USA). Methods of producing single crystals on supporting substrates // Schwuttke G.H., Howard J.K., Ross R.F. – 1971.
59. Абдулаев Г.Б., Искандекзаде З.А., Джафарова Э.А. и др. Образование полупроводниковых гетеро структур излучением лазера // *Физика и техника полупроводников*. – 1978. – № 12, вып. II. – С. 2275–2278.
60. Качурин Г.А., Ловягин Р.Н., Нидаев Е.В., Романов С.И. Эпитаксиальная кристаллизация слоев GaP на Si наносекундными лазерными импульсами // *Физика и техника полупроводников*. – 1980. – № 14, вып. 3. – С. 460–463.
61. Кияк С.Г., Пляцко Г.В., Мойса М.И., Паливода И.П. Сплавление полупроводников с помощью лазерного излучения и формирование гетеропереходов // *Физика и техника полупроводников*. – 1980. – № 14, вып. 7. – С. 1430–1432.
62. Кияк С.Г. Изменение физических свойств и структуры полупроводников под действием лазерного импульсного излучения // *Известия АН СССР, серия физическая*. – 1982. – № 46, вып. 6. – С. 1090–1096.
63. Narayan J., White C.W. Melting by pulsed laser irradiation // *In Ref. 37*. – P. 65–70.
64. Кияк С.Г., Савицкий Г.В., Мойса М.И., Буцк И.Ф. Структурные несовершенства в полупроводниковых слоях, полученных методом лазерной эпитаксии // *Доклады АН УССР, серия А*. – 1984. – № 6. – С. 60–65.
65. Кияк С.Г., Савицкий Г.В. Формирование р-п переходов на р-Ge миллисекундными импульсами лазерного излучения // *Физика и техника*

- полупроводников.– 1984.– 18, № 2.– С. 1958–1963.
66. Young R.T., Narayan J. Laser annealing of diffusion-induced imperfections in silicon // *Applied Physics Letters*. – 1978. – 33, № 1. – P. 14–16.
67. Пляцко Г.В., Кияк С.Г., Мойса М.И., Семизоров А.Ф. Несовершенства кристаллической структуры монокристаллов CdSb, возникающие под действием излучения лазера // *Доклады АН УССР, серия А*. – 1979. – № 1 – С. 61–65.
68. Foti G., Rimini E., Bertolotti M. et al. Amorphous thickness dependence in the transition to single crystal induced by laser pulse // *Physical Letters*. – 1978. – 65 A. – P. 430–432.
69. Александров Л.Н. Кинетика кристаллизации и перекристаллизации полупроводниковых пленок. – Новосибирск.: Наука. – 1985. – 224 с.
70. Gat A., Gerzberg L., Gibbons J.F. et al. CW laser annealing of polycrystalline silicon: crystalline structure, electrical properties // *Applied Physics Letters*. – 1978. – 33, № 8. – P. 775–778.
71. Biegelsen D.K., Johnson N.M., Bartelink D.J., Moyer M.D. Laser-induced crystallization of silicon islands on amorphous substrates: Multilayer structures // *Applied Physics Letters*. – 1981. – 38, № 3. – P. 150–152.
72. Poate J.M., Bean J.C. Epitaxy of deposited Si // In Ref. 40. – P. 247–280.
73. Stultz T.J., Gibbons J.F. The use of beam shaping to achieve large-grain cw recrystallized polysilicon on amorphous substrates // *Applied Physics Letters*. – 1981. – 39, № 6. – P. 498–500.
74. Kawamura S., Sakurai J., Nakano M., Takagi M. Recrystallization of Si on amorphous substrates by doughnut-shaped cw Ar laser beam // *Applied Physics Letters*. – 1982. – 40, № 5. – P. 394–395.
75. Gold R.B., Gibbons J.F., Magee T.I. Laser-induced explosive radial crystallization of deposited Ge and Si thin films // In Ref. 37. – P. 221–226.
76. Golmer G.H., Leamy H.J. Analysis of the explosive crystallization of amorphous layers // In Ref. 37. – P. 227–234.
77. Физика соединений A^{II}B^{VI}. // Под редакцией А.Н.Георгобиани, М.К.

- Шенкмана. М.: Наука, 1986. – 320 с.
78. D'Alessandria M., F. Muscklich. Tailoring the chemical behavior of aluminum for selective etching by laser interference metallurgy // *Appl. Phys. A.* – 2010. – V. 98. – P. 311–320.
79. Г.А. Марциновский, Г.Д. Шандыба, Ю.С. Дементьева, Р.В. Дюкин, С.В. Заботнов, Л.А. Головань, П.К. Кашкаров. Возбуждение поверхностных электромагнитных волн в полупроводниках при фемптосекундном лазерном воздействии // *Физика и техника полупроводников.* – 2009. – Т. 43 (10). – С. 1339–1345.
80. Кияк С.Г., Петрович І.В., Володін П.В., Могиляк І.А. Моделювання форми рель'єфу поверхні напівпровідників у зонах дії мілісекундних та секундних лазерних імпульсів // *Вісник Національного Університету «Львівська політехніка» (Електроніка).* – 2001. – № 423. – С. 15–23.
81. Бончик О.Ю., Кияк С.Г., Готра З.Ю., Могиляк І.А., Тростинський І.П. Ефекти самоорганізації в процесах взаємодії лазерного випромінювання з напівпровідниками // *Вісник Національного Університету «Львівська політехніка» (Електроніка).* – 2001. – № 430. – С. 101–105.
82. О.Ю. Бончик, С.Г. Кияк, І.А. Могиляк, І.П. Паливода, Г.В. Савицький, І.П. Тростинський. Формування надтонких легованих шарів у напівпровідниках під дією лазерного випромінювання // *Вісник Національного університету “Львівська політехніка” (Електроніка).* – 2002. – № 455. – С. 15–20.
83. О.Ю. Бончик, А.П. Власов, З.Ю. Готра, С.Г. Кияк, І.А. Могиляк, Г.В. Савицький. Нерівноважні методи оброблення матеріалів з використанням імпульсного лазерного випромінювання та іонної імплантації // *Вісник Національного університету “Львівська політехніка” (Елементи теорії та прилади твердотілої електроніки).* – 2006. – № 569. – С. 157–164.
84. О.Ю. Бончик, З.Ю. Готра, Б.К. Дацко, С.Г. Кияк, В.В. Мелешко, І.А. Могиляк. Нестійкості формування поверхні розділу фаз у зонах дії

- імпульсного лазерного випромінювання на напівпровідники // Вісник Національного університету “Львівська політехніка” (Елементи теорії та прилади твердотілої електроніки). – 2006. – № 569. – С. 67–73.
- 85.P. Zieba, B. Datsko, V. Meleshko, I. Mohylyak, Z. Swiatek, L. Litynska-Dobrzynska. Interface Dynamics of Melt Instabilities on Semiconductor Surface // Solid State Phenomena. – 2007. – Vol. 129. – P. 137–143.
- 86.O.Yu. Bonchuk, S.G. Kiyak, I.A. Mohylyak, D.I. Popovych. Peculiarities of Morphology Formation of Silicon Surface under the Action of Laser Pulses // Physics and Chemistry of Solid State. – 2017. – Vol. 18. – № 3. – P. 309–312.
- 87.I.A. Mohylyak, O.Yu. Bonchuk, S.A. Korniy, S.G. Kiyak, D.I. Popovych. Laser Formation of Periodic Micro- and Nanostructures on the Surface of Monocrystalline Silicon // Physics and Chemistry of Solid State. – 2020. – Vol. 21. – № 2. – P. 215–218.
- 88.О.Ю. Бончик., А.О. Загіней, С.Г. Кияк, І.П. Паливода, Г.В. Похмурська. Нестійкості плоского фронту кристалізації при лазерній епітаксії і легуванні напівпровідників // Вісник Національного університету “Львівська політехніка” (Елементи теорії та прилади твердотілої електроніки). – 2000. – № 393. – С. 28–33.
- 89.Бонч-Бруевич А.М., Кочергина М.К., Либенсон М.Н., Макин В.С., Пудков С.Д., Трубаев В.В. Возбуждение поверхностных и волноводных мод интенсивным лазерным излучением и их влияние на характер поверхностного разрушения конденсированных сред // Известия АН СССР, серия физическая. – 1982. – 46, № 6. – С. 1186–1193.
90. Von Allmen M.F., Luthy W., Affolter K. Anisotropic melting and epitaxial regrowth of laser-irradiated silicon // Applied Physics Letters. – 1978. – 33, N 9. – P. 824–825.
- 91.Вейко В.П., Дорофеев И.А., Имас Я.А., Калугина Т.И., Либенсон М.Н., Шандыбина Г.Д. Образование периодических структур на поверхности кремния под действием импульса неодимового лазера миллисекундной длительности // Письма в журнал технической физики. – 1984. – 10, №

1. – С. 15–20.
92. Бончик А.Ю., Гафийчук В.В., Кияк С.Г., Савицкий Г.В. Морфология поверхности полупроводников при воздействии импульсов лазерного излучения миллисекундной длительности // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1986. – № 5. – С. 142–144.
93. Бойко В.П., Имас Я.А., Либенсон М.Н., Шандыбина Г.Д., Яковлев Е.Б. Формирование регулярных структур на поверхности кремния под действием миллисекундного импульса неодимового лазера // Известия АН СССР, серия физическая. – 1985. – 49, № 6. – С. 1236–1239.
94. Кернер Б.С., Осипов В.В. Расслоение электронно-дырочной плазмы при разогреве // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1976, – 71, № 4(10). – С. 1542–1554.
95. Кернер В.С., Осипов В.В. Явления в активных распределенных системах // Микроэлектроника. – 1985. – 14, № 5. – С. 389–407.
96. Celler G.K., McD. Robinson. Trimble L.E. Spatial melt instabilities in radiatively melted crystalline silicon // Applied Physics Letters. – 1983. – 43(9). – P. 868–870.
97. В.Н. Лисовченко, З.В. Конакова, Б.Г. Коноплев [и др.]. Формирование наночастиц на поверхности кремния под действием фемтосекундных лазерных импульсов // Физика и техника полупроводников. – 2010. – Т. 44, № 3. – С. 326–329.
98. В.Я. Шур, Д.К. Кузнецов, А.И. Лобов [и др.]. Поверхностные самоподобные монодоменные структуры, индуцированные лазерным излучением в ниобате лития // Физика и техника полупроводников. – 2008. – Т. 50, № 4. – С. 689–695.
99. А. Байдулаева, А.И. Власенко, Л.Ф. Кузан, О.С. Литвин, П.Е. Мозоль. Образование наноразмерных структур на поверхности кристаллов р-CdTe при однократном воздействии импульсного излучения рубинового лазера // Физика и техника полупроводников. – 2005. – Т. 39 (9). – С. 1064–1067.

100. Barcikowski S., Hahn A., Kabashin A.V., Chichkov B.N. Properties of nanoparticles generated during femtosecond laser machining in air and water // *Appl. Phys. A.* – 2007. – V. 87. – С. 47–55.
101. Завестовская И.Н., Канавин А.П., Менькова Н.А. Кристаллизация металлов в условиях сверхбыстрого охлаждения при обработке материалов ультракороткими лазерными импульсами // *Оптич. журн.* – 2008. – 75 (6). – С. 13–19.
102. В.В. Воронов, С.И. Долгаев, С.В. Лаврищев, А.А. Лялин, А.В. Симакин, Г.А. Шафеев. Формирование конических микроструктур при импульсном лазерном испарении твердых тел // *Квантовая электроника.* – 2000. – Т. 30 (8). – С. 710–714.
103. Ursu I., Craciun V., Mihailescu I.N., Medianu R., Popa Al., Prokhorov A.M., Kiyak S.G., Manenkov A.A., Mikhailova G.N. Solid phase doping of silicon with boron by surface scanning with cw CO₂-laser radiation // *Applied Physics Letters.* – 1987. – V. 51(25). – P. 2109–2111.
104. Нікіфоров Ю.М., Ковалюк Б.П. Лазерна ударно-хвильова дія на матеріали. – Тернопіль: ТНТУ ім. Івана Пулюя, 2015. – 272 с.
105. A.Yu. Bonchik, B.J. Datsko, V.I. Demchuk, S.G. Kiyak, I.P. Palyvoda, A.F. Shnyr. Melt instabilities on semiconductor surfaces induced by laser radiation // *Semiconductor Physics, Quantum electronics & Optoelectronics.* – 2000. – V. 3(3). – P. 311–315.
106. С. Кияк, А. Бончик, В. Гафийчук, А. Южанин, И. Тислюк, А. Похмурская. Формирование периодических структур на поверхности полупроводников под действием лазерного излучения // *Изв. АН СССР, сер. физическая.* – 1988. – Т. 52, № 11. – С. 2276–2281.
107. V. Gafiychuk, A. Shnyr, B. Datsko. Interface dynamics equations: their properties and computer simulation. – 2000. – Information on <http://www.lanl.gov/nlin.AO/0011021>.
108. Гафийчук В.В., Лубашевский И.А. Нелокальная динамика формирования дендритных структур.// *Химическая физика.* – 1988. –

- Т.7, № 9. – С. 1274–1281.
109. Гафийчук В.В., Лубашевский И.А. Анализ динамики поверхностей раздела фаз в квазистационарной задаче Стефана // Журнал вычислительной математики и математической физики. – 1989. – Т.29, № 9. – С. 1331–1345.
110. V.V. Gafiychuk, I.A. Lubashevskii, V.V. Osipov. Dynamics of surface structures in systems with a free boundary.– Kiev.: Naukova Dumka, 1990.
111. V.V. Gafiychuk, I.A. Lubashevskii. Nonlinear theory and modeling of free boundary problems arising in distributed media. Mathematical studies, Monograph series. – VNTL Publishers, V.9, 2001.
112. Smith K.A. On convective instability induced by surface tension gradients // J Fluid Mech. – 1966. – V. 24(2). – P. 401–414.
113. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Механика сплошных сред // М. – 1954. – 670 с.
114. Ursu I., Craciun V., Michailescu I.N., Medianu R., Popa Al., Prokhorov A.M., Kiak S.G., Manenkov A.A., Mikhailova G.N. Solid phase doping of silicon with boron by surface scanning with cw CO₂ laser radiation // Applied: Physics Letters. – 1987. – V. 51(25). – P. 2109–2111.
115. R.M. Peleshchak, O.V. Kuzyk, O.O. Dankiv. Spatial Redistribution of Interstitial Atoms and Vacancies in Semiconductors under the Influence of Pulsed Laser Irradiation // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2019. – V. 11(3). – 03018.
116. Дружинін А.О. Ниткоподібні кристали кремнію і твердого розчину кремній-германій в мікро- та наноелектроніці / А.О. Дружинін, І.П. Островський, Ю.М. Ховерко, С.І. Нічкало// Монографія. – Львів: Тріада плюс. – 2016. – 263 с.
117. Tien-Li Chang, Chien-Yu Chen, Chien-Ping Wang, Precise ultrafast laser micromachining in thin-film CIGS photovoltaic modules // Microelectronic Engineering. – 2013. – V. 110. – P. 381–385.

118. Bonse J., Brzezinka K.-W., Meixner A.J. Modifying single-crystalline silicon by femtosecond laser pulses: an analysis by micro Raman spectroscopy, scanning laser microscopy and atomic force microscopy // *Appl. Surf. Sci.* –2004. – V. 221. – P. 215–230.
119. Grohe A., Knorz A., Nekarda J., Jäger U., Mingirulli N., Preu R. Novel laser technologies for crystalline silicon solar cell production // *Proc. SPIE.* – 2009. – V. 7202. – 72020.
120. Kray D., Hopman S., Spiegel A., Richerzhagen B., Willeke G.P., Study on the edge isolation of industrial silicon solar cells with waterjet-guided laser, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91, 1638 (2007).
121. Van Kerschaver E., Beaucarne G., Back-contact Solar Cells: A Review. // *Prog. Photovolt: Res. Appl.* – 2006. – V. 14. – P. 107–123.
122. Blecher J.J., Palmer T.A., Reutzel E.W., Deb Roy T. Laser-silicon interaction for selective emitter formation in photovoltaics. I. Numerical model and validation // *J. Appl. Phys.* – 2012. – V. 112. – 114906.
123. Grohe A., Preu R., Glunz S.W., Willeke G.P. Laser applications in crystalline silicon solar cell production // *Proc. SPIE.* – 2006. – V. 6197. – 619717.
124. Blecher J.J., Palmer T.A., Reutzel E.W., DebRoy T. Laser-silicon interaction for selective emitter formation in photovoltaics. II. Model applications // *J. Appl. Phys.* – 2012. – V. 112. – 114907.
125. Couillard M., Borowiec A., Haugen H. K. et al. Subsurface modifications in indium phosphide induced by single and multiple femtosecond laser pulses: A study on the formation of periodic ripples // *J. Appl. Phys.* – 2007. – V. 101. – 033519.
126. Eizenkop J., Avrutsky I., Auner G. et al. Single pulse excimer laser nanostructuring of thin silicon films: Nanosharp cones formation and a heat transfer problem // *J. Appl. Phys.* – 2007. – V. 101. – 094301.

127. Bonse J. All-optical characterization of single femtosecond laser-pulse-induced amorphization in silicon // *Appl. Phys. A.* – 2006. – V. 84. – P. 63–66.
128. Bonse J., Baudach S., Krüger J., Kautek, Lenzner M. Femtosecond laser ablation of silicon—modification thresholds and morphology // *Appl. Phys. A.* – 2002. – V. 74. P. 19–25.
129. Veiko V. P. and Konov V. I. (eds.). *Fundamentals of Laser-Assisted Micro- and Nanotechnologies* // *Springer Series in Materials Science.* – 2014. – V. 195. – P. 201-219.
130. Geier M., Eberstein M., Griebmann H., Partsch U., Völkel L., Böhme R., Mann G., Bonse J., Krüger J. Impact of Laser Treatment on Phosphoric Acid Coated Multicrystalline Silicon PV-Wafers // *26th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Conference Proceedings.* – 2011. – P. 1243–1247.
131. Schoonderbeek A., Schütz V., Haupt O., Stute U. Laser processing of thin films for photovoltaic applications // *Journal of Laser Micro/Nanoengineering.* – 2010. – V. 5. – P. 248– 255.
132. Bähr M., Heinrich G., Stolberg K.-P., Wütherich T., Böhme R. Ablation of Dielectrics without Substrate Damage Using Ultra-Short-Pulse Laser Systems // *25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition.* – 2010. – P. 2490–2496.
133. Hermann S., Dezhdar T., Harder N.-P., Brendel R., Seibt M., Stroj S. Impact of surface topography and laser pulse duration for laser ablation of solar cell front side passivating SiNx layers // *J. Appl. Phys.* – 2010. – V. 108. – 114514.
134. Stolberg K., Friedel S., Kremser B., Leitner M., Atsuta Y. Ablation of SiN Passivation Layers on Photovoltaic Cells with Femtosecond Laser Source // *Journal of Laser Micro/Nanoengineering.* – 2010. – V. 5. – P. 125–127.

135. Moreno M., Boubekri R. Study of the effects of different fractions of large grains of $\mu\text{c-Si:H:F}$ films on the infrared absorption on thin film solar cells // *Sol. Cells.* – 2012. – V. 100. – P. 16–20.
136. Nakada T., Shirakata S. Impacts of pulsed-laser assisted deposition on CIGS thin films and solar cells // *Sol. Cells.* – 2011. – V. 95. – P. 1463–1470.
137. Wei Z., Bobbili P.R., Senthilarasu S., Shimell T., Upadhyaya H.M. Design and optimisation of process parameters in an in-line CIGS evaporation pilot system // *Surf. Coat. Technol.* – 2014. – V. 241. – P. 159–167.
138. Gorji N.E., Reggiani U., Sandrolini L. A simple model for the photocurrent density of a graded band gap CIGS thin film solar cell // *Sol. Energy.* – 2012. – V. 86. – P. 920–925.
139. Lemke A., Ashkenasi D., Eichler H.J. Picosecond Laser Induced Selective Removal of Functional Layers on CIGS Thin Film Solar Cells // *Physics Procedia.* – 2013. – V. 41. – P. 769–775.
140. Bonse J., Mann G., Krüger J., Marcinkowski M., Eberstein M. Femtosecond laser-induced removal of silicon nitride layers from doped and textured silicon wafers used in photovoltaics // *Thin Solid Films.* – 2013. – V. 542. – P. 420–425.
141. Zhang X., Liu H., Huang X., Jiang H. One-step femtosecond laser patterning of light-trapping structure on dye-sensitized solar cell photoelectrodes // *J. Mater. Chem. C. Mater.* – 2015. - V. 3(14). – P. 3336–3341.
142. Recht D., Sullivan J. T., Reedy R., Buonassisi T., Aziz M. J. Controlling dopant profiles in hyperdoped silicon by modifying dopant evaporation rates during pulsed laser melting // *Applied Physics Letters.* - 2012. - V. 100. - № 11. - P. 112112.
143. Simmons C. B., Austin J. A., Jacob J. K., Sullivan J. T., Recht D., Aziz M. J., Buonassisi T. Deactivation of metastable single-crystal silicon hyperdoped with sulfur // *J. Appl. Phys.* – 2013. – V.114. – P 243514.

144. Warrender J. M. Laser hyperdoping silicon for enhanced infrared optoelectronic properties // *Appl. Phys. Rev.* – 2016. – V. 3. – P. 031104.
145. M. J. Abere, B. Torralva, and S. M. Yalisove. Periodic surface structure bifurcation induced by ultrafast laser generated point defect diffusion in GaAs // *Appl. Phys. Lett.* – 2016. – V. 108. – № 15. – P. 153110.
146. Iaroslav Gnilitskyi, Thibault J-Y Derrien, Yoann Levy, Nadezhda M Bulgakova, Tomáš Mocek, Leonardo Orazi High-speed manufacturing of highly regular femtosecond laser-induced periodic surface structures: physical origin of regularity // *Scientific reports.* – 2017. – V. 7(1). – P. 1–11.

ДОДАТОК А**СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ**

1. Кияк С.Г., Петрович І.В., Володін П.В., Могиляк І.А. Моделювання форми рель'єфу поверхні напівпровідників у зонах дії мілісекундних та секундних лазерних імпульсів. // Вісник Національного Університету «Львівська політехніка» (Електроніка). – 2001. – № 423. – С. 15-23.
2. Бончик О.Ю., Кияк С.Г., Готра З.Ю., Могиляк І.А., Тростинський І.П. Ефекти самоорганізації в процесах взаємодії лазерного випромінювання з напівпровідниками. // Вісник Національного Університету «Львівська політехніка» (Електроніка). – 2001. – № 430. – С. 101-105.
3. О.Ю. Бончик, С.Г. Кияк, І.А. Могиляк, І.П. Паливода, Г.В. Савицький, І.П. Тростинський. Формування надтонких легованих шарів у напівпровідниках під дією лазерного випромінювання. // Вісник Національного університету “Львівська політехніка” (Електроніка). – 2002. – № 455. – С. 15-20.
4. О.Ю. Бончик, А.П. Власов, З.Ю. Готра, С.Г. Кияк, І.А. Могиляк, Г.В. Савицький. Нерівноважні методи оброблення матеріалів з використанням імпульсного лазерного випромінювання та іонної імплантації. // Вісник Національного університету “Львівська політехніка” (Елементи теорії та прилади твердотілої електроніки). – 2006. – № 569. – С. 157-164.
5. О.Ю. Бончик, З.Ю. Готра, Б.К. Дацко, С.Г. Кияк, В.В. Мелешко, І.А. Могиляк. Нестійкості формування поверхні розділу фаз у зонах дії імпульсного лазерного випромінювання на напівпровідники. // Вісник

- Національного університету “Львівська політехніка” (Елементи теорії та прилади твердотілої електроніки). – 2006. – № 569. – С. 67-73.
6. P. Zieba, B. Datsko, V. Meleshko, I. Mohylyak, Z. Swiatek, L. Litynska-Dobrzynska. Interface Dynamics of Melt Instabilities on Semiconductor Surface. // Solid State Phenomena. – 2007. – Vol. 129. – P. 137-143.
 7. O.Yu. Bonchyk, S.G. Kiyak, I.A. Mohylyak, D.I. Popovych. Peculiarities of Morphology Formation of Silicon Surface under the Action of Laser Pulses. // Physics and Chemistry of Solid State. – 2017. – Vol. 18. – № 3. – P. 309-312.
 8. I.A. Mohylyak, O.Yu. Bonchyk, S.A. Korniy, S.G. Kiyak, D.I. Popovych. Laser Formation of Periodic Micro- and Nanostructures on the Surface of Monocrystalline Silicon. // Physics and Chemistry of Solid State. – 2020. – Vol. 21. – № 2. – P. 215-218.
 9. Pavel Zieba, Bogdan Datsko, Vitaliy Meleshko, Ivan Mohylyak, Zbigniew Swiatek, Lidia Litynska-Dobrzynska. Interface Dynamics of Melt Instabilities on Semiconductor Surfaces. // E-MRS Fall Meeting: Book of Abstracts, September 4th - 8th, 2006. – Warsaw, Poland, 2006. – P. 187.
 10. Bonchyk A. Yu., Savytskyy H.V., Fitsych O.I., Voitsekhovskyy A.V., Izhnin I.I., Mohylyak I.A. Comparison of background donor concentration in HgCdTe grown with different technologies. // XV International conference on physics and technology of thin films and nanosystems: Book of Abstracts, May 11-16, 2015. – Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2015. – P. 258.
 11. І. Могиляк. Особливості формування морфології поверхні кремнієвих пластин при дії лазерних імпульсів. // Конференція молодих учених «Підстригачівські читання-2017» 23-25 травня, 2017. – Львів, Україна.

12. I. Mohylyak. Nanostructuring of the Silicon Plates Surface under the Action of Laser Pulses. // Конференція молодих учених «Підстригачівські читання-2019» 27-29 травня, 2019. – Львів, Україна.
13. І. Могиляк. Наноструктурування поверхні монокристалічного кремнію лазерними імпульсами. // Конференція молодих учених «Підстригачівські читання-2020» 26-28 травня, 2020. – Львів, Україна.
14. I.A. Mohylyak. Formation of Periodic Micro- and Nanostructures on the Surface of Monocrystalline Silicon using laser. // XXII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids: Book of Abstracts, June 17-19, 2020. – Lviv, Ukraine, 2020. – P. 93.

АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Pavel Zieba, Bogdan Datsko, Vitaliy Meleshko, Ivan Mohylyak, Zbigniew Swiatek, Lidia Litynska-Dobrzynska. Interface Dynamics of Melt Instabilities on Semiconductor Surfaces. // E-MRS Fall Meeting: Book of Abstracts, September 4th - 8th, 2006. – Warsaw, Poland, 2006. – P. 187. – стендова доповідь.
2. Bonchuk A. Yu., Savytskyu H.V., Fitsych O.I., Voitsekhovsky A.V., Izhnin I.I., Mohylyak I.A. Comparison of background donor concentration in HgCdTe grown with different technologies. // XV International conference on physics and technology of thin films and nanosystems: Book of Abstracts, May 11-16, 2015. – Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2015. – P. 258. – стендова доповідь.
3. І. Могиляк. Особливості формування морфології поверхні кремнієвих пластин при дії лазерних імпульсів. // Конференція молодих учених «Підстригачівські читання-2017» 23-25 травня, 2017. – Львів, Україна. – усна доповідь.

4. I. Mohylyak. Nanostructuring of the Silicon Plates Surface under the Action of Laser Pulses. // Конференція молодих учених «Підстригачівські читання-2019» 27-29 травня, 2019. – Львів, Україна. – усна доповідь.
5. I. Могиляк. Наноструктурування поверхні монокристалічного кремнію лазерними імпульсами. // Конференція молодих учених «Підстригачівські читання-2020» 26-28 травня, 2020. – Львів, Україна. – усна доповідь.
6. I.A. Mohylyak. Formation of Periodic Micro- and Nanostructures on the Surface of Monocrystalline Silicon using laser. // XXII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids: Book of Abstracts, June 17-19, 2020. – Lviv, Ukraine, 2020. – P. 93. – стендова доповідь.