

**Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Львівська політехніка»**

МОГИЛЯК Іван Адріанович

УДК 544.032.65:621.315.59

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

05.27.06 – Технологія, обладнання та виробництво електронної техніки

**Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук**

Львів – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті прикладних проблем механіки і математики імені Я. С. Підстригача Національної академії наук України, м.Львів.

Науковий керівник – доктор фізико-математичних наук, професор
Попович Дмитро Іванович,
завідувач відділу фізико-математичного моделювання
низьковимірних систем Інституту прикладних
проблем механіки і математики ім. Я.С. Підстригача
НАН України

Офіційні опоненти – доктор технічних наук, старший науковий
співробітник
Круковський Семен Іванович, начальник відділу
напівпровідникових матеріалів і приладів на їх основі
Науково-виробничого підприємства «Електрон-
Карат»

доктор фізико-математичних наук, старший науковий
співробітник

Семчук Олександр Юрійович,
завідувач відділу фізики і хімії поверхні наносистем
Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України

Захист дисертації відбудеться 13 травня 2021 р. о 14³⁰ на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.13 у Національному університеті «Львівська політехніка» онлайн на платформі Microsoft Teams за посиланням <https://teams.microsoft.com/l/team/19%3a42a6ddadc20c4a4495a51a1d1b22daf7%40thread.tacv2/conversations?groupId=0f477bb8-1fa5-4897-9033-8dee6d4f9bc6&tenantId=7631cd62-5187-4e15-8b8e-ef653e366e7a>

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного університету «Львівська політехніка» (79013, м.Львів, вул. Професорська, 1)

Автореферат розісланий 9 квітня 2021 р.

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



Заячук Д. М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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 півці 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 обробки» (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- нанoeлектроніки.

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- нанoeлектроніці.

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, мікровиступів 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 мікро- наноелектроніці.

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 [1, 2] дисертант проаналізував і експериментально дослідив особливості формування морфології поверхні кремнієвих пластин в зонах дії секундних і мілісекундних лазерних імпульсів. У роботі [3] 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 плівки лігатури. В роботі [4] дисертант проаналізував методи лазерної обробки напівпровідникових матеріалів та встановив закономірності процесів інтенсифікації і оптимізації лазерної дії. У роботах [5, 6] дисертант провів теоретико-експериментальне обґрунтування характеру нестійкого плавлення напівпровідникових матеріалів. У роботах [7, 8] дисертант експериментально одержав і дослідив поверхневі періодичні структури на поверхні Si в 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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

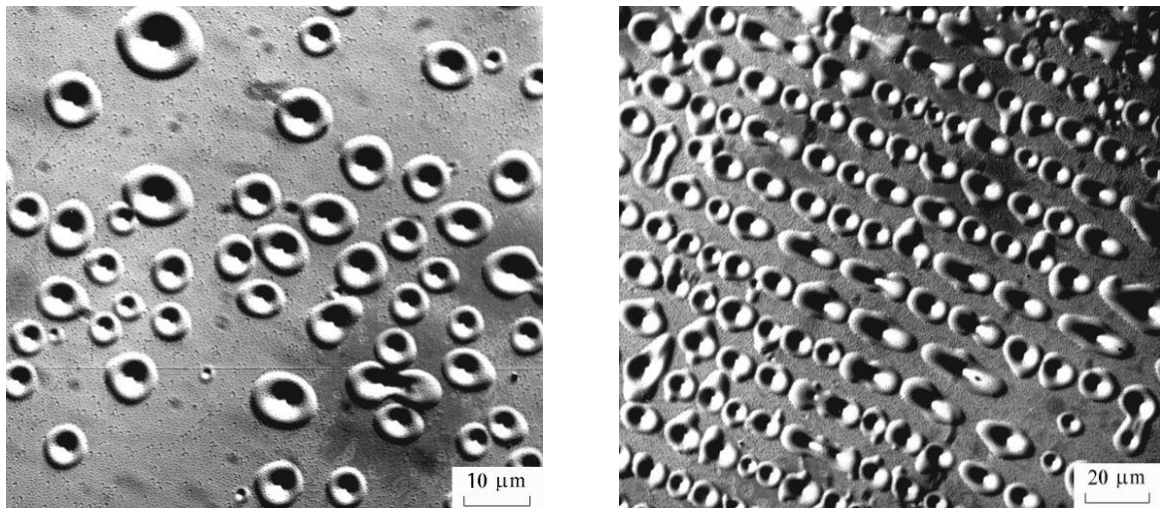
У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету і основні завдання досліджень, наукову новизну і практичну цінність роботи. Наведено відомості про особистий внесок автора, апробації, публікації, зв'язок з науковими програмами і темами. Наведено структуру та обсяг дисертації.

Перший розділ «Фізико-технологічні закономірності взаємодії лазерного випромінювання з напівпровідниковими матеріалами та процеси їх модифікації» містить огляд літературних джерел стосовно взаємодії потужного лазерного випромінювання з напівпровідниковими матеріалами. Розглядаються процеси поглинання світлової енергії електронною підсистемою напівпровідника, передачі енергії кристалічній ґратці і формування температурних полів. Проаналізовані особливості зміни структури і властивостей напівпровідників під дією випромінювання лазерів, які працюють в різних часових, енергетичних і спектральних режимах.

Другий розділ «Методика і техніка експерименту» 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 CO₂ ($\lambda = 10,6$ мкм, $W_{\max} = 1$ 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 «Формування морфології поверхні напівпровідникових матеріалів при дії імпульсного лазерного випромінювання» присвячений опису процесів утворення у напівпровідниках лазер-індукованих поверхневих квазіперіодичних структур. Наведені експериментальні результати механізмів плавлення і кристалізації напівпровідників при дії лазерних імпульсів рубінового, неодимового і CO₂ 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 (рис.1).



а

б

Рис. 1. Морфологія поверхні двошарової структури V₂O₅ - Si в зоні дії секундного імпульсу випромінювання CO₂ лазера. Густина світлового потоку: а – 850 Вт/см²; б – 900 Вт/см²

Дослідження ефектів, пов'язаних з локальним плавленням поверхні матеріалів в зонах дії лазерного випромінювання (без впливу додаткових факторів, до яких, в першу чергу слід, віднести термічні напруження і анізотропію теплофізичних характеристик кристалів) проводились на аморфних шарах V_2O_3 , нанесених на поверхню монокристалів кремнію. При порогових густинах енергії світлового потоку на поверхні нанесених шарів формуються локально розплавлені області, які після кристалізації мають характерну дископодібну форму (рис.1). При збільшенні густини енергії лазерного випромінювання дископодібні лунки проплавів формують поверхневу періодичну структуру (рис.1, б), яка підтверджує факт утворення у напівпровідниках при однорідному лазерному збудженні неоднорідних квазіперіодичних температурних полів великої амплітуди.

Морфологія поверхні кремнієвих пластин при участі анізотропії (власній і наведеній термічними напруженнями) теплофізичних характеристик кристалів в зонах дії імпульсів лазерного випромінювання секундного і мілісекундного діапазонів показана на рис. 2. Внаслідок анізотропії властивостей кристалів тепловий потік поширюється від гарячих точок по напрямках найбільшої теплопровідності кристалу, які співпадають з діагоналями квадратів на площині (100) і бісектрисами кутів трикутників на площині (111) (рис. 2).

Таким чином, неоднорідні температурні поля, які формуються у напівпровідниках при дії імпульсів лазерного випромінювання секундного і мілісекундного діапазонів при врахуванні термічних напружень та анізотропії теплофізичних параметрів кристалів, призводять до виникнення лунок проплаву, форма яких однозначно пов'язана з кристалографічною орієнтацією поверхні напівпровідника. Зокрема, на площині (100) формуються квадратні лунки проплавів, на площині (111) – трикутні, а на площині (110) – шестикутні. Крім того, локальний нагрів поверхні анізотропних напівпровідників на початковій стадії плавлення може призводити до наведення термічних напружень і деформацій, що підсилюють анізотропію теплофізичних характеристик кристалів (рис. 2). Необхідно зазначити, що в міру збільшення густини світлового потоку відбувається зменшення ступеня впливу неоднорідного нагрівання поверхні на наведену анізотропію характеристик матеріалів. Цей факт пов'язаний, очевидно, з підвищенням температури поверхневих шарів в цілому, що призводить до зменшення рівня термічних напружень і до зменшення теплопровідності матеріалу, які в свою чергу викликають затримку руху фронту плавлення вздовж певних кристалографічних напрямків на поверхні пластин.

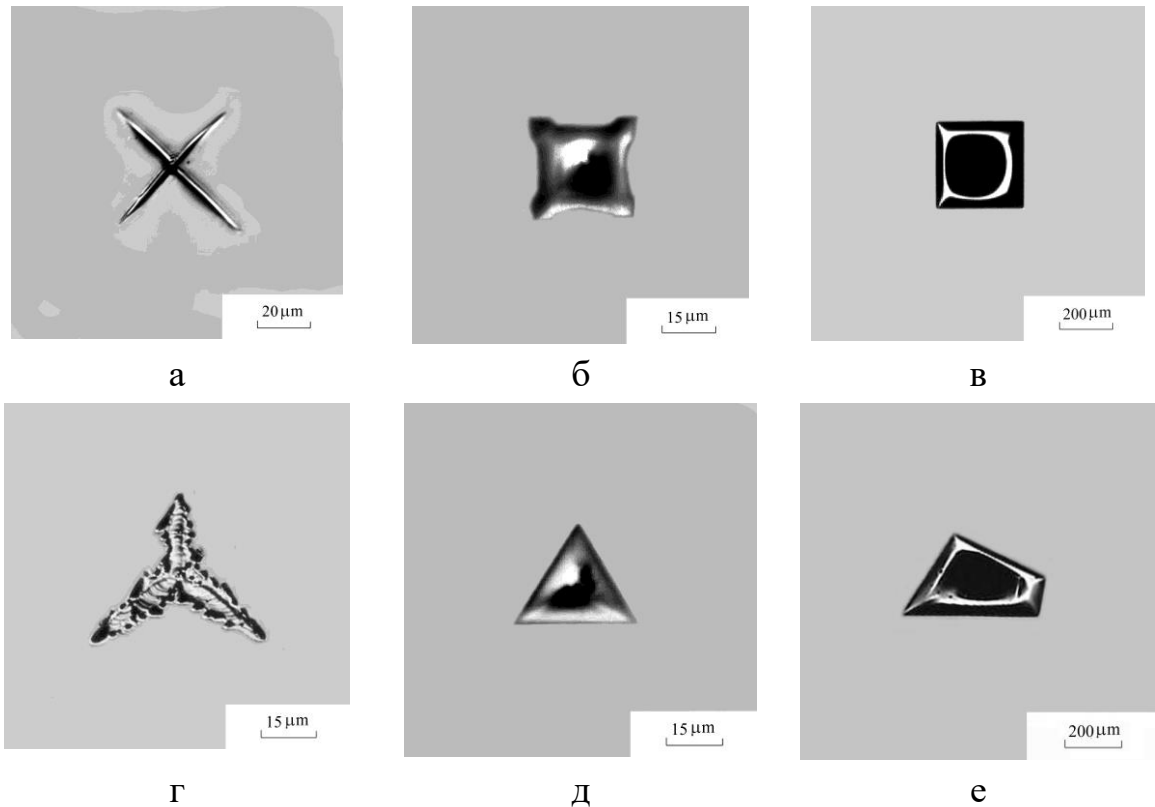


Рис.2. Мікрофотографії поверхні Si в зоні дії мілісекундних імпульсів неодимового лазера (а, б, г, д) і секундних імпульсів випромінювання CO₂ лазера (в, е).

Встановлено, що найсуттєвіший вплив на період між лунками проплаву має швидкість розігріву напівпровідника і для швидкості розігріву $\frac{dT}{dt} \approx 10^3 \div 10^4 \frac{K}{c}$ складає величину порядку $\sim 400-500$ мкм. При дії мілісекундних імпульсів неодимового лазера швидкість розігріву збільшується в середньому в 10^3 разів, а середня відстань між лунками локальних проплавів суттєво зменшується за рахунок вищих швидкостей нагрівання і більших значень коефіцієнтів поглинання, що добре узгоджується з експериментальними даними.

В четвертому розділі «Процеси лазерного легування приповерхневих шарів напівпровідникових матеріалів» розглядаються результати теоретико-експериментальних досліджень формування субмікронних легуваних шарів при дії 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 за глибиною 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.

Виготовлення елементів напівпровідникових структур методом лазерної твердофазної дифузії домішок проводились на пластинах Si, InP і GaAs товщиною 0,3-0,5 мм, на поверхню яких методом вакуумного напилення наносили тонку (100-1000 Å) плівку легуючих елементів - Al, B₂O₃ для Si; Zn, Au-Au:Ge-Ni для InP; Au-Au:Ge для GaAs. Твердофазну дифузію домішок в напівпровідники проводили у вакуумній камері (P=10⁻⁴ 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 мм², отриманих методом хімічного травлення і на планарних структурах, сформованих шляхом лазерної дифузії домішки в напівпровідник через вікна в діелектричному покритті SiO₂ або Si₃N₄ (рис. 3).

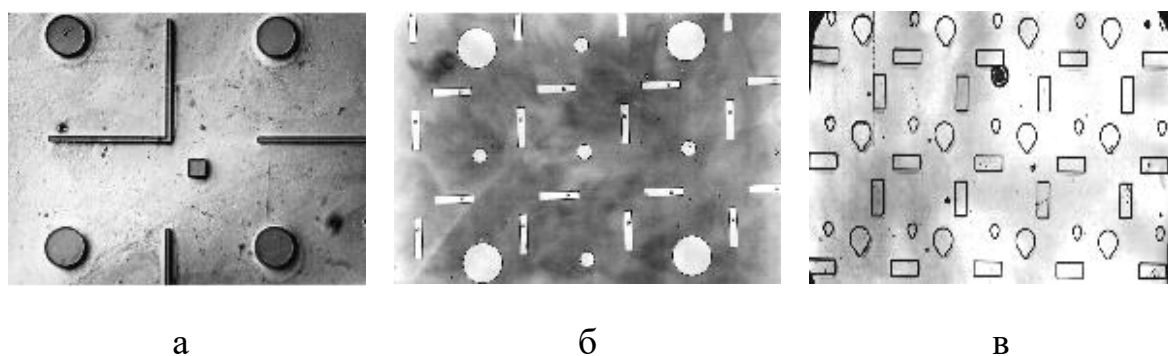


Рис. 3. Фотографії поверхні тестових структур на основі InP, сформованих методом лазерного твердофазного легування: а - меза-діоди, б - багат шарові структури для омичних контактних областей, в - планарні структури.

При формуванні планарних діодів встановлено, що в результаті опромінення багатшарових структур відбувається дифузія домішок в глибину пластини в зонах контакту плівки лігатури 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 долі мікрметра (рис. 4). Отже, 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 сухе очищення суміжних областей від домішок, які є присутніми на поверхні діелектрика.

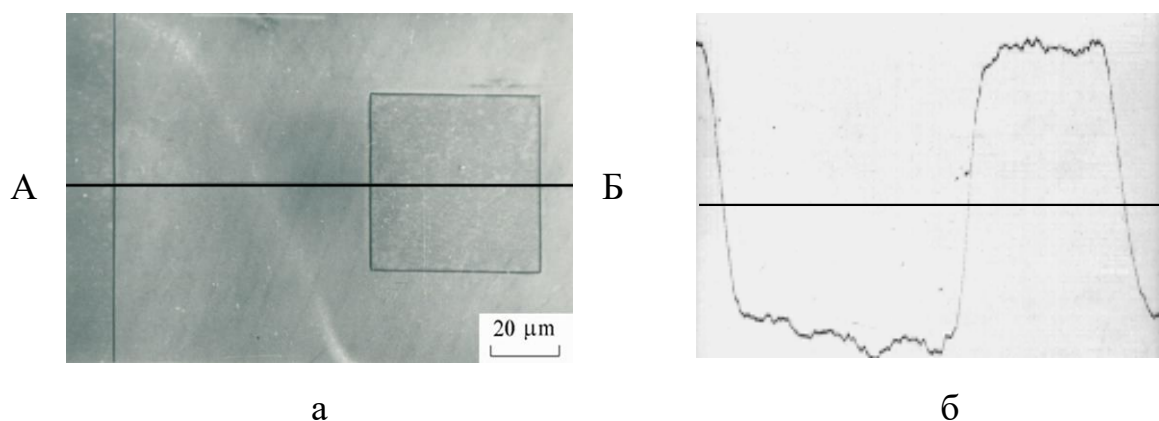


Рис. 4. Зображення поверхні кремнію з областями легованими алюмінієм (а), розподіл Al вздовж лінії А-Б, отримані методом Оже – електронного мікроаналізу (б).

Профілі розподілу домішок за глибиною 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 (рис. 5). Однією із характерних особливостей профілів розподілу домішок за глибиною є наявність концентраційного максимуму не на поверхні, а на деякій глибині, яка залежить від часу дії лазерного випромінювання. Збільшення тривалості опромінення призводить, по-перше, до збільшення часу дифузії домішок в глибину напівпровідника і експоненціальному збільшенні швидкості дифузії за рахунок підвищення температури. По-друге, випаровування домішок, які протифундували з поверхні в напівпровідник, проявляється інтенсивніше при

збільшенні часу дії світлового потоку. Одночасна дія вказаних процесів і визначає характер зміни профілів розподілу домішок в легованих шарах.

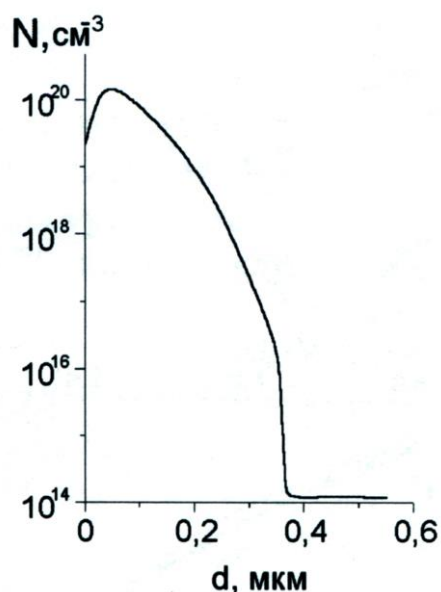


Рис. 5. ВІМС – профіль розподілу бору в кремнії ($q = 400 \text{ Вт/см}^2$, $\tau_i = 0,6 \text{ с}$).

Концентраційні профілі розподілу носіїв заряду в легованих шарах наочно відображають специфіку протікання процесів дифузії і випаровування домішок під час лазерного твердофазного легування напівпровідників. Зокрема, максимальна концентрація носіїв заряду $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в легованих шарах InP:Zn виникає не на поверхні легованих шарів, а лежить під поверхнею на глибині 500 Å. 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.

Високу електричну активність проявляють домішки і під час лазерного твердофазного легування інших напівпровідників. Дослідження електричних параметрів субмікронних легованих шарів Si:B показали, що концентрація носіїв заряду досягає величини 10^{20} см^{-3} , що також перевищує граничну рівноважну розчинність 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. 6. 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 р-n переходів. При цьому, механізм протікання струму через р-n перехід визначається дифузією носіїв заряду в області об'ємного заряду.

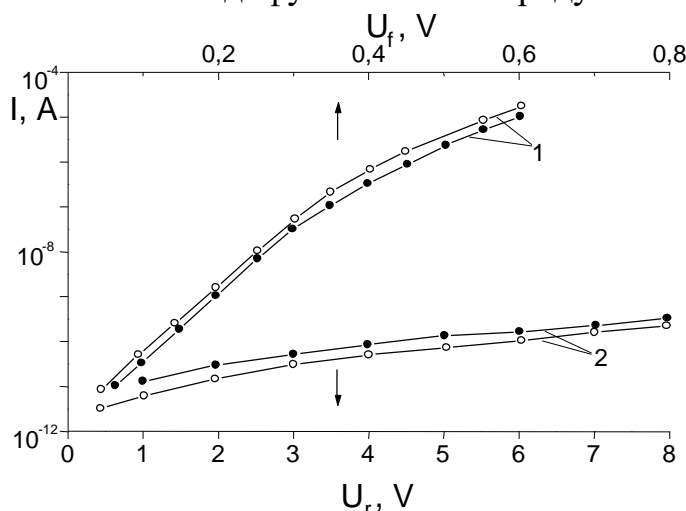


Рис. 6. Вольт-амперні характеристики р-n переходів на основі n-GaAs сформовані дифузією цинку ($q = 400 \text{ Вт/см}^2$, $\tau_i = 1 \text{ с}$) для прямого $U_f(1)$ і зворотнього $U_r(2)$ зміщень р-n переходу.

При нульовому зміщенні опір р-n переходів на GaAs:Zn складає 10^{10} Ом , а струм через р-n перехід не перевищує 1-3 нА при зворотньому зміщенні 8 В. 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. Оскільки метод лазерного твердофазного легування напівпровідників забезпечує також високу відтворюваність електричних параметрів р-n переходів, то цей нерівноважний метод обробки може бути ефективно застосований в технології напівпровідникових приладів.

Створення омичних контактів здійснювалось опроміненням імпульсами CO_2 лазера секундного діапазону багат шарової структури Ni(100 Å), Au - Ge(1000 Å), Au(100 Å). 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 омичних контактів складають $\sim 5 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ і $\sim 5 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, відповідно, для GaAs і InP. Отримані електричні параметри відповідають вимогам до опору омичних контактів з вказаними напівпровідниками. Високі електричні характеристики омичних 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. 7).

Особливі переваги лазерні методи обробки матеріалів мають при формуванні омичних контактів і р-п переходів на основі легко дисоціюючих матеріалів і багат шарових структур. При відповідному виборі складу твердих розчинів цю методику вдається ефективно використовувати при виготовленні фоточутливих структур в заданому оптичному діапазоні (рис. 8).

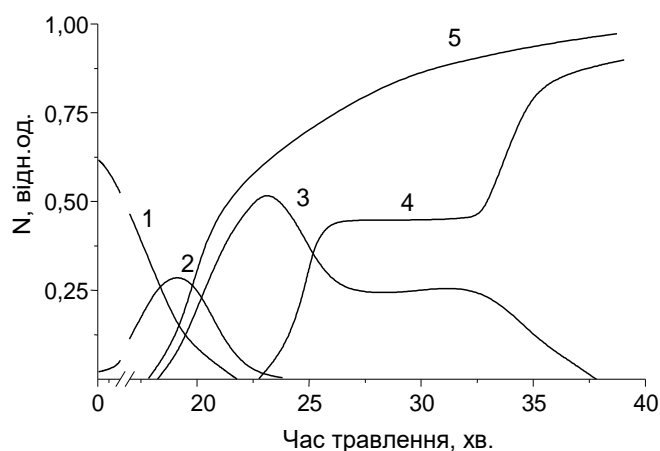


Рис. 7. Оже-електронні профілі розподілу хімічних елементів по глибині контакту Au-Ge-Ni до InP: 1 - Au, 2 - Ge, 3 - Ni, 4 - In, 5 - P, ($P=210 \text{ Вт/см}^2$, $\tau_i = 1,3 \text{ с}$).

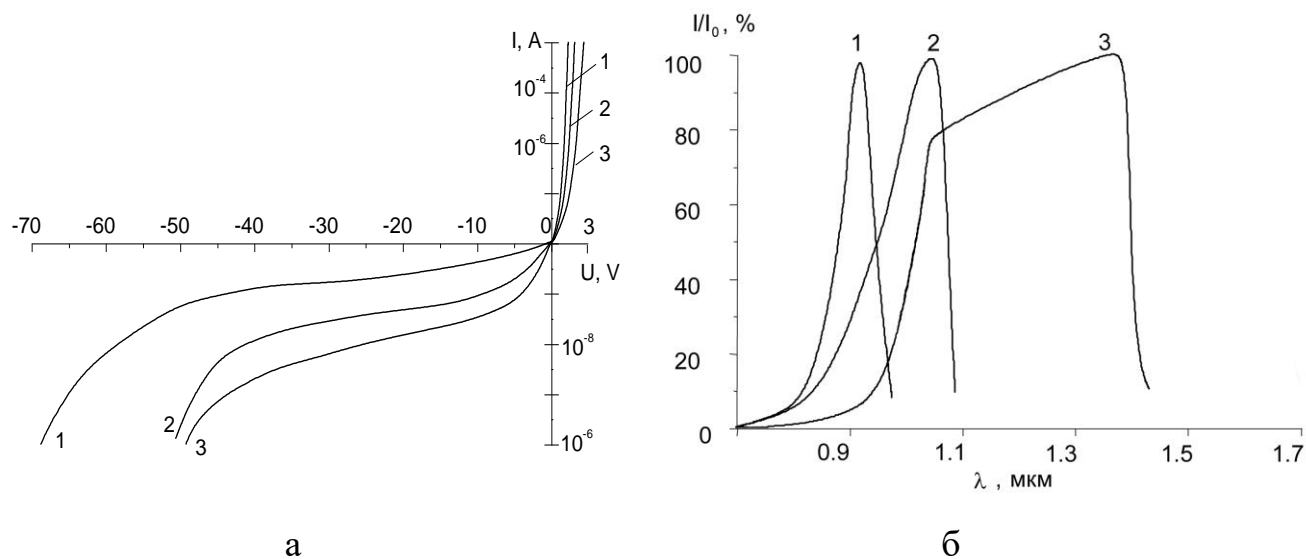


Рис. 8. а - вольт-амперні характеристики: 1 - InP, 2 - InGaAsP, 3 – InGaAs, б - спектральні характеристики фоточутливості р-п переходів: 1 - InP, 2 - InGaAsP, 3 – InGaAs.

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 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.
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 p-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 омичних контактів складають $5 \cdot 10^{-7}$ Ом·см² і $5 \cdot 10^{-5}$ Ом·см², 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.

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. О.Ю. Бончук, С.Г. Кияк, І.А. Могиляк, Д.І. Попович. 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. І.А. Могиляк, О.Ю. Бончук, С.А. Корній, С.Г. Кияк, Д.І. Попович. 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, Zbignew 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. 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.
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. І.А. Могиляк. 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.

Анотація

Могиляк І.А. Лазерне мікро- наноструктурування та легування приповерхневих шарів напівпровідникових матеріалів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.27.06 – технологія, обладнання та виробництво електронної техніки. Національний університет «Львівська політехніка», Львів, 2021.

Дисертаційна робота присвячена розробці технології мікро- наноструктурування напівпровідникових матеріалів і формування тонких легованих шарів у напівпровідниках під дією лазерного випромінювання. Експериментально досліджена можливість мікро- наноструктурування монокристалічного кремнію за допомогою трьох типів лазерів – рубінового, неодимового і CO_2 лазера. Показано, що плавлення Si при порогових значеннях енергії лазерного випромінювання має локальний характер, а форма закристалізованих проплавів залежить від кристалографічної орієнтації зразків. Одержано поверхневі періодичні структури з розмірами в нанометровому діапазоні, що можна використовувати для підвищення ефективності фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії. Експериментально досліджена можливість твердофазного легування і формування у напівпровідниках субмікронних легованих шарів під дією потужних лазерних імпульсів. Проаналізовані і обґрунтовані оптимальні умови лазерної дії. Досліджені основні електрофізичні параметри р-п переходів і омичних контактів в Si, GaAs, InP, InGaAsP, InGaAs, сформованих методом лазерної дифузії домішки з півки лігатури. Особливі переваги лазерні методи обробки матеріалів мають при формуванні р-п переходів і омичних контактів на основі легко дисоціюючих матеріалів і багатошарових структур. При відповідному виборі складу твердих розчинів цю методику можна ефективно використовувати при виготовленні фоточутливих структур в елементах мікро- наноелектроніки і оптоелектроніки.

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

Аннотация

Могиляк И.А. Лазерное микро- наноструктурирование и легирование приповерхностных слоев полупроводниковых материалов. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.27.06 – технология, оборудование и производство

электронной техники. Национальный университет «Львівська політехніка», Львов, 2021.

Диссертационная работа посвящена разработке технологии микро-наноструктурирования полупроводниковых материалов и формирования сверхтонких легированных слоев в полупроводниках под действием лазерного излучения. Экспериментально исследована возможность микро-наноструктурирование монокристаллического кремния с помощью трех типов лазеров - рубинового, неодимового и CO₂ лазера. Показано, что плавление Si при пороговых значениях энергии лазерного излучения имеет локальный характер, а форма закристаллизованных проплавов зависит от кристаллографической ориентации образцов. Получены поверхностные периодические структуры с размерами в нанометровом диапазоне, что можно использовать для повышения эффективности фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии. Экспериментально исследована возможность твердофазного легирования и формирования в полупроводниках субмикронных легированных слоев под действием мощных лазерных импульсов. Проанализированы и обоснованы оптимальные условия лазерного воздействия. Исследованы основные электрофизические параметры p-n переходов и омических контактов в Si, GaAs, InP, InGaAsP, InGaAs, сформированных методом лазерной диффузии примеси из пленки лигатуры. Особые преимущества лазерные методы обработки материалов имеют при формировании p-n переходов и омических контактов на основе легко диссоциирующих материалов и многослойных структур. При соответствующем выборе состава твердых растворов эту методику можно эффективно использовать при изготовлении фоточувствительных структур в элементах микро- наноэлектроники и оптоэлектроники.

Ключевые слова: полупроводник, наноструктурирование, электронно-дырочная плазма, лазерное твердофазное легирование.

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. Lviv Polytechnic National University, Lviv, 2021.

The thesis studies the development of micro-nanostructuring of semiconductor materials and formation of ultrathin doped layers in semiconductors under the action of laser radiation. The possibility of micro-nanostructuring of monocrystalline silicon has been experimentally investigated using three types of lasers - ruby, neodymium and CO₂ laser. It is shown that the melting of Si at threshold values of the energy of laser radiation has a local character and the shape of crystallized melts depends on the crystallographic orientation of the samples. Surface periodic structures with nanometer dimensions range are obtained. That can be used to create effective photovoltaic converters of solar energy. The possibility of solid-phase doping and formation in semiconductors of submicron doped layers under the action of powerful lasers pulses are experimentally examined. A p-n junction formed by means of laser stimulated diffusion of dopants into semiconductors (Si, GaAs, InP, InGaAsP, InGaAs) were investigated. SIMS and AES spectroscopy methods were used to measure the depth profiles of the incorporated impurities: B into Si, Zn into GaAs and InP. The volt-capacity method using an electrochemical profilometer was used for the charge carrier concentration distribution in the doped layer. Spectroscopy investigation have shown that during solid phase diffusion locally doped regions exactly reproduce the shape and size of the windows in the dielectrics. The concentration profiles of charge carrier distribution in the doped layers clearly show the specific processes of dopant diffusion and evaporation at laser solid-phase doping of semiconductors. The comparative analysis of parameters of formed semiconductor structure shows that the procedure of laser solid-phase doping can stand the comparison with technology of implantation and conventional diffusion technology. Since the laser solid-phase doping ensures also a high degree of reproducibility of p-n junction parameters, it can be effectively used for electronic devices fabrication.

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