

С.И.Качан, Г.А.Щур, С.П.Дубельт. Релаксация примесно-вакансионных диполей в легированных кристаллах  $\text{CaF}_2$  // Физ. электроника 1987. в.35. С.97-100. 5. Чорний З.П., Панасюк М.Р., Крочук А.С., Максимович Х.К., Щур Г.А. Влияние фотохимической окраски на термостимулированные токи деполяризации в кристаллах  $\text{SrCl}_2\text{-K}^+$  // Укр. физ. ж. 1982. т.27, №8 С.1219-1223. 6. Дубельт С.П., Качан С.И., Цаль Н.И., Чорний З.П. /  $F_A$ -центры в кристаллах  $\text{CaF}_2$  легированных кислородом // Вест. Львовского ун-та, сер. физ. 1987. вып.21. С.19-23. 7. Щур Г.О., Крочук А.С., Панасюк М.Р., Чорний З.П. / Дослідження дипольних агрегатів в кристалах  $\text{SrCl}_2\text{-Me}^+$  // Вісн. Львівського університету. Питання фізики конденсованих систем. Сер. фіз. 1983. Вип.17. С.12-17.

УДК 621.382

**О.Ю.Бончик, А.О.Загіней, С.Г.Кияк, І.П.Паливода\*, Г.В.Похмурська**  
**Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С.Підстригача**  
**НАН України,\*ДУ "Львівська політехніка", ГНДЛ-12**

## **НЕСТІЙКОСТІ ПЛОСКОГО ФРОНТУ КРИСТАЛІЗАЦІЇ ПРИ ЛАЗЕРНІЙ ЕПІТАКСІЇ І ЛЕГУВАННІ НАПІВПРОВІДНИКІВ**

© О.Ю.Бончик, А.О.Загіней, С.Г.Кияк, І.П.Паливода, Г.В.Похмурська, 2000

**Описано механізми формування нестійкостей плоского фронту кристалізації, які виникають при лазерній епітаксійній кристалізації напівпровідникових шарів. Запропоновано чотири основні механізми, що зумовлюють виникнення таких нестійкостей, які, в свою чергу, призводять до формування на поверхні напівпровідників комірчастої структури різної природи.**

**Mechanisms of a planar interface instability initiation during laser epitaxy solidification of semiconductor layers are described in present paper. The main four mechanisms that determine such interface instability initiation have been proposed. These mechanisms set conditions for cellular structure of different nature formation on the semiconductor surface.**

Істотна нерівноважність процесів, що відбуваються в зонах дії імпульсного лазерного випромінювання, призводить до виникнення нових фізичних явищ і процесів, які не спостерігаються в рівноважних умовах. Зокрема, 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 існує при лазерній рідкофазній епітаксії напівпровідникових шарів [1, 2]. Нестійкість плоского фронту кристалізації при дії на напівпровідники лазерного випромінювання виникає завдяки різним фізичним механізмам.

1. Найбільший вплив на процеси структуроутворення справляють 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 у такому 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, перпен-

дикулярних до напрямку руху фронту кристалізації. При цьому стінки комірок складаються лише з домішкових елементів (рис. 1, а).

2. 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. 2. За рахунок сегрегації при  $k < 1$  ( $k$  - ефективний коефіцієнт сегрегації домішки) перед фронтом кристалізації формується шар розплаву сильно збагачений домішкою (Рис. 2, б). Оскільки температура кристалізації визначається фазовою діаграмою (Рис. 2, а), то характерний розподіл температури ліквідусу в розплаві має вигляд, показаний на рис. 2, в. Згідно з наведеними залежностями, в міру наближення до поверхні розплавленого шару температура кристалізації розплаву зменшується. 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 поділу фаз в бік розплаву супроводжується збільшенням швидкості її кристалізації. Іншими словами, опуклі області на границі поділу фаз почнуть кристалізуватися з більшою швидкістю порівняно з іншими областями, внаслідок чого на фронті кристалізації будуть формуватися кристалічні виступи, оточені розплавом. Після повної перекристалізації розплаву структура виявиться неоднорідною як за складом, так і за товщиною.

3. 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 порівняно із матрицею [3]. При дії імпульсного лазерного випромінювання на телурид ртуті розплавлений і перекристалізований поверхневий шар завжди збагачений телуром завдяки випаровуванню летючої компоненти – ртуті. Дослідження показали, що поверхневі шари HgTe, перекристалізовані із рідкої фази, є неоднорідними як за своїм складом, так і за товщиною і характеризуються комірчастою структурою. Комірки мають неправильну поліедричну форму, а стінки комірок формуються з телурової евтектики.

4. 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. 1, в-г).

Розглянемо детальніше 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 бути істотно нижчого значення, ніж температура фазового переходу. В цьому випадку плоска границя фронту кристалізації може виявитися нестійкою відносно неоднорідних флуктуацій температури і неоднорідних переміщень площини поділу фаз.

При зміщенні певної області перекристалізованого шару в напрямі зовнішньої поверхні кристала збільшується тепловідведення від згаданої області, що у свою чергу

призводить до збільшення швидкості її кристалізації. В результаті цього 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 задовольняють рівняння теплопровідності

$$c_i \rho \frac{\partial T}{\partial t} = K_i (T_i) \Delta T_i, \quad (1)$$

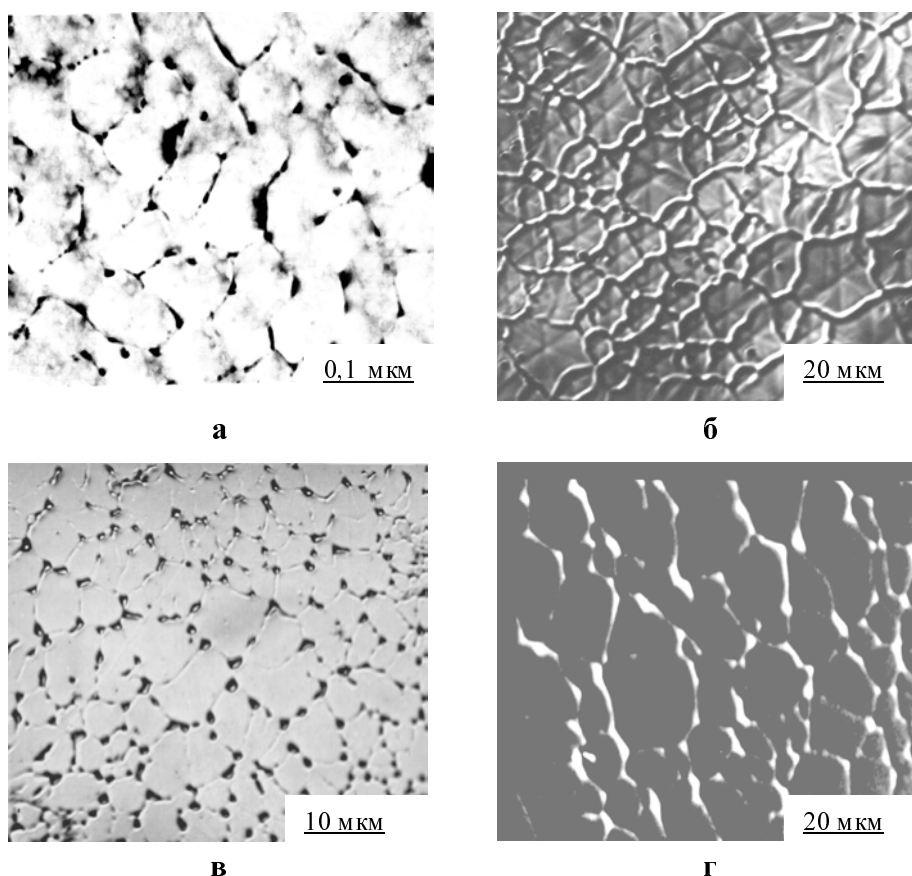
де  $c_i$  – теплоємність,  $K_i(T_i)$  – теплопровідність,  $\rho$  – густина,  $i = 1, 2$  (індекси 1, 2 відповідають рідкій і твердій фазам). Рівняння (1) необхідно доповнити рівнянням балансу енергії [4, 5]:

$$vL = K_2 \nabla T_2 - K_1 \nabla T_1|_s, \quad (2)$$

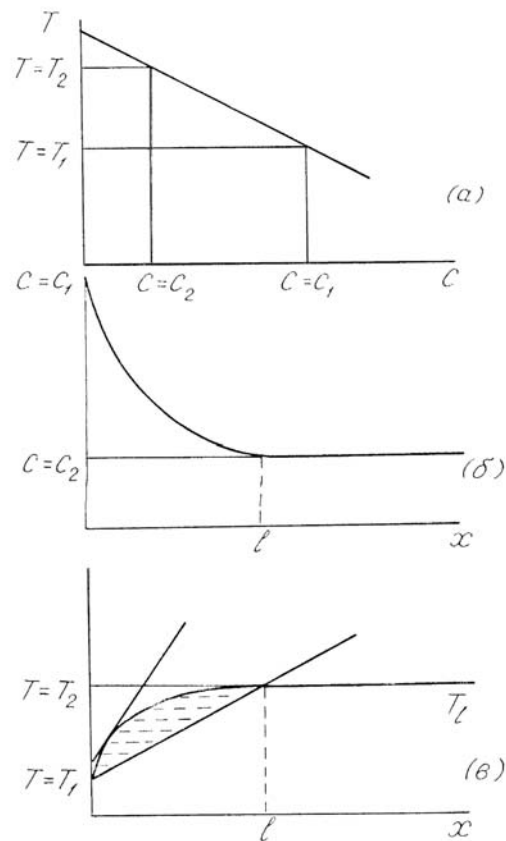
де  $v$  – швидкість руху границі розділу фаз,  $L$  – питома теплота переходу,  $s$  – границя поділу фаз.

Переходячи до системи координат, яка рухається зі швидкістю  $v$ , отримаємо систему рівнянь, яка допускає такі стаціонарні рішення:

$$T_i = T_0 + G_i \frac{a_i}{v} (1 - e^{-\frac{vx}{a_i}}), \quad (3)$$



**Рис. 1.** Структура поверхневих шарів, перекристалізованих під дією імпульсного лазерного випромінювання: (а) – Si (імплантований Pt), наносекундний лазерний відпал; (б)–(г) – HgTe, InSb, CdSb, мілісекундний лазерний відпал



**Рис. 2.** Фазова діаграма (а), розподіл концентрації домішок по глибині 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  $C_2$

де  $T$  – температура кристалізації,  $G$  – градієнти на границі поділу фаз, які визначаються відповідними граничними умовами. Наприклад, для кристала завтовшки  $L$ :

$$G_i = \left(1 - e^{-\frac{\gamma v l_i}{a_i L}}\right) \frac{T_i^0 - T_0}{a_i},$$

де  $T_i^0$  – температура на відповідних границях кристала,  $l_1, l_2 = L - l_1$  – віддаль від плоскої поверхні поділу 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 поділу фаз  $\delta$ :

$$\begin{aligned} T_i &= T_i(x) + \theta_i(x) \exp(-\gamma t + iKy) \\ \delta &= \delta_0 \exp(-\gamma t + iKy) \end{aligned} \quad (4)$$

Враховуючи (4), а також зміну поверхневої енергії за рахунок кривини  $\gamma^{-1} = K^2 \delta$  можна отримати співвідношення, яке зв'язує флуктуації  $\theta_i(0)$  і  $\delta_0$ :

$$\theta_i(0) = -\left(-G_i + pK^2\right) \delta_0, \quad (5)$$

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

Лінеаризуючи рівняння (1) в рухомій системі координат по  $\theta_i(x)$ , знаходимо:

$$\theta_i'' + \frac{v}{a_i} \theta_i' - \left(K^2 - \frac{\gamma}{a_i}\right) \theta_i = 0, \quad (6)$$

Рівняння балансу тепла на границі поділу фаз для цього випадку легко отримати з (2), лінеаризуючи його по  $\theta_i$  і  $\delta_0$ :

$$-\gamma K = K_2 \theta_2'(0) - K_1 \theta_1(0) - K_2 \frac{v}{a_2} G_2 + K_1 \frac{v}{a_1} G_1. \quad (7)$$

З (5-7) знаходимо таке дисперсійне рівняння в параметричному вигляді:

$$\alpha_1^2 - \alpha_1 \frac{v}{a_2} - k^2 + \frac{\gamma}{a_2} = 0, \quad \alpha_2^2 - \alpha_2 \frac{v}{a_2} - k^2 + \frac{\gamma}{a_2} = 0, \quad (8)$$

$$\gamma L = K_2 \frac{v}{a_2} G_2 - K_1 \frac{v}{a_1} G_1 + \alpha_2 K_2 G_2 + \alpha_1 K_1 G_1 + pk^2 (\alpha_1 K_1 + \alpha_2 K_2)$$

Границя поділу фаз є нестійкою, якщо для дійсних значень  $k$  існує значення  $\gamma < 0$ . Однак проаналізувати систему (8) досить складно. Для нашого випадку дослідимо поведінку дисперсійного рівняння (8) поблизу порога нестійкості відносно короткохвильових флуктуацій, тобто при умові  $\alpha_1 \gg v/a_1$ ;  $\alpha_2 \gg v/a_2$ .

В результаті з (8) отримуємо рівняння:

$$\gamma K = K_1 G_1 k + K_2 G_2 k + pk^3 (K_1 + K_2) + \left( K_2 \frac{G_2}{a_2} - K_1 \frac{G_1}{a_1} \right). \quad (9)$$

На границі реалізується нестійкість відносно хвильових чисел  $k$  поблизу

$$k_0 = \left[ \frac{-K_2 G_2 - K_1 G_1}{3p(K_1 + K_2)} \right]^{\frac{1}{2}} \cong \left[ \frac{(K_2 G_2)^2}{pa_1 a_2 c p} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (10)$$

при рівнях переохолодження, які задаються рівнянням

$$G_1 < -G_2 \frac{K_2}{K_1} \left( 1 + \frac{3}{2} \cdot \frac{v}{a_2 k_0} + \frac{3}{2} \cdot \frac{v}{a_1 k_0} \right). \quad (11)$$

Як випливає з (10) - (11), нестійкість не зв'язана з конкретними залежностями теплофізичних параметрів від температури, а зумовлена 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  $G_1$  випливає, що при підвищенні температури  $T_2^0$  градієнт  $G_2$  зменшується і, як випливає з (10), розмір комірок збільшується. В умовах високого вакууму, коли вдається виключити конвективний теплообмін, температура  $T_1^0$  може виявитися настільки високою, що умова нестійкості (11) взагалі не виконується, і рух плоскої границі поділу фаз є стійким. У випадку такого конвективного теплообміну, коли умова (11) 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 (10) знайдемо, що при  $T_1^0 = 300$  К 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  $\sim 1$  м/с дають середнє значення для розміру комірок

~500 Å. При цьому збільшення швидкості кристалізації супроводжується зменшенням розмірів комірок. Наприклад, зміна швидкості кристалізації від 4 до 2 м/с супроводжується збільшенням розмірів комірок від 450 до 850 Å. Розрахункові дані задовільно збігаються з експериментальними результатами (рис.2). Необхідно відзначити, 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.

1. *Laser Annealing of Semiconductors* (Ed. by J.M.Poate and James W.Mayer). New York. 1982. 564 p. 2. Гафійчук В.В., Кияк С.Г., Плячко Г.В. Неустойчивость фронта кристаллизации при лазерной эпитаксии полупроводников // Украинский физический журнал. 1984 Т. 29. № 7. С. 1066-1070. 3. Курило И.В., Кияк С.Г., Паливода И.П. Воздействие импульсного лазерного излучения на теллурид ртути // Изв. АН СССР, Сер. Неорган. материалы. 1982. Т. 18. № 6. С. 935-938. 4. Темкин Д.Е. Условия устойчивости плоской границы раздела твердой и жидкой фаз при кристаллизации бинарного сплава // ДАН СССР. 1990. Т. 133. № 1. С. 174-177. 5. Mullins W.W., Sekerka R.F. Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy // J. Appl. Phys. 1964. V. 35. № 2. P. 444-451.

УДК 539.23:621.318.1

С.О.Юр'єв, С.І.Ющук, В.Й.Ніколайчук, П.С.Костюк  
ДУ "Львівська політехніка", кафедра електронних приладів

## ВИГОТОВЛЕННЯ І ВЛАСТИВОСТІ ШАРУВАТИХ ФЕРОГРАНАТОВИХ СТРУКТУР

© С.О.Юр'єв, С.І.Ющук, В.Й.Ніколайчук, П.С.Костюк, 2000

**Описано режими вирощування і фізичні властивості багат шарових феро-гранатових структур, до складу яких входять плівки залізо-ітрієвого гранату і заміщених феритів-гранатів. Шаруваті структури виготовляли методом рідко-фазної епітаксії на підкладках з галій-гадолінієвого гранату. Плівки досліджували за допомогою феромагнітного резонансу та інтерференції магнітостатичних хвиль.**

**The growth regime and physical properties of multi-layered ferrogarnet structures that consist of films of iron-yttrium garnet and replaced ferrite-garnet are described. Layered structures were formed by method of liquid phase epitaxy on the gallium-gadolinium substrates. These films were investigated by ferromagnetic resonance and interference of magnetostatic waves.**

Багат шарові ферогранатові структури привертають увагу дослідників у зв'язку з широкими можливостями керування характеристиками магнітостатичних і спінових хвиль [1,2]. Ми вирощували на підкладках з галій-гадолінієвого гранату (ГГГ) орієнтації (111) монокристалічні структури, що складаються з трьох плівок залізо-ітрієвого гранату (ЗІГ), і структури з двох ферогранатових плівок з різною намагніченістю. Відомо, що при збіль-