

ЛАЗЕРНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ОБРАБОТКИ ШИРОКОЗОННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ: МЕХАНИЗМЫ НЕЛИНЕЙНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

И. Н. Завестовская^{1,2}, Н. А. Козловская¹, О. Н. Крохин^{1,2}

Представлены результаты теоретического исследования механизмов разрушения и нелинейного поглощения света в прозрачных материалах – широкозонных полупроводниках и диэлектриках. Показано, что процессы абляции прозрачных материалов при воздействии на них лазерных импульсов с интенсивностью порядка десятков $\text{ТВт}/\text{см}^2$ и длительностью импульса порядка сотни фемтосекунд являются эффективными для различных технологий поверхностной обработки. Исследован механизм туннельного нелинейного поглощения света. Определены пороги абляции GaN и других прозрачных материалов, таких как сапфир (Al_2O_3) и стеклообразный SiO_2 , а также такой же SiO_2 с примесью Ge, и установлено, что порог абляции зависит от ширины запрещенной зоны (края полосы поглощения) E_g как E_g^3 , что находится в хорошем согласии с экспериментом.

Ключевые слова: абляция, нелинейное поглощение, эпитаксиальный слой, прозрачный материал.

Введение. Структуры на основе полупроводниковых нитридов (GaN, AlN и некоторые соединения типа AlGaN) являются перспективными оптоэлектронными материалами с широким спектром практических применений в качестве активных сред в высокоэффективных лазерных диодах и светодиодах в области коротких длин волн [1, 2].

¹ ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: krokhin@sci.lebedev.ru.

² Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, 115409 Россия, Москва, Каширское ш., 31.

Максимальная оптическая мощность полупроводниковых лазеров на основе GaAs ограничена катастрофическим оптическим разрушением (деградацией) поверхностей зеркал [3]. Механизм разрушения связан с ростом поглощения вблизи зеркала. Поглощение происходит за счет уменьшения ширины запрещенной зоны с увеличением температуры. Случаи возникновения разрушения зеркал в лазерах на основе полупроводниковых нитридов не известны. Изучение деградации активной области полупроводниковых лазеров на основе нитридов является важной задачей [4].

Полупроводниковые лазеры на основе InGaN излучают на длине волны около 400 нм. Для генерации фемтосекундных импульсов обычно используются твердотельные лазеры с применением режима мод-локинга и нелинейного преобразования частоты, что позволяет получить как одиночные, так и периодически повторяемые импульсы со стабильной амплитудой и с возможностью перестройки в широком спектральном диапазоне от 375 до 850 нм, при использовании активного элемента на сапфире с примесью титана. Результаты по определению порога разрушения (абляции) эпитаксиальных слоев на основе нитридов галлия под действием фемтосекундных лазерных импульсов с длиной волны генерации лазеров на их основе могут быть использованы для определения оптической прочности этого материала в процессе работы лазера.

С другой стороны, имеется богатый опыт применения лазерных технологий в полупроводниковом производстве [5, 6]. Лазерный отжиг, реализуемый при сравнительно низкой величине плотности энергии, эффективно применяется для управления свойствами тонких приповерхностных слоев, главным образом, подвергнутых ионной имплантации (поскольку имплантация порождает структурные дефекты и оставляет большинство примесных атомов вне узлов решетки).

Другое применение состоит в лазерном отделении выращенных структур от гетерогенной подложки, например, слоя GaN от сапфировой подложки. При облучении через прозрачную подложку испаряется тонкий слой GaN, что позволяет механически снять тонкий слой GaN без повреждения и перенести на проводящую подложку, а также переиспользовать сапфировую подложку.

Технологии лазерной абляции прозрачных материалов под действием интенсивного лазерного излучения порядка десятков ТВт/см² сверхкороткой (субпикосекундной и фемтосекундной) длительности широко используются для различных процессов поверхностной обработки прозрачных материалов – полупроводниковых материалов на основе нитридов галлия, сапфира и других твердых и инертных материалов. Главным преимуществом технологии с использованием ультракоротких импульсов является ми-

нимизация побочных разрушений и отходов абляции [1, 2]. Особенность лазерной абляции в этом случае – большая энергия, сообщаемая удаленному материалу в газовой фазе, что практически предотвращает пересаживание этого материала на поверхность (в особенности, в виде микрокапель). Кроме того, быстрая абляция происходит без заметных побочных повреждений остального материала, поскольку не происходит его перегрева: градиент температуры очень велик, но за короткое время передачи энергии обычная теплопроводность не успевает перенести поглощенную энергию в соседние области. В результате подвергается разогреву и удаляется только прямо облучаемый материал. Поэтому фемтосекундная абляция может успешно применяться для создания канавок травления и отверстий совершенного качества, а также тонкой обработки и формирования непланарной поверхности полупроводников при производстве полупроводниковых приборов.

Экспериментальные результаты и их анализ. Исследование процессов абляции для целей поверхностной обработки эпитаксиальных слоев GaN, нанесенных на сапфировую подложку, с использованием фемтосекундных лазерных импульсов представлено в [1, 5–9]. В работе [8] в режиме повторяющихся импульсов продемонстрированы результаты травления GaN с помощью лазерной абляции при длине волны излучения 790 нм, длительности импульса 150 фс. В [9] лазерная абляция используется для механической обработки материалов на основе GaN. Были получены канавки шириной порядка 10–100 мкм и глубиной порядка 30 мкм в вакууме и на воздухе.

В работе [1] исследуется абляция эпитаксиальных слоев GaN на сапфировой подложке, толщиной порядка 2–7 мкм, с помощью лазерного излучения фемтосекундной длительности. Определены пороги абляции и параметры режима лазерной абляции для целей их поверхностной обработки. Для генерации лазерных импульсов фемтосекундной длительности использовался титан – сапфировый лазер с длиной волны порядка 800 нм. Максимальная энергия в импульсе на выходе составляла 0.8 мДж. После того как лазерный пучок проходит через систему удвоения частоты, длина волны лазерного импульса составляет 400 нм. Длительность импульса составляла величину 135 ± 15 фс.

Пороговая энергия абляции в импульсе составила величину порядка 42 нДж при пятне фокусировки радиусом 695 нм. Величина порога абляции составила 20 ТВт/см² при облучении лазерными импульсами с длиной волны 400 нм и 24 ТВт/см² для длины волны 800 нм. Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что зависимость порога абляции от длины волны излучения не наблюдалась. Не наблюдалось никаких застыв-

ших капель и следов переосажденного материала, как и следов изменения структуры в приповерхностных слоях обработанного материала.

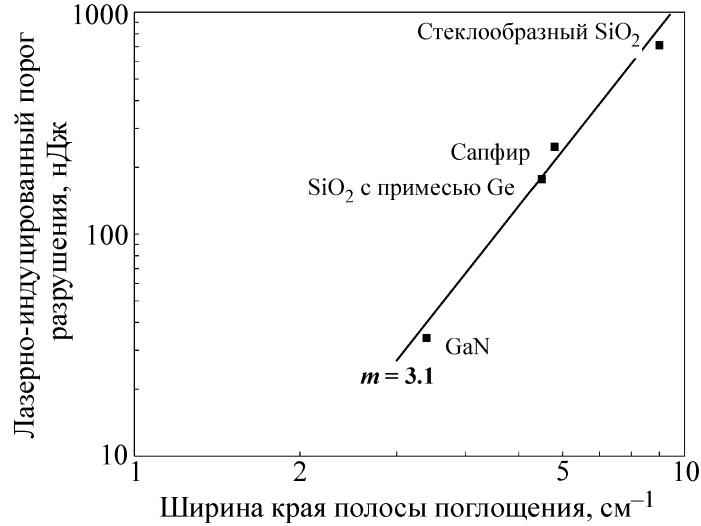


Рис. 1: Зависимость лазерно-индуцированного порога разрушения от ширины края полосы поглощения различных материалов при облучении одинарным импульсом длиной волны 400 нм, длительностью ~ 135 фс, радиус пятна фокусировки 695 нм. Ширина края поглощения соответствует ширине запрещенной зоны в GaN, сапфире и стеклообразном SiO₂. В SiO₂ с примесью Ge край полосы поглощения определяется примесью германия. Прямая линия соответствует степенной зависимости с показателем 3.1[1].

При тех же параметрах режима лазерного облучения, что и для GaN, были определены пороги абляции других прозрачных материалов, таких как сапфир (Al₂O₃) и стеклообразный SiO₂, а также такой же SiO₂ с примесью Ge. Зависимость лазерно-индуцированного порога разрушения от ширины запрещенной зоны исследованных материалов представлена на рис. 1. Видно, что интенсивность лазерного облучения на пороге поверхностного повреждения вышеперечисленных материалов под действием единичных импульсов (400 нм, 150 фс) растет как ширина запрещенной зоны (край полосы поглощения) в степени 3.1 – $E_g^{3.1}$.

Наличие абляции прозрачных материалов означает, что существует эффективный нелинейный механизм поглощения квантов света с интенсивностью порядка десятков ТВт/см² и длительностями импульса порядка сотни фемтосекунд в области прозрачности. Коэффициент нелинейного поглощения в этом случае в GaN составляет величину

порядка $2.5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$, тогда как линейное поглощение при 400 нм составляет величину менее 100 см^{-1} .

В данной работе представлены результаты теоретического исследования механизмов разрушения и нелинейного поглощения света в прозрачных материалах – широкозонных полупроводниках и диэлектриках.

Теоретическое рассмотрение. Проблема поглощения света в прозрачных материалах имеет квантовую природу. Область частот лазерного излучения ω , принадлежащих области прозрачности облучаемого материала, представляет собой диапазон частот, в котором ω меньше чем E_g/\hbar , где E_g – энергия запрещенной зоны, \hbar – постоянная Планка.

Вероятность ионизации атомов и твердых тел в поле сильной электромагнитной волны, чья средняя энергия фотонов в импульсе меньше потенциала ионизации (нелинейный механизм поглощения) была получена Л. В. Келдышем в [10–12]. Критический параметр данной теории был назван адиабатическим и может быть представлен в виде:

$$\gamma = \frac{\omega \sqrt{2mE_g}}{e\varepsilon}, \quad (1)$$

где ε и ω – напряженность и частота электрического поля излучения, m – приведенная масса.

Если $\gamma \gg 1$ (большое значение частоты ω и относительно не сильное поле) происходит одновременное поглощение нескольких фотонов – таким образом, реализуется многофотонный механизм поглощения. В случае $\gamma \ll 1$ (значение лазерной мощности велико и низкая частота) реализуется туннельный механизм поглощения, с вероятностью [10–12]:

$$w \sim \exp\left(-\frac{\pi m^{1/2} E_g^{3/2}}{2 \hbar e \varepsilon}\right). \quad (2)$$

В сильном электрическом поле происходит пространственный сдвиг энергетических зон и формирование барьера с шириной:

$$l = \frac{E_g}{e\varepsilon}. \quad (3)$$

Туннельный механизм ионизации означает, что электроны туннелируют через барьер, когда прикладывается внешнее поле. Существенной особенностью туннелирования является фактическая независимость от частоты излучения. Причиной служит то, что время туннелирования в основном определяется временем свободного пролета электро-

на через барьер. Так как средняя скорость электрона порядка $\sqrt{E_g/m}$, эффект туннелирования определяется мгновенной напряженностью поля вплоть до частот порядка

$$\omega_t = \frac{e\varepsilon}{\sqrt{2mE_g}}. \quad (4)$$

Частотная зависимость вероятности туннелирования должна наблюдаться только при условии $\omega > \omega_t$. Отметим, что γ есть соотношение частоты поля к частоте ω_t

$$\gamma = \frac{\omega}{\omega_t}. \quad (5)$$

Для GaN: $E_g \approx 3.43$ эВ, и для $I = 40$ ТВт/см², $\gamma \sim 1/2$ и $\omega = 10^{15}$ с⁻¹. Это означает, что для процесса абляции GaN при лазерной мощности порядка тераватт реализуется туннельный механизм поглощения.

Таким образом, в случае малых частот можно использовать модель туннельного поглощения, развитую для постоянного электрического поля. Эффективный потенциал ионизации или энергия запрещенной зоны [11]:

$$E_{g\text{eff}} = E_g + \frac{e^2\varepsilon^2}{4m\omega^2}. \quad (6)$$

Используя (2), мы можем определить порог абляции в зависимости от E_g :

$$I_{th} = \frac{\tilde{n}}{4\pi} |\varepsilon_{th}|^2 = \frac{\pi}{16} \frac{cmE_g^3}{\hbar^2 e^2}. \quad (7)$$

Т а б л и ц а 1

Параметры различных материалов и значения адиабатического параметра и порога лазерно-индуцированного разрушения [13]

Материал	Формула	Ширина запрещенной зоны, эВ	γ	Порог абляции, нДж	
				Эксперимент	Теория
Нитрид галлия	GaN	3.4	0.5	34	25
Кварц, легированный германием	SiO ₂ :Ge	5.5 ¹	0.7	177	140
Сапфир	Al ₂ O ₃	5.8	0.6	247	190
Стеклообразный кварц	SiO ₂	9	0.6	710	560

¹ Край полосы поглощения определяется примесью германия.

Для других прозрачных материалов параметр γ представлен в таблице 1 [13].

Вычисленные значения порога абляции для различных прозрачных материалов находятся в хорошем согласии с экспериментом. Видно, что порог абляции GaN существенно меньше по сравнению с другими прозрачными диэлектриками. С другой стороны параметр γ отличается для всех исследованных материалов несущественно и во всех случаях меньше единицы. Таким образом, для лазерного режима облучения с интенсивностью порядка десятков и сотен ТВт/см² и фемтосекундной длительностью импульсов наиболее эффективным механизмом нелинейного поглощения света для диэлектриков и полупроводников с шириной запрещенной зоны больше 3 эВ является туннельный механизм поглощения света.

Обычно предполагают [14], что порог ионизации (порог разрушения) будет достигнут, когда плотность электронов достигнет некоторой критической величины. Величина вероятности туннельного поглощения w дает возможность определить вклад фотоионизации в концентрацию электронов [15, 16]. Концентрация электронов может быть оценена как

$$n_e \sim n_t [1 - \exp(-w\Delta t)], \quad (8)$$

где $n_t \sim 10^{22}$ см⁻³ – полная концентрация валентных электронов.

Для режима лазерного воздействия со сверхвысокой интенсивностью излучения время ионизации меньше длительности импульса, что связано с зависимостью w от интенсивности лазерного излучения. При лазерном режиме с мульти – ТВт/см² интенсивностями полная ионизация происходит за время порядка 10 фс и менее, что существенно меньше длительности лазерного импульса (150 фс).

Заключение. Исследованы режимы лазерной абляции широкозонных полупроводников и диэлектриков, таких как GaN, сапфир и стеклообразный SiO₂, а также SiO₂ с примесью Ge при воздействии на них интенсивного лазерного излучения ультракороткой длительности. Показано, что в случае использования лазерного режима с интенсивностью порядка десятков ТВт/см² и длительностью импульса порядка сотни фемтосекунд реализуется туннельный механизм нелинейного поглощения света для материалов с шириной запрещенной зоны, превышающей 3 эВ. Определена величина пороговой интенсивности лазерного излучения для разрушения прозрачных материалов как функция термодинамических характеристик материала и параметров режима облучения. Показано, что пороговая интенсивность разрушения для случая широкозонных полупроводников на основе нитридов галлия лежит в области 20 ТВт/см² (при облучении лазерными импульсами порядка 135 фс), что намного превышает рабочие интенсивно-

сти светового потока, реализуемые при работе лазера с той же активной средой. Это означает, что сопротивление GaN к оптическому разрушению очень высокое и можно ожидать более высокий порог разрушения зеркал для лазеров на основе GaN.

Найдено объяснение влияния энергии запрещенной зоны вещества на величину порога лазерной абляции. Установлено, что порог абляции зависит от ширины E_g запрещенной зоны (края полосы поглощения) как E_g^3 , что связано с реализацией туннельного механизма нелинейного поглощения света в широкозонных полупроводниках и диэлектриках при их абляции фемтосекундными лазерными импульсами с интенсивностью порядка десятков ТВт/см².

Работа выполнена в Национальном исследовательском университете “МИФИ” при поддержке Министерства образования и науки РФ, соглашение № 14.575.21.0047 (уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI57514X0047). Авторы статьи – сотрудники кафедры “Полупроводниковая квантовая электроника” НИЯУ МИФИ: О. Н. Крохин, заведующий кафедрой; И. Н. Завестовская, профессор кафедры.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] P. G. Eliseev, H.-B. Sun, S. Juodkazis, et al., Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 839 (1999).
- [2] S. Nakamura and G. Fasol: *The Blue Laser Diode* (Springer-Verlag, Berlin, 1997).
- [3] П. Г. Елисеев, И. Н. Завестовская, С. Н. Соколов, Деградационные процессы в оптоэлектронных приборах. В: сб. Вопросы физики полупроводников. Материалы для полупроводниковой электроники (Ленинград, 1982), с. 97-142.
- [4] А. Н. Туркин, в: Труды Симпозиума по когерентному оптическому излучению полупроводниковых соединений и структур. Звенигород, 2007 (Москва, РИИС ФИАН, 2007), с. 145.
- [5] P. G. Eliseev, I. N. Zavestovskaya, S. Juodkazis, and H. Misawa, Eur. Conf. Laser Interact. Matter, Moscow, 2002.
- [6] I. N. Zavestovskaya, P. G. Eliseev, O. N. Krokhin, N. A. Men'kova, Appl. Phys. A **92**, 903 (2008).
- [7] P. G. Eliseev, O. N. Krokhin, and I. N. Zavestovskaya, Applied Surface Science, **248**, 313 (2005).
- [8] K. Ozono, M. Obara, A. Usui, H. Sunakawa, Opt. Commun. **189**(1-3), 103 (2001).

- [9] T. Kim, H. S. Kim, M. Hetterich, et al., *Mat. Sci. Engineering, B - Solid State Materials for Adv. Technol.* **82**(1-3), 262 (2001).
- [10] Л. В. Келдыш, *ЖЭТФ* **47**, 1945 (1964) (Keldysh, L.V. *JETF (USSR)*, **47**, 1945 (1964)).
- [11] Yu. A. Il'inskii and L. V. Keldysh, *Electromagnetic Response of Material Media* (New York, Plenum Press, 1994).
- [12] L. Keldysh, "Multiphoton excitation of semiconductors by a very short pulses" (private communication) (2000).
- [13] P. G. Eliseev, N. A. Kozlovskaya, O. N. Krokhin, I. N. Zavestovskaya, *AIP Conf. Proc.* **1278**, 143 (2010).
- [14] E. G. Gamaly, A. V. Rode, B. Luther-Davies, V. T. Tikhonchuk, *Physics of Plasmas*, **9**(3), 949 (2002).
- [15] D. Du et al., *Appl. Phys. Lett.* **64**(23), 3071 (1994).
- [16] М. В. Аммосов, Н. Б. Делоне, В. П. Крайнов, *ЖЭТФ* **91**, 2008 (1986) [M. V. Ammosov, N. B. Delone, V. P. Krainov, *Sov. Phys. JETP*, **64**, 1191 (1986)].

Поступила в редакцию 28 октября 2014 г.