

06;07

## **Абляция тонких эпитаксиальных пленок GaN под действием импульсного излучения KrF эксимерного лазера**

© Р.П. Сейсян, А.В. Ермакова, Н.А. Калитеевская,  
Л.К. Марков, М.Р. Рымалис

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург  
E-mail: annerm@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 7 ноября 2006 г.

Исследовались пороги лазерной абляции гетероэпитаксиальных слоев GaN, выращенных на сапфировой подложке. Получены зависимости толщины удаленной пленки GaN от плотности потока падающего вакуумного ультрафиолетового излучения с длиной волны 248 nm. Пороги фотоабляции и термоабляции составили соответственно 252 и 520 mJ/cm<sup>2</sup>. Анализ термоабляции позволил оценить изменение энтальпии реакции диссоциации GaN как 150 kJ/M, что согласуется с табличными данными. Данные, полученные в работе, легли в основу технологии изготовления „синих“ светодиодов и позволили существенно увеличить выход излучения через поверхность диода.

PACS: 81.05.Ea, 81.65.Cf, 82.50.Hr

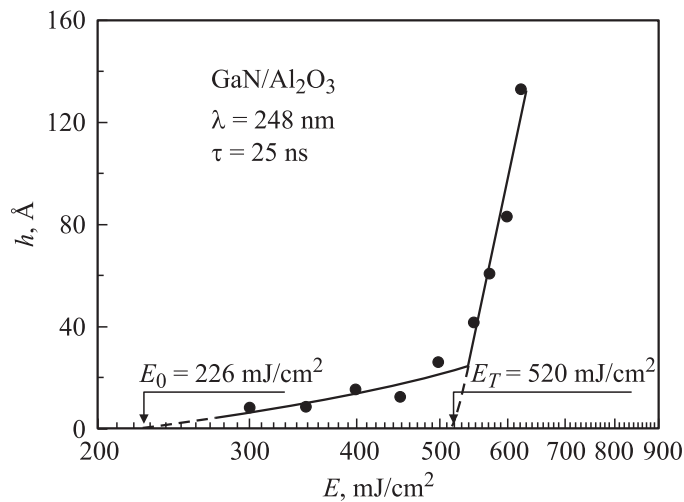
На протяжении последних двух десятилетий метод импульсной лазерной абляции стал предметом возрастающего интереса исследователей благодаря расширяющемуся кругу применений (среди них нанесение тонких пленок различных соединений, обработка и травление поверхности, производство кластеров и нанокластеров и т.д.). Но, несмотря на все более глубокое проникновение в физику процессов, происходящих в процессе импульсной лазерной абляции, механизмы лазерного испарения материалов все еще далеки от полного понимания. В случае металлов и сплавов обычно наблюдаются две основные стадии: фотоабляция, происходящая практически без существенного участия температуры взаимодействующего с излучением слоя, и (фото)термоабляция, при которой основные процессы являются термическими. Термоабляция является гораздо более интенсивным процессом, но граничит с неравновесными взрывными процессами. Три основных

механизма обычно рассматриваются как доминирующие среди термических процессов: нормальное испарение, нормальное кипение и взрывное кипение (фазовый взрыв). Для наносекундных лазерных импульсов режим нормального испарения при увеличении интенсивности лазерного облучения, если облучаемое вещество переходит критическую точку, переходит в фазовый взрыв. Многочисленные эксперименты подтверждают, а аналитические исследования предсказывают, что существуют энергетические пороги для импульсной лазерной абляции, различные для различных материалов.

Отметим, что в последнее время метод лазерной абляции нашел применение в полупроводниковой промышленности при изготовлении светодиодов, лазерных диодов и т. п.

Целью данной работы было исследование порога импульсной лазерной абляции для эпитаксиальных слоев GaN на сапфировой подложке под воздействием импульсного излучения KrF эксимерного лазера с длиной волны излучения  $\lambda = 248$  nm. В работе использовался эксимерный лазер типа „Светлана“ отечественного производства, с энергией в импульсе длительностью 25 ns до 0.2–0.7 J. После фокусировки кварцевым объективом достижимая максимальная плотность потока ультрафиолетового излучения составляла от 20 до 100 J/cm<sup>2</sup>. Для уменьшения и регулировки плотности потока использовалось смещение образца вдоль оптической оси, приводившее к управляемой расфокусировке. Энергия в пучке измерялась стандартным калориметром. Эпитаксиальные слои GaN были выращены методом MOCVD, таким же методом на базе GaN изготавливались и многослойные гетероструктуры, из которых далее стандартными методами были изготовлены светодиоды.

Исходные толщины пленок образцов нитрида галлия, исследованных в работе, составляли  $h = 2.5–2.6$   $\mu$ m. После взаимодействия вакуумного ультрафиолетового излучения с материалом пленки толщина удаленного слоя измерялась с помощью профилометра DEKTAК 3030, сканирующего поверхность образца механической иглой. Изменение толщины пленки  $h = h_N/N$ , удаленной за один импульс падающего вакуумного ультрафиолетового излучения в зависимости от плотности потока излучения, представлено на рис. 1 ( $h_N$  — полное изменение толщины за  $N$  импульсов, а  $E_U$  — плотность потока радиации в импульсе). Зависимость состоит из двух участков, первый из которых можно считать соответствующим фотоабляции, второй — фототермоабляции. Экстраполируя каждый из них до пересечения с осью энергии в им-



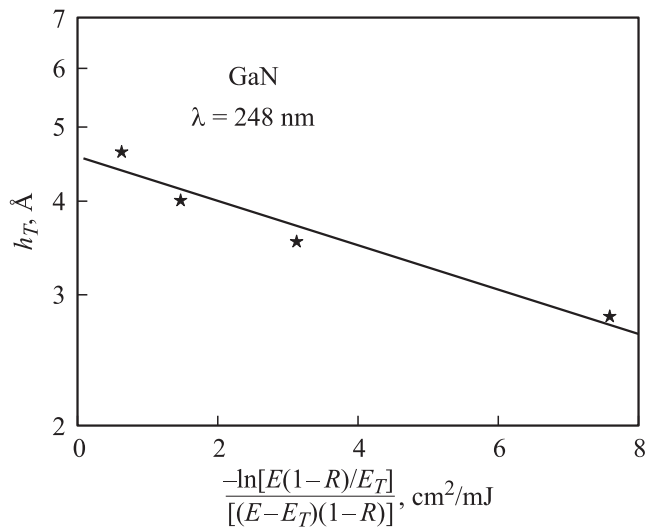
**Рис. 1.** Зависимость толщины  $h$  удаленной пленки GaN от плотности потока излучения.

пульсе, получаем пороговые значения энергии, при которой начинается фотоабляция  $E_0 = 252 \text{ mJ/cm}^2$  и фототермоабляция  $E_T = 520 \text{ mJ/cm}^2$ . Излом кривой соответствует переходу от фотоабляции к термоабляции [1]. Полученные данные отличаются более чем на порядок от величин, установленных ранее для материалов с меньшей энергией связи в кристаллической решетке и химическом соединении, таких как, например, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, AsSe [2], что нельзя считать неожиданным.

Остановимся на одном важном аспекте, касающемся приближения процесса абляции как некоторой химической реакции, скорость которой описывается по закону Аррениуса [1]. Согласно [2], для глубины термоабляции в этом случае справедливо

$$h_T = A \exp\left[-W\alpha_0 k (C\rho \ln[E_U(1-R)/E_T]/(E_U - E_T))\right]. \quad (1)$$

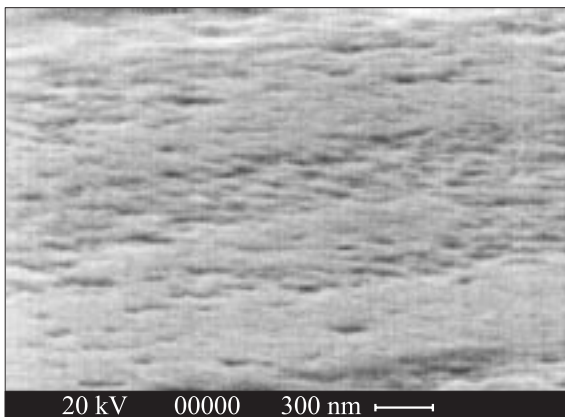
Построив график в координатах  $h_T(-\ln[E_U(1-R)/E_T]/(E_U - E_T))$  (рис. 2), по наклону полученной прямой вычисляем значение коэффициента  $B = W/C\rho/\alpha_0 k$  ( $k$  — постоянная Больцмана), как  $B \approx 0.32 \text{ kJ/cm}^2$ . Таким способом можно оценить  $W = 150 \text{ kJ}$  на моль, что хорошо



**Рис. 2.** Зависимость скорости фототравления в термической области ( $h_T$ , стравливаемой за 1 импульс) от плотности энергии в импульсе в координатах, соответствующих формуле (1) для пленок GaN,  $\lambda = 248$  nm.

согласуется с табличными данными изменения энтальпии реакции термической диссоциации GaN с учетом коэффициента поглощения  $\alpha_0 = 1.2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$  [3]. Таким образом, можно считать, что за крутой участок абляции ответственна прямая реакция термической диссоциации GaN при разогреве приповерхностной части объема полупроводника за счет поглощенных квантов KrF эксимерного лазера [4].

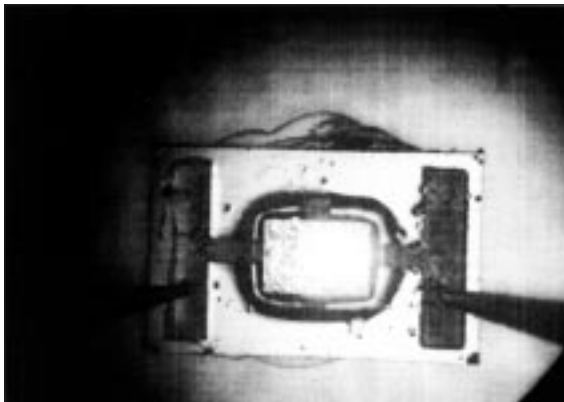
Данные, полученные в настоящей работе, могут быть использованы при определении энергии импульса, необходимой для успешного удаления сапфировой подложки с выращенных на ней эпитаксиальных гетероструктур. Указанный метод (lift-off) широко используется при разработке мощных высокоэффективных светодиодных кристаллов на основе нитрида галлия и его твердых растворов. Светодиодная структура, освобожденная от подложки, позволяет конструировать так называемые „вертикальные“ чипы, характерной особенностью которых является размещение токовых контактов по разные стороны от гетероструктуры (очевидно, что диэлектрические свойства сапфира исключают такую



**Рис. 3.** Поверхность светодиодной гетероструктуры после удаления сапфировой подложки.  $E = 590 \text{ mJ/cm}^2$ .

возможность для структур на подложках). В то же время удаление сапфира открывает возможность существенного увеличения квантовой эффективности светодиодных кристаллов путем создания рассеивающих свет поверхностей. Таким способом удастся уменьшить негативное влияние эффекта полного внутреннего отражения, не позволяющего свету покинуть кристалл. Диффузно рассеивающие поверхности на освободившейся стороне гетероструктуры могут быть созданы, например, фотоэлектрическим травлением в растворах КОН [5] или реактивным ионным травлением в хлорсодержащей плазме [6].

При выборе оптимальной энергии лазерного импульса целесообразно учитывать следующие факторы. Большое количество газообразного азота, выделяющегося в процессе абляции, приводит к тому, что структура может получить механические повреждения (сколы, трещины) вследствие сильного удара, испытываемого в момент воздействия. Поэтому величины энергии лазерного излучения, существенно превышающие значения пороговых энергий термоабляции, могут приводить к нежелательным последствиям. С другой стороны, при малых энергиях часть поверхности может остаться неизменной. В работе [5], где существенным было минимизировать вероятность разрушения структур, были выбраны значения плотности потока лазерного излучения на уровне



**Рис. 4.** „Флип-чип“ светодиод GaN, перенесенный на кремниевую подложку. Свет выходит со стороны удаленной подложки.

400–450 мДж/см<sup>2</sup>, однако часть образцов после облучения содержала островки с неизменными свойствами, что препятствовало освобождению структуры от подложки. Оптимальными, на наш взгляд, являются значения плотностей потока энергии порядка и выше 600 мДж/см<sup>2</sup>. На рис. 3 приведен снимок поверхности светодиодной гетероструктуры, полученный при помощи сканирующего электронного микроскопа, плотность потока излучения составляла 590 мДж/см<sup>2</sup>. Структура была успешно отделена от подложки, на ее освободившейся поверхности наблюдались следы металлического галлия. Наблюдались отдельные неотделяющиеся участки (рис. 4).

Технология надежного и полного аблятивного отделения слоя GaN от сапфировой подложки требует энергии в импульсе, превышающей порог термоабляции, но незначительно, например,  $E_T = 620$  мДж/см<sup>2</sup>. Здесь можно ожидать эффективное удаление сапфировой подложки, еще не сопровождающееся деструктивным воздействием на эпитаксиальные слои.

При использовании метода аблятивного удаления подложки появляется возможность конструирования светодиодов новой геометрии, когда контактные площадки могут находиться по обе стороны гетероструктуры, что обычно невозможно в силу того, что сапфировая

подложка не проводит электрический ток. Удаление подложки способствует существенному увеличению эффективности вывода излучения из светодиодных кристаллов. Нами в результате применения аблятивного удаления подложки было достигнуто увеличение внешнего квантового выхода излучения „синих“ светодиодов на 40%.

## Список литературы

- [1] *Баращ Е.Г., Кабин А.Ю., Любин В.М., Сейсян Р.П.* // ЖТФ. 1992. Т. 62. В. 3. С. 106.
- [2] *Сейсян Р.П.* Прикладная физика: Микроэлектроника. Ч. 2. СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2002.
- [3] *Levinshtein M.E., Rumyantsev S.L., Shur M.S.* // Properties of advanced semiconductor materials: GaN, AlN, InN. Wiley-Interscience. 2001. V. 9. 216 p.
- [4] *Калитеевская Н.А., Коньков О.И., Теруков Е.И., Сейсян Р.П.* // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 26. В. 23. С. 11.
- [5] *Fujii T., Gao Y., Sharma R., Hu E.L., DenBaars P.S., Nakamura S.* // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. N 6. P. 855.
- [6] *Смирнова И.П., Марков Л.К., Заггейм Д.А., Аракчеева Е.М., Рымалис М.Р.* // ФТП. 2006. Т. 40. В. 11. С. 1397.