



Воздействие на прозрачный материал с запрещенной зоной лазерного излучения с длиной волны из спектральной области края поглощения

А. М. Григорьев

Центр лазерных технологий, Санкт Петербург, Россия

Работа представляет собой фундаментальное исследование процесса движения области нагрева навстречу лазерному излучению при лазерной импульсной модификации структуры прозрачных материалов. Даны численные оценки величины термомеханических напряжений в материале (2–3 ГПа). Это значительно превышает предел упругости полупроводниковых материалов (40–100 МПа). Предложен механизм образования линейных треков микротрещин, направленных от области фокусировки лазерного импульса к поверхности материала. В результате возникает эффект блокировки роста температуры в области фокуса в течение оставшейся длительности импульса.

Выбор энергетических и временных параметров лазерного импульса, геометрического положения фокуса позволяет реализовать два вида изменения структуры материала: точечный или протяженный. Получено экспериментальное подтверждение этой возможности для монокристаллического полупроводникового селенида цинка. Оба характера изменения структуры могут быть использованы для решения широкого спектра практических задач.

Exposure of a Transparent Material With a Laser Radiation Band Gap With a Wavelength from the Spectral Region of the Absorption Edge

A. M. Grigoriev

Laser technologies center, St. Petersburg, Russia

This work is a fundamental study of the process of motion of the heating region towards laser radiation during laser pulsed modification of the transparent materials structure. Numerical estimates of the magnitude of thermomechanical stresses in the material (2–3 GPa) are given. This significantly exceeds the elastic limit of semiconductor materials (40–100 MPa). A mechanism for the formation of linear tracks of microcracks directed from the focusing region of the laser pulse to the surface of the material is proposed. As a result, the effect of blocking the temperature rise in the focal region arises during the remaining pulse duration.

The choice of the energy and time parameters of the laser pulse, the geometrical position of the focus makes it possible to implement two types of changes in the material structure: spot or extensional. An experimental confirmation of this possibility has been obtained for monocrystalline semiconducting zinc selenide. Both types of structural changes can be used to solve a wide range of practical problems.

Keywords: material heating by laser radiation, monocrystalline semiconductor zinc selenide, multiphoton absorption, optical breakdown, ultrashort pulse lasers, thermomechanical stresses

Article received: 12.05.2021

Article is accepted: 09.06.2021

INTRODUCTION

Currently, laser modification of the structure of transparent materials is based on the processes of nonlinear absorption of laser radiation. Usually these are processes

Ключевые слова: нагрев материала лазерным излучением, монокристаллический полупроводниковый селенид цинка, многофотонное поглощение, оптический пробой, лазеры с ультракороткими импульсами, термомеханические напряжения

Статья получена: 12.05.2021

Статья принята: 09.06.2021

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время лазерная модификация структуры прозрачных материалов базируется на процессах нелинейного поглощения лазерного излучения. Обычно это процессы многофотонного поглощения или оптического пробоя (электронная лавина). При многофотонном поглощении электрон переходит из валентной зоны материала в зону проводимости в результате поглощения нескольких фотонов (межзонное поглощение). В случае оптического пробоя электрон уже находится в зоне проводимости и разгоняется за счет поглощения фотона или нескольких фотонов (внутризонное поглощение) с последующей ударной ионизацией близлежащих атомов.

В условиях как многофотонного поглощения, так и оптического пробоя поглощение материалом лазерного излучения резко возрастает, когда интенсивность лазерного излучения равна или больше пороговой величины, которая обычно находится в пределах 10^{12} – 10^{14} Вт/см². Такая интенсивность обеспечивается при фокусировке внутри прозрачного материала пико- или фемтосекундных лазерных импульсов [1, 2].

Однако в случае лазерной модификации структуры прозрачных материалов с запрещенной зоной, в том числе полупроводников, целесообразно использовать процесс теплового увеличения поглощения материалом лазерного излучения с длиной волны из спектральной области края поглощения материала [3].

ТЕОРИЯ ПРОЦЕССА

Как известно, полупроводниковые материалы прозрачны для света с энергией фотона меньше запрещенной зоны и полностью поглощают свет с большей энергией. Зона перехода от прозрачности материала к полному поглощению – это край собственного поглощения полупроводникового материала. Здесь коэффициент поглощения света увеличивается экспоненциально и описывается формулой Урбаха, которая устанавливает

of multiphoton absorption or optical breakdown (electron avalanche). In multiphoton absorption, an electron passes from the valence band of the material to the conduction band as a result of the absorption of several photons (interband absorption). In the case of optical breakdown, an electron is already in the conduction band and accelerates due to the absorption of a photon or several photons (intraband absorption), followed by impact ionization of nearby atoms.

Under conditions of both multiphoton absorption and optical breakdown, the absorption of laser radiation by the material increases sharply when the laser radiation intensity is equal to or greater than the threshold value, which is usually in the range of 10^{12} – 10^{14} W/cm². This intensity is provided by focusing pico or femtosecond laser pulses inside a transparent material [1, 2].

However, in the case of laser modification of the structure of transparent materials with a band gap, including semiconductors, it is advisable to use the process of thermal increase in the absorption of laser radiation by the material with a wavelength from the spectral region of the absorption edge of the material [3].

PROCESS THEORY

As is known, semiconductor materials are transparent to light with a photon energy below the band gap and completely absorb light with a higher energy. The transition zone from material transparency to complete absorption is the intrinsic absorption edge of a semiconductor material. Here, the light absorption coefficient increases exponentially and is described by the Urbach formula, which establishes a relationship between the absorption coefficient and the photon energy [4]:

$$\alpha(E) \approx \alpha_c \exp\left(-\frac{E_c - E}{E_u}\right), \quad (1)$$

where α_c is the absorption coefficient at $E_c = E$, E_c is the energy of the band gap, E is the photon energy, E_u is the Urbach energy.

If the semiconductor heats up, then its band gap decreases in proportion to the temperature rise $E_c \approx E_{c0} - \xi \Delta T$, here ξ is the coefficient of thermal change in the band gap, ΔT is the temperature variation of the material. In this case, the absorption edge moves to the long-wavelength side of the spectrum by an amount $\xi \Delta T$, which leads to a significant increase in the absorption coefficient of light with the photon energy E_p from the spectral region of the absorption edge tail [3]. This situation is shown in Fig. 1.

Here, the solid curve $\alpha(E)$ is the absorption edge before heating, and the dash-dotted curve $\alpha_{\Delta T}(E)$ is the edge after increasing the temperature by ΔT . The increase in the absorption coefficient of photons with

связь между коэффициентом поглощения и энергией фотона [4]:

$$\alpha(E) \approx \alpha_C \exp\left(-\frac{E_C - E}{E_U}\right), \quad (1)$$

где α_C – коэффициент поглощения при $E_C = E$, E_C – энергия запрещенной зоны, E – энергия фотона, E_U – энергия Урбаха.

Если полупроводник нагревается, то его запрещенная зона уменьшается пропорционально росту температуры $E_C \approx E_{C0} - \xi \Delta T$, здесь ξ – коэффициент теплового изменения запрещенной зоны, ΔT – вариация температуры материала. В этом случае край поглощения перемещается в длинноволновую сторону спектра на величину $\xi \Delta T$, что приводит к значительному увеличению коэффициента поглощения света с энергией фотона E_p из спектральной области хвоста края поглощения [3]. Эта ситуация представлена на рис. 1.

Здесь сплошная кривая $\alpha(E)$ – край поглощения до нагрева, а штрихпунктирная кривая $\alpha_{\Delta T}(E)$ – край после повышения температуры на величину ΔT . Увеличение коэффициента поглощения фотонов с энергией E_p происходит экспоненциально от начального коэффициента α_0 до $\alpha_{\Delta T}$ и описывается выражением, следующим из формулы Урбаха:

$$\alpha_{\Delta T} = \alpha_C \exp\left(-\frac{E_{C0} - \xi \Delta T - E_p}{E_U}\right) = \alpha_0 \exp\left(\frac{\xi \Delta T}{E_U}\right). \quad (2)$$

Эффект теплового увеличения коэффициента поглощения можно использовать для лазерного воздействия на прозрачный полупроводниковый материал с целью локального изменения структуры материала путем нагрева. В начале воздействия материал может быть практически прозрачен и очень слабо поглощать лазерное излучение, но наличие даже небольшого поглощения приводит к тому, что материал слегка нагревается лазерным излучением. Небольшой рост температуры увеличивает коэффициент поглощения, скорость нагрева возрастает, и температура повышается. Это обуславливает дальнейший рост коэффициента поглощения, интенсификацию нагрева и в конечном итоге стремительный рост температуры. В этом случае реализуется процесс с положительной обратной связью между нагревом и ростом коэффициента поглощения.

Чтобы выяснить условия реализации этого процесса, нужно решить задачу нагрева материала лазерным излучением с коэффициентом поглощения, зависящим от температуры. При воздействии на материал лазерных импульсов малой длительности $\tau_p \ll a^2/\mu$ можно пренебречь тепло-

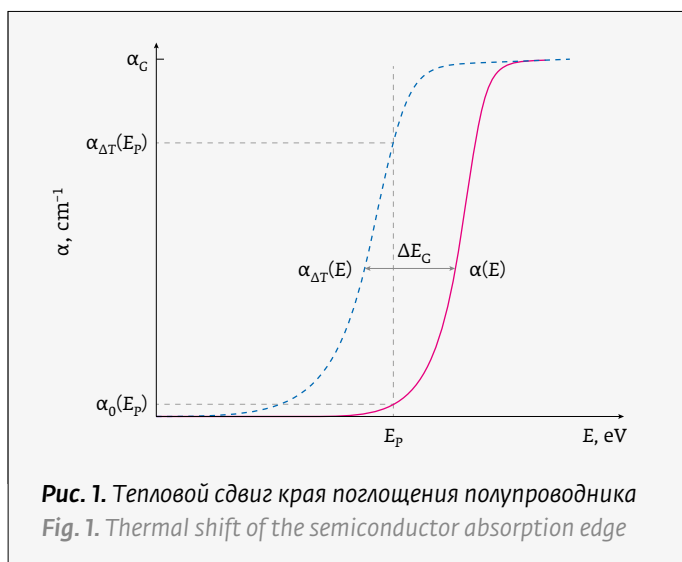


Рис. 1. Тепловой сдвиг края поглощения полупроводника
Fig. 1. Thermal shift of the semiconductor absorption edge

energy E_p occurs exponentially from the initial coefficient α_0 to $\alpha_{\Delta T}$ and is described by the expression following from the Urbach formula:

$$\alpha_{\Delta T} = \alpha_C \exp\left(-\frac{E_{C0} - \xi \Delta T - E_p}{E_U}\right) = \alpha_0 \exp\left(\frac{\xi \Delta T}{E_U}\right). \quad (2)$$

The effect of thermal increase in the absorption coefficient can be used for laser action on a transparent semiconductor material in order to locally change the structure of the material by heating. At the beginning of exposure, the material can be practically transparent and very weakly absorb laser radiation, but the presence of even slight absorption leads to the fact that the material is slightly heated by the laser radiation. A slight rise in temperature increases the absorption coefficient, the heating rate increases, and the temperature rises. This leads to a further increase in the absorption coefficient, intensification of heating and, ultimately, a rapid rise in temperature. In this case, a process is realized with a positive feedback between heating and an increase in the absorption coefficient.

To find out the conditions for the implementation of this process, it is necessary to solve the problem of heating the material by laser radiation with an absorption coefficient that depends on temperature. When the material is exposed to laser pulses of short duration $\tau_p \ll a^2/\mu$, the thermal conductivity of the material can be neglected, here a is the transverse size of the laser-affected zone, μ is the thermal diffusivity of the material. This is true when the material is exposed to laser pulses with a duration of τ_p less than a few hundred nanoseconds and an impact zone size of about 10 μm . It is assumed that the laser pulse is rectangular, and the intensity distribution in the area of influence on the material is uniform. In this case, the change in the

проводностью материала, здесь a – поперечный размер зоны лазерного воздействия, μ – коэффициент температуропроводности материала. Это справедливо в условиях воздействия на материал лазерных импульсов длительностью τ_p менее нескольких сотен наносекунд и размером зоны воздействия порядка 10 мкм. Предполагается, что лазерный импульс прямоугольный, а распределение интенсивности в зоне воздействия на материал равномерное. В этом случае изменение температуры материала во времени описывается уравнением:

$$c_v \rho \frac{d(\Delta T)}{dt} = \alpha(1-R)I, \quad (3)$$

где c_v и ρ – удельная теплоемкость и плотность материала соответственно, ΔT – изменение температуры, α – коэффициент поглощения материала, R – коэффициент отражения материала, I – интенсивность лазерного излучения.

Зависимость коэффициента поглощения α от температуры определяется соотношением (2). В этом случае, уравнение нагрева принимает вид:

$$c_v \rho \frac{d(\Delta T)}{dt} = \alpha_0(1-R)I \cdot \exp\left(\frac{\xi \Delta T}{E_U}\right).$$

Это уравнение решается методом разделения переменных. С начальными условиями $\Delta T=0$; $t=0$ уравнение имеет следующее решение:

$$\Delta T = -\frac{E_U}{\xi} \ln\left(1 - \frac{\xi(1-R)}{c_v \rho E_U} \cdot \alpha_0 \cdot I \cdot t\right), \quad (4)$$

где t – время лазерного воздействия на материал, которое изменяется в пределах длительности лазерного импульса τ_p ; $0 \leq t \leq \tau_p$.

График зависимости температуры от интенсивности лазерного излучения представлен на рис. 2.

Из формулы (4) и графика зависимости следует, что температура очень быстро увеличивается, когда значение разности под знаком логарифма стремится к 0. Очевидно, что в этом случае должно выполняться соотношение $\alpha_0 \cdot I \cdot t = c_v \rho E_U / \xi(1-R)$. Поэтому резкое увеличение температуры происходит при вполне определенном значении интенсивности I_{th} , величина которой может быть оценена по формуле:

$$I_{th} = \frac{E_U c_v \rho}{\xi \alpha_0 (1-R) \cdot \tau_p}. \quad (5)$$

Это означает, что процесс нагрева материала лазерным импульсом с длиной волны из края поглощения имеет пороговый характер и реализуется только при интенсивности лазерного излучения равной или превышающей пороговое значение I_{th} .

temperature of the material with time is described by the equation:

$$c_v \rho \frac{d(\Delta T)}{dt} = \alpha(1-R)I, \quad (3)$$

where c_v and ρ are the specific heat and density of the material, respectively, ΔT is the temperature change, α is the absorption coefficient of the material, R is the reflection coefficient of the material, and I is the laser radiation intensity.

The dependence of the absorption coefficient α on temperature is determined by relation (2). In this case, the heating equation takes the form:

$$c_v \rho \frac{d(\Delta T)}{dt} = \alpha_0(1-R)I \cdot \exp\left(\frac{\xi \Delta T}{E_U}\right).$$

This equation is solved by the method of separation of variables. With initial conditions $\Delta T=0$; $t=0$ the equation has the following solution:

$$\Delta T = -\frac{E_U}{\xi} \ln\left(1 - \frac{\xi(1-R)}{c_v \rho E_U} \cdot \alpha_0 \cdot I \cdot t\right), \quad (4)$$

where t is the time of laser action on the material, which varies within the laser pulse duration τ_p ; $0 \leq t \leq \tau_p$.

The graph of the dependence of temperature on the intensity of laser radiation is shown in Fig. 2.

From formula (4) and the graph of the dependence it follows that the temperature increases very rapidly when the value of the difference under the sign of the logarithm tends to 0. Obviously, in this case the relation $\alpha_0 \cdot I \cdot t = c_v \rho E_U / \xi(1-R)$. Therefore, a sharp increase in temperature occurs at a well-defined value of the intensity I_{th} , the value of which can be estimated by the formula:

$$I_{th} = \frac{E_U c_v \rho}{\xi \alpha_0 (1-R) \cdot \tau_p}. \quad (5)$$

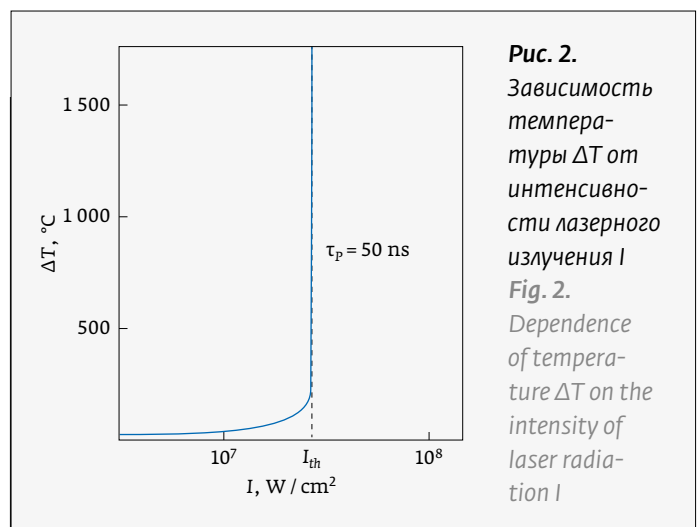


Рис. 2. Зависимость температуры ΔT от интенсивности лазерного излучения I Fig. 2. Dependence of temperature ΔT on the intensity of laser radiation I



Можно предположить, что пороговый характер процесса нагрева позволит осуществить локальный нагрев и изменение структуры внутри прозрачного полупроводникового материала путем фокусировки лазерного излучения в объеме материала до порогового уровня интенсивности или более. Однако внутри материала условия прохождения лазерного импульса существенно отличаются от условий свободного пространства. В материале энергия импульса поглощается и нагревает материал на всем пути следования излучения от поверхности материала к области фокусировки, что вызывает увеличение коэффициента поглощения и влияет на условия прохождения лазерного импульса. В этих условиях нагрев материала описывается уравнением, в котором увеличение температуры определяется поглощенным излучением по мере распространения лазерного пучка внутри материала:

$$c_v \rho \frac{dT(x,t)}{dt} = \frac{dI(x,t)}{dx}. \quad (6)$$

Предполагается, что лазерный пучок распространяется в материале вдоль оси X. Уравнение (6) содержит две неизвестные функции $T(x, t)$ и $I(x, t)$. Поэтому для решения задачи нагрева полупроводникового материала сфокусированным внутри материала лазерным импульсом с энергией фотона из спектральной области края поглощения необходимо составить и решить систему из двух уравнений, связывающих между собой неизвестные функции: $T(x, t)$; $I(x, t)$. В условиях фокусировки лазерного излучения внутри материала с коэффициентом поглощения, зависящим от x и t , линзой с фокусом f , расположенной на расстоянии L от поверхности материала в момент времени t , определяется следующим выражением [4]:

$$I(x,t) = \frac{4(1-R)P}{\pi \left[\left(\frac{d}{L} - \frac{D}{nf} \right) x + \frac{L \cdot D}{nf} \right]^2} \cdot e^{-\int_0^x \alpha(x,t) dx}. \quad (7)$$

Здесь d – размер пятна в фокальной плоскости линзы, P – импульсная мощность, D – диаметр лазерного пучка на фокусирующей линзе. В выражении (7) первый множитель отражает увеличение интенсивности за счет фокусировки, а второй множитель характеризует уменьшение интенсивности за счет поглощения излучения материалом.

В итоге имеем систему из двух уравнений (6, 7), описывающую процесс изменения температуры и интенсивности в условиях фокусировки лазерного импульса внутри материала с учетом зависи-

This means that the process of heating the material by a laser pulse with a wavelength from the absorption edge has a threshold character and is realized only when the laser radiation intensity is equal to or exceeds the threshold value I_{th} .

It can be assumed that the threshold nature of the heating process will allow local heating and a change in the structure inside a transparent semiconductor material by focusing laser radiation in the bulk of the material to a threshold intensity level or more. However, inside the material, the conditions for the passage of the laser pulse differ significantly from the conditions of free space. In the material, the pulse energy is absorbed and heats the material along the entire path of radiation from the surface of the material to the focusing region, which causes an increase in the absorption coefficient and affects the conditions for the passage of the laser pulse. Under these conditions, the heating of the material is described by an equation in which the increase in temperature is determined by the absorbed radiation as the laser beam propagates inside the material:

$$c_v \rho \frac{dT(x,t)}{dt} = \frac{dI(x,t)}{dx}. \quad (6)$$

It is assumed that the laser beam propagates in the material along the X axis. Equation (6) contains two unknown functions $T(x, t)$ and $I(x, t)$. Therefore, to solve the problem of heating a semiconductor material by a laser pulse focused inside the material with a photon energy from the spectral region of the absorption edge, it is necessary to compose and solve a system of two equations connecting the unknown functions: $T(x, t)$; $I(x, t)$. Under conditions of focusing laser radiation inside a material with an absorption coefficient depending on x and t , a lens with a focus f located at a distance L from the material surface at time t is determined by the following expression [4]:

$$I(x,t) = \frac{4(1-R)P}{\pi \left[\left(\frac{d}{L} - \frac{D}{nf} \right) x + \frac{L \cdot D}{nf} \right]^2} \cdot e^{-\int_0^x \alpha(x,t) dx}. \quad (7)$$

Here d – spot size in the lens focal plane, P is the pulsed power, D is the diameter of the laser beam on the focusing lens. In expression (7), the first factor reflects the increase in intensity due to focusing, and the second factor characterizes the decrease in intensity due to absorption of radiation by the material.

As a result, we have a system of two equations (6, 7), which describes the process of changing the temperature and intensity under the conditions of focusing the laser pulse inside the material, taking into account the dependence of the absorption coefficient

мости коэффициента поглощения от температуры. Процесс нагрева нелинейный и нестационарный, поэтому решение реализовано численно, методом конечных разностей в работе [4]. Численное моделирование процесса нагрева прозрачного материала с запрещенной зоной показало, что в условиях фокусировки внутри материала лазерных импульсов с длиной волны из области края поглощения реализуется нагрев двух видов: точечный или протяженный, линейный. Реализация вида нагрева зависит от длительности и энергии лазерного импульса. На рис. 3 представлены графики распределения температуры внутри материал в течение лазерного импульса длительностью 100 нс.

Из представленных зависимостей видно, что в начале импульса нагрев локализован в плоскости фокусировки лазерного излучения, а с течением времени область нагрева начинает распространяться навстречу лазерному излучению. Аналогичная ситуация с движением области нагрева навстречу лазерному излучению наблюдается и при увеличении энергии импульса при неизменной длительности.

Результаты численного моделирования показывают, что разница температур нагретой области и окружающего эту область холодного материала варьируется в диапазоне от нескольких сотен до нескольких тысяч градусов. В этих условиях возникают сильные термомеханические напряжения, величина которых может быть оценена по формуле:

$$\sigma = E\gamma\Delta T / (1 - \nu),$$

где E – модуль Юнга, γ – коэффициент линейного расширения, ΔT – разница температуры между нагретой областью и окружающим материалом, ν – коэффициент Пуассона.

Оценочная величина термомеханических напряжений в зоне нагрева достигает величины 2–3 ГПа, что значительно превышает предел упругости полупроводниковых материалов в 40–100 МПа. Поэтому внутри материала должен образовываться линейный трек микротрещин, направленный от области фокусировки лазерного импульса к поверхности материала.

Следует отметить, что увеличение как импульсной энергии, так и длительности импульса с постоянной мощностью не приводит к повышению температуры в области фокуса. Это объясняется тем, что нагрев областей материала перед фокусом приводит к значительному росту коэффициента поглощения в этих областях и блокировке про-

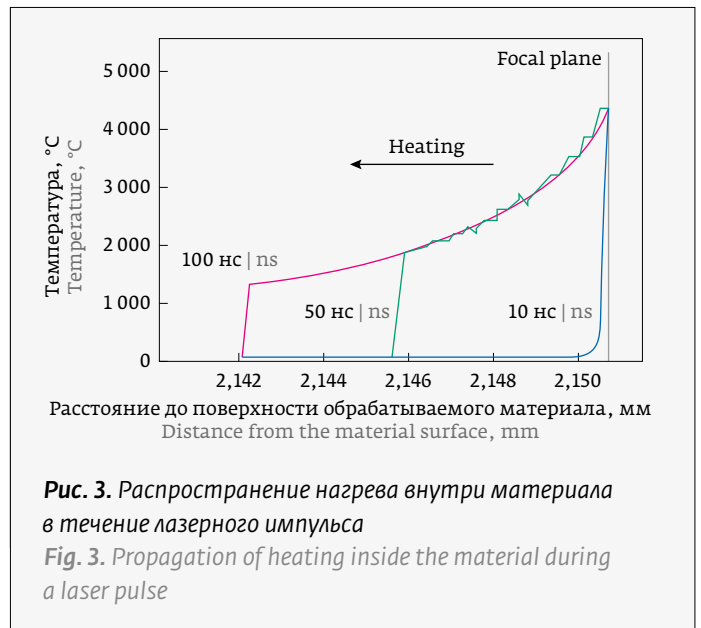


Рис. 3. Распространение нагрева внутри материала в течение лазерного импульса

Fig. 3. Propagation of heating inside the material during a laser pulse

on temperature. The heating process is nonlinear and non-stationary; therefore, the solution was realized numerically, by the method of finite differences in [4]. Numerical simulation of the heating process of a transparent material with a forbidden gap has shown that, under the conditions of focusing inside the material of laser pulses with a wavelength from the absorption edge region, heating of two types is realized: spot or extensional, linear. The implementation of the type of heating depends on the duration and energy of the laser pulse. Fig. 3 shows the graphs of the temperature distribution inside the material during a laser pulse with a duration of 100 ns.

It can be seen from the presented dependences that at the beginning of the pulse, heating is localized in the plane of focusing of the laser radiation, and with time, the heating region begins to propagate towards the laser radiation. A similar situation with the movement of the heating region towards the laser radiation is also observed with an increase in the pulse energy at a constant duration.

The results of numerical simulations show that the temperature difference between the heated area and the cold material surrounding this area varies in the range from several hundred to several thousand degrees. Under these conditions, strong thermomechanical stresses arise, the magnitude of which can be estimated by the formula:

$$\sigma = E\gamma\Delta T / (1 - \nu),$$

where E is Young's modulus, γ is the coefficient of linear expansion, ΔT is the temperature difference

хода лазерного излучения в область фокуса. Поэтому с момента времени, когда начинает греться область материала перед фокусом, температура в фокусе больше не увеличивается и остается постоянной в течение оставшегося времени длительности импульса.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Экспериментальная верификация возможности изменения внутренней структуры полупроводниковых материалов лазерным излучением с длиной волны из спектральной области края собственного поглощения была реализована путем воздействия на образцы полупроводникового селенида цинка лазерными импульсами длительностью 25 нс и длиной волны в диапазоне 475–490 нм, которая соответствует краю собственного поглощения ZnSe. В качестве источника света с длиной волны из спектрального диапазона края собственного поглощения селенида цинка использовался перестраиваемый лазер LOTIS, генерирующий импульсы с максимальной энергией ~1 мДж и длительностью 25 нс. Лазерные импульсы фокусировались внутрь образца линзой с фокусным расстоянием 50 мм с заглублением примерно 1,5–2 мм. Характер структурных изменений определяется величиной энергии импульса. В условиях воздействия на образец лазерных импульсов с энергией порядка $2 \cdot 10^{-6}$ Дж внутри материала формируется локальная область с измененной структурой и поперечным размером, соответствующим диаметру сфокусированного лазерного излучения. При увеличении энергии импульса выше 10^{-5} Дж возникает изменение структуры материала, которое имеет линейный характер и ориентировано вдоль направления распространения лазерного пучка в материале. Характер структурных изменений – это микротрещины, общая длина линейного изменения структуры около 200 мкм. Линейное изменение структуры, состоящее из микротрещин, подтверждает результаты численного моделирования о распространении нагрева из фокуса навстречу лазерному пучку. Изменения структуры материала, индуцированные точечным и протяженным нагревом, представлены на рис. 4.

Таким образом, эксперимент подтверждает результаты численного моделирования о возможности реализации двух видов нагрева материала: точечного и линейного.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты численного моделирования и эксперимента наглядно демонстрируют возможность

between the heated area and the surrounding material, ν is Poisson's ratio.

The estimated value of thermomechanical stresses in the heating zone reaches 2–3 GPa, which significantly exceeds the elastic limit of semiconductor materials of 40–100 MPa. Therefore, a linear microcrack track should form inside the material, directed from the focusing region of the laser pulse to the material surface.

It should be noted that an increase in both the pulse energy and the pulse duration with constant power does not lead to an increase in the temperature in the focal region. This is due to the fact that heating the areas of the material in front of the focus leads to a significant increase in the absorption coefficient in these areas and blocking the passage of laser radiation to the focus area. Therefore, from the moment of time when the area of the material in front of the focus begins to warm, the temperature at the focus no longer increases and remains constant for the remaining time of the pulse duration.

EXPERIMENT

Experimental verification of the possibility of changing the internal structure of semiconductor materials by laser radiation with a wavelength from the spectral region of the intrinsic absorption edge was realized by exposing the samples of semiconductor zinc selenide to laser pulses with a duration of 25 ns and a wavelength in the range of 475–490 nm, which corresponds to the intrinsic absorption edge of ZnSe. A tunable LOTIS laser generating pulses with a maximum energy of ~1 mJ and a duration of 25 ns was used as a light source with a wavelength from the spectral range of the intrinsic absorption edge of zinc selenide. Laser pulses were focused into the sample by a lens with a focal length of 50 mm and a depth of approximately 1.5–2 mm. The nature of structural changes is determined by the magnitude of the pulse energy. When the sample is exposed to laser pulses with an energy of the order of $2 \cdot 10^{-6}$ J, a local region with a modified structure and a transverse size corresponding to the diameter of the focused

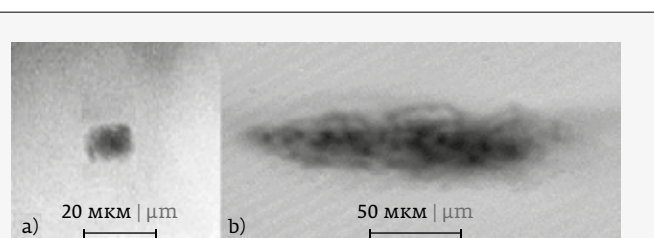


Рис. 4. Точечный (a) и линейный нагрев (b)
Fig. 4. Spot (a) and linear heating (b)



локального нагрева и изменения структуры прозрачных полупроводниковых материалов сфокусированным внутри материала лазерным импульсом с длиной волны из спектральной области края собственного поглощения материала. Изменение структуры происходит в результате локального нагрева, обусловленного эффектом теплового увеличения коэффициента поглощения. Получено экспериментальное подтверждение возможности реализации точечного и линейного изменения структуры материала для монокристаллического полупроводникового селенида цинка. Однако механизм теплового увеличения поглощения, обусловленный сдвигом края собственного поглощения, должен работать для любого материала, обладающего запрещенной зоной. Это кристаллические диэлектрики, поликристаллические и аморфные полупроводники, различные стекла, например халькогенидные.

Выбор энергетических и временных параметров лазерного импульса, а также условий фокусировки позволяет реализовать два вида изменения структуры материала: точечное или протяженное, линейное. Оба вида изменения структуры могут быть использованы для решения широкого спектра практических задач. Точечное изменение структуры может быть применено для оптической записи информации, а также формирования различных фотонных или других микроструктур сложной топологии внутри прозрачных материалов с запрещенной зоной, например решеток Брегга или световодов. Линейная модификация может быть применена для разделения полупроводниковых вафель на чипы методом stealth dicing.

REFERENCES

1. **Ams M., Marshall G. D., Dekker P., Dubov M., Mezentsev V. K., Bennion I., Withford M. J.** Investigation of ultrafast laser–photonics material interactions: challenges for directly written glass photonics. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 2008;14(5): 1370–1381.
2. **Gamaly E., Luther-Davies B., Rode A.** *3D Laser Microfabrication: Principles and Applications.* – Wiley, 2006. Chap. 2.
3. **Grigorev A. M.** Laser processing of transparent semiconductor materials. *Procedia CIRP.* 2018;74: 775–779.
4. **Urbach F.** The long-wavelength edge of photographic sensitivity and electronic absorption of solids. *Phys. Rev.* 1953;92:1324–1326.
5. **Grigorev A., Nikolaev R., Velchko O.** Numerical modelling of action on transparent semiconductors of short and ultrashort laser pulses with wavelength at the material absorption edge. *11th CIRP Conference on Photonic Technologies [LANE 2020].*

АВТОР

Григорьев Александр Михайлович, grigoriev@ltc.ru, руководитель лазерно-технологической лаборатории, Центр лазерных технологий, Санкт Петербург, Россия. Область научных интересов: лазерные и оптические технологии, оптика полупроводников.
ORCID: 0000-0002-8545-7848

laser radiation is formed inside the material. With an increase in the pulse energy above 10^{-5} J, a change in the structure of the material is formed, which is linear and is oriented along the direction of propagation of the laser beam in the material. The nature of the structural changes is microcracks, the total length of the linear change in the structure is about 200 microns. The linear change in the structure, consisting of microcracks, confirms the results of numerical simulations on the propagation of heating from the focus towards the laser beam. Changes in the structure of the material induced by spot and extensional heating are shown in Fig. 4.

Thus, the experiment confirms the results of numerical simulation on the possibility of realizing two types of material heating: spot and linear.

CONCLUSION

The results of numerical simulation and experiment clearly demonstrate the possibility of local heating and changes in the structure of transparent semiconductor materials by a laser pulse focused inside the material with a wavelength from the spectral region of the material's intrinsic absorption edge. The change in structure occurs as a result of local heating due to the effect of a thermal increase in the absorption coefficient. An experimental confirmation of the possibility of realizing a spot and linear change in the structure of the material for single-crystal semiconducting zinc selenide has been obtained. However, the mechanism of the thermal increase in absorption due to the shift of the intrinsic absorption edge should work for any material with a band gap. These are crystalline dielectrics, polycrystalline and amorphous semiconductors, various glasses, for example, chalcogenide ones.

The choice of the energy and time parameters of the laser pulse, as well as the focusing conditions, makes it possible to implement two types of changes in the material structure: spot or extensional, linear. Both types of structural changes can be used to solve a wide range of practical tasks. A spot change in the structure can be used for optical recording of information, as well as for the formation of various photonic or other microstructures of complex topology inside transparent materials with a forbidden gap, for example, Bragg gratings or optical fibers. Linear modification can be applied to separate semiconductor wafers into chips by stealth dicing.

AUTHOR

Grigoriev Alexander Mikhailovich, grigoriev@ltc.ru, Head of the Laser Technology Laboratory, Laser technologies center, St. Petersburg, Russia. Research interests: laser and optical technologies, semiconductor optics.
ORCID: 0000-0002-8545-7848