

DOI: 10.3901/JME.2023.05.317

GaAs 材料解理加工分子动力学分析及工艺实验^{*}

姜 晨 高 睿 郑泽希
(上海理工大学机械工程学院 上海 200093)

摘要: 针对 GaAs 基半导体激光芯片谐振腔面的超精密解理制造技术需求, 开展 GaAs 材料解理加工分子动力学仿真及加工工艺实验研究。首先建立 GaAs 材料划片过程的分子动力学模型, 研究[100]和[110]晶向的表面微观形貌及亚表面损伤深度, 分析材料各向异性对划片形貌的影响机制; 然后开展解理工艺实验对 MD 模型进行了验证, 并分析解理面形貌的变化情况。仿真结果表明: 相比于[100]晶向, [110]晶向上最大损伤宽度、划片宽度和亚表面损伤深度平均值分别降低 5.23 %、3.98 % 和 2.61 %, 沿该晶向所得划片质量更优, 此外最大损伤宽度、划片宽度和亚表面损伤深度均随划片深度增加而增加, 而划片速度对 GaAs 表面形貌及亚表面损伤影响较小; 通过工艺实验验证了 MD 仿真结果, 并确认[110]为 GaAs 最佳解理加工晶向。

关键词: 半导体激光器; 谐振腔; 解理; 各向异性; 分子动力学

中图分类号: TN248

Molecular Dynamics Simulation and Experimental Investigation of Mechanical Cleavage of GaAs

JIANG Chen GAO Rui ZHENG Zexi

(School of Mechanical Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093)

Abstract: To meet the demand for ultra-precision manufacturing of the cleavage cavity surface of GaAs based semiconductor lasers, the molecular dynamics simulation and experimental investigation of mechanical cleavage of GaAs are carried out. First, molecular dynamics simulations of scratching on GaAs are conducted to investigate the influence of crystal anisotropy on the surface and subsurface deformation mechanism. Then, a series of verification experiments are carried out. The cleavage plane morphologies are also analyzed. Compared with the [100] direction, the maximum damage width, scratching width and subsurface depth of [110] direction is decreased 5.23 %, 3.98 %, 2.61 % respectively. as the scratching depth increased. A better scratching quality of the GaAs surface can be obtained in the scratches along the [110] direction. In addition, the maximum damage width, scratching width and subsurface depth is increased as the scratching depth increased. The surface and subsurface morphology of GaAs is not significantly affected by scratching speed. The experimental results are in good agreement with the simulation results. For GaAs, the [110] direction is the best cleavage direction.

Key words: semiconductor laser; cavity mirror; cleavage; anisotropy; molecular dynamics

0 前言

随着半导体、光电技术的飞速发展, 半导体激光器因其具有高效、体积小、成本低且可靠性高等一系列优势, 被广泛应用于数据通信、激光医学、激光制造、激光制导等各类军、民用领域^[1-3]。谐振

腔面作为半导体激光器的关键光源组件, 其腔面质量和尺寸直接决定了半导体激光器的功率极限及性能可靠性^[4]。随着激光器输出功率的不断增大, 单管激光芯片谐振腔面的发光面积已经极大地限制了现有输出功率的进一步提升。以包含多个谐振腔的巴条作为芯片基片, 实现若干个单管芯片并联可有效解决这一问题^[3], 而这对高功率激光芯片的巴条制造提出了极高的技术要求, 目前国内尚无成熟的相关制造装备与技术。

^{*} 国家自然科学基金资助项目(51475310)。20220330 收到初稿, 20220829 收到修改稿

砷化镓(Gallium Arsenide, GaAs)材料因其电子迁移率高且为直接带隙^[5],是巴条的理想衬底材料。由于机械解理(简称解理)具有高效性和良好的普适性,逐渐成为激光器谐振腔面制备的重要方法之一,它尤其适合半导体激光芯片巴条的工业化制造,但是目前对半导体解理加工的关键技术研究还相对比较缺乏。国际上, WASMER 等^[6]发现划片载荷大小及刀具的几何形状对裂片后解理面形貌具有联系,同时施加裂片载荷的晶向也会影响解理面的形貌。PARLINSKA 等^[7-8]利用不同几何形状的头刀开展工艺实验,发现滑移和位错是 GaAs 划片过程中的两种主要形变方式,此外划片过程中所生成的中位裂纹则是形成解理面的初始驱动裂纹。国内对于 GaAs 为代表的半导体材料解理加工技术的研究还几乎处于空白,急需开展相关制造装备、加工工艺等关键技术的研究。

针对 GaAs 材料性能在微纳米量级上具有各向异性,传统理论模型难以揭示解释纳米加工机理,而分子动力学(Molecular dynamics, MD)方法已被证实适用于研究各向异性材料的纳米加工机理^[9]。XU 等^[10]基于 MD 模拟了 GaAs 材料的划切过程,发现亚表面残余应力在不同晶向上呈现出明显的各向异性,是导致材料除去形式不同的主要原因。进一步采用分子动力学探究 GaAs 材料划切过程中发现,提高材料温度有助于增加材料去除率^[11],材料亚表面位错类型及分布密度与划切晶向有关^[12]。但目前将分子动力学方法应用于解理加工的研究鲜有报道,同时 GaAs 材料各向异性对超精密解理加工的影响机制尚不完全清楚,一定程度上限制了其在激光器的适用范围。

为了进一步掌握 GaAs 基激光器谐振腔面解理加工机理,提升解理加工质量,推动超精密解理加工技术的发展。本文首先建立了 GaAs 材料划片过程的分子动力学模型,分析了材料各向异性对划片过程的作用机制,随后为验证仿真结果开展工艺实验,探究不同工艺参数对解理面质量的影响。

1 解理加工原理

解理是当材料受到定向机械应力的作用时,沿平行的一个或几个晶面裂开,这些通过裂纹扩展自然形成的晶面称为解理面。解理加工通常包括划片和裂片两道工序^[13],如图 1 所示,首先通过金刚石

刀在巴条上表面进行定切深划切,从而在亚表面获得初始解理裂纹,随后翻转巴条,使用陶瓷刀对巴条背面进行裂片,通过初始解理裂纹的扩展、断裂获得高质量解理面,最终作为半导体激光器的谐振腔面。

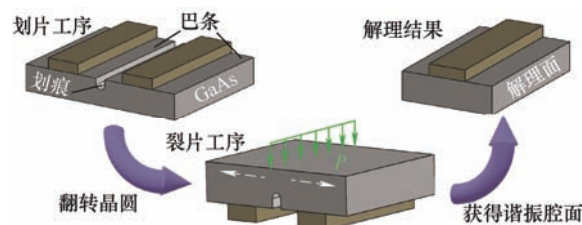


图1 解理工艺流程示意图

2 分子动力学建模

GaAs 材料划片过程分子动力学仿真模型如图 2 所示,工件由牛顿层、恒温层、边界层组成。牛顿层的原子运动可由牛顿方程来描述;恒温层是为了将划片过程中产生的热量传导出,初始温度设为 300 K;边界原子的位置始终保持不变,防止工件产生刚体位移。工价模型尺寸为 $180a \times 80a \times 70a$,其中晶格常数 $a=0.565$ nm,工件沿 Y 轴为周期边界条件,刀头材料为金刚石,其晶格常数 $b=0.357$ nm,几何形状为圆锥,尖端夹角和下底面半径为别为 45° 和 $10b$,划片方向沿 X 轴。

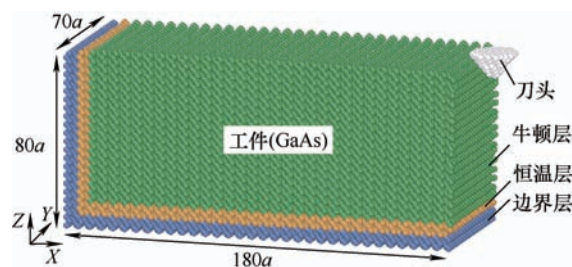


图2 分子动力学模型

工件 Ga-As 原子之间的相互作用采用 Bond-Order 势函数,刀头 C-C 原子间以及工件原子与刀具原子之间的相互作用分别采用 Tersoff 势函数和 Ziegler-Biersack-Littmark (ZBL)势函数描述,上述势函数已成功应用在 GaAs 材料纳米划片仿真中^[11-12]。其他分子动力学模拟计算参数如表 1 所示。

Bond-Order 势函数为

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=i_1}^{iN} \phi_{ij}(r_{ij}) - \sum_{i=1}^N \sum_{j=i_1}^{iN} \beta_{\sigma,ij}(r_{ij}) \cdot \Theta_{\pi,ij} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=i_1}^{iN} \beta_{\pi,ij}(r_{ij}) \cdot \Theta_{\pi,ij} \quad (1)$$

式中, $\Phi_{ij}(r_{ij})$ 为排斥项势能; $\beta_{\sigma,ij}(r_{ij})$ 和 $\beta_{\pi,ij}(r_{ij})$ 为 sigma 和 π 化学键的积分; $\Theta_{\sigma,ij}$ 和 $\Theta_{\pi,ij}$ 为 sigma 和 π 的键序。

Tersoff 势函数为^[14]

$$E = f_c(r_{ij})[f_r(r_{ij}) + b_{ij}f_a(r_{ij})] \quad (2)$$

式中, $f_c(r_{ij})$ 为截断函数; $f_r(r_{ij})$ 为排斥项势能; b_{ij} 为化学键强度; $f_a(r_{ij})$ 为吸引项势能。

ZBL 势函数为

$$\begin{cases} E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} \phi(r_{ij}/a) + S(r_{ij}) \\ a = \frac{0.46850}{Z_i^{0.23} + Z_j^{0.23}} \end{cases} \quad (3)$$

式中, e 为电子电荷; ϵ_0 为真空介电常数; Z_i 和 Z_j 分别为两个原子的核电荷; $\phi(r_{ij}/a)$ 为屏蔽方程; a 为屏蔽距离。

表 1 分子动力学模拟计算参数

模拟参数	数值
划片深度/nm	1.6、2.7、3.8
划片速度/($^\circ/\text{ps}$)	2、3、4
划片长度/nm	84.75
划片步长时间/(fs)	1
划片晶向	[100]、[110]

3 仿真结果

3.1 最大损伤宽度

划片的损伤宽度是直接影响激光器巴条成品率的关键因素。当划片晶向为[100]和[110]晶向时 GaAs 材料的划片形貌如图 3 所示。划片过程中, 受到刀头与工件之间的挤压, 原子间共价键断裂, 晶胞结构被破坏, 形成大量非晶原子(Amorphous atoms), 非晶原子可被视为材料表面损伤^[15], 而最大损伤宽度即为工件表面非晶原子层宽度, 为图 3 中红线所示。从图 3a 和图 3b 可以看出, 当划片参数相同时, [100]晶向上的最大损伤宽度大于[110]晶向, 同时非划片区域的原子排列仍为原有晶胞结构, 相反在[100]晶向上, 非划片区域的原子受到划片过程中应力场的影响, 部分晶胞结构同样发生改变。从图 3c 则可观察到随着划片深度的增加, 最大损伤宽度明显增加。

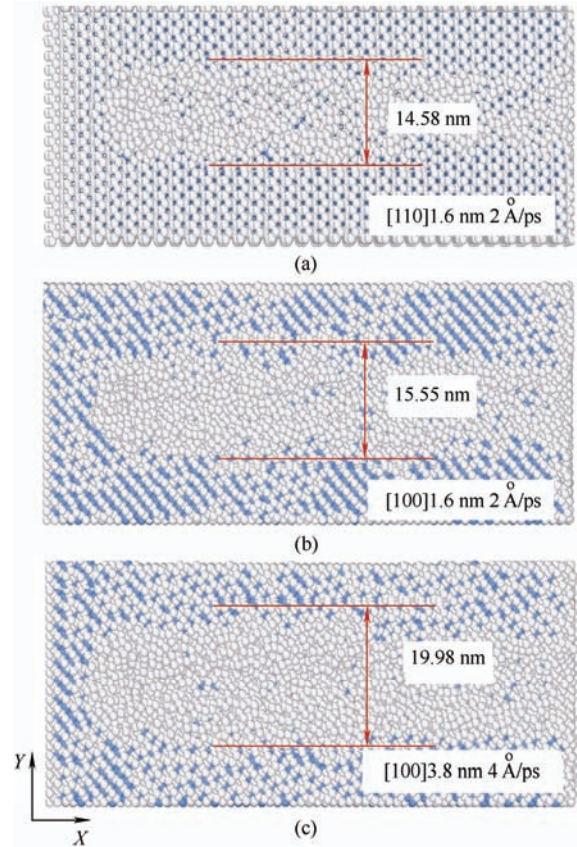


图 3 两个晶向上划片形貌

综合不同划片参数对 GaAs 材料最大损伤宽度的影响如图 4 所示。可看出随着划片深度的增加, 最大损伤宽度会随之增加, 在相同划片深度条件下, 改变划片速度, 最大损伤宽度的变化趋势没有明显的规律。相比于[100]晶向, [110]晶向在划片深度分别为 1.6 nm、2.7 nm 和 3.8 nm 时, 最大损伤宽度平均值分别降低了 5.57 %、4.51 % 和 5.62 %, 三者的均值为 5.23 %。

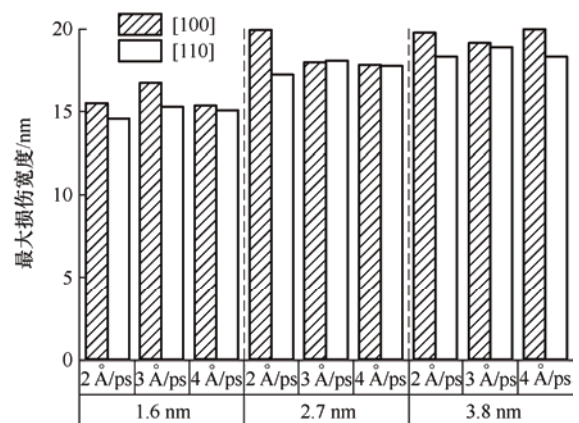


图 4 基于 MD 的最大损伤宽度

3.2 划片宽度

同时由于划片街区宽度逐渐减小, 划片宽度也成为评价划片质量的重要标准之一。[100]和[110]晶向上, 变划片参数与划片宽度的变化情况如图 5

所示。随着划片深度的增加,划片宽度也随之增加,这是由于刀头与工件接触面积变大,同时[110]晶向上划片宽度略小于[100]晶向,基于之前研究结果^[13]可知,相比于[100]晶向,[110]晶向上弹性模量较大,泊松比较小,材料抵抗形变的能力更强,不易产生形变^[16],因此划片宽度较小。与“3.1 最大损伤宽度”中的计算方法相同,相比于[100]晶向,[110]晶向划片宽度的平均值降低了约3.98%。

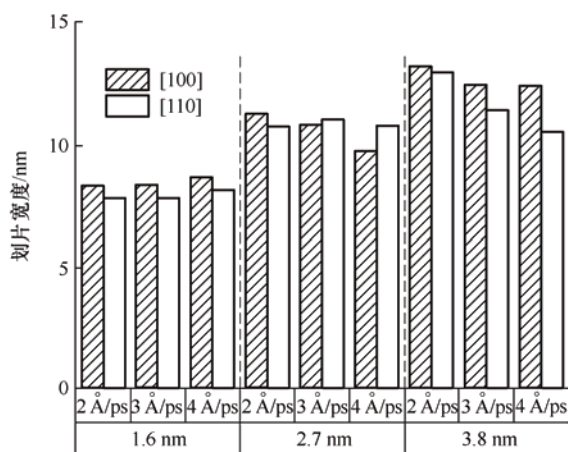


图5 基于MD的划片宽度

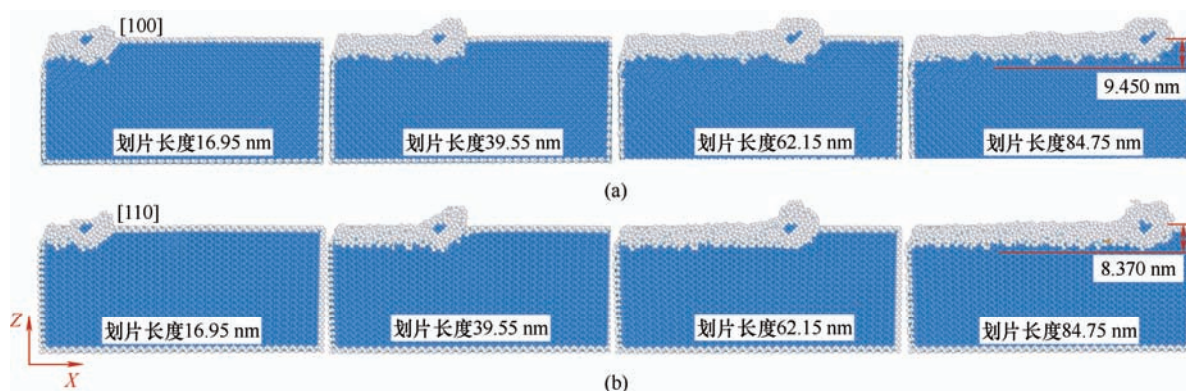


图6 亚表面损伤形貌(划片深度为3.8 nm,划片速度为2 Å/ps)

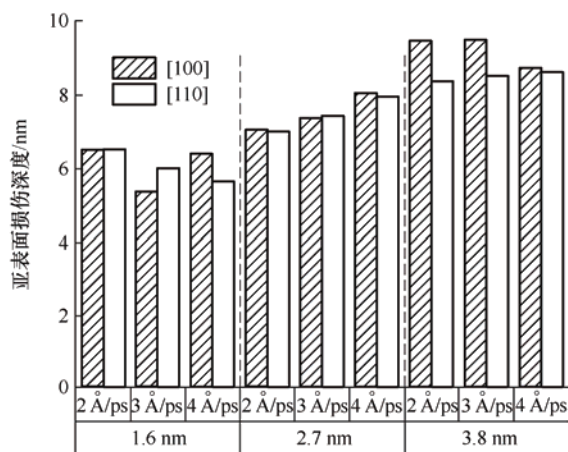


图7 基于MD的亚表面损伤深度

3.3 亚表面损伤

与上述表面最大损伤对于损伤原子的定义相同,即为非晶化原子,划片过程中材料亚表面非晶原子层可被视为亚表面损伤层。不同工艺参数条件下,[100]和[110]晶向亚表面损伤形貌变化情况如图6所示,图6中从左至右划片长度依次为16.95 nm、39.55 nm、62.15 nm、84.75 nm。刀头刚切入工件时损伤程度较轻,完全接触工件后损伤程度趋于稳定。结合图7可以看出,当划片深度较小时,[100]晶向上亚表面深度略大于[110]晶向,但随着划片深度的增加,相比于[100]晶向,[110]晶向亚表面损伤深度明显降低,其平均值减小约2.61%,该仿真结果与XU等^[11]所得结果吻合。此外,增加划片深度会增加亚表面损伤深度,而划片速度对其影响并不明显。

综合MD仿真分析结果,可以得出,[100]晶向上工件表面最大损伤宽度和划片宽度均大于[110]晶向,此外[100]更易于产生亚表面裂纹,沿该晶向划片不易于获得高质量的解理面。

4 实验装置

为验证MD仿真结果,进而开展解理实验。如图8所示,实验中使用课题组与上海微高精密机械工程有限公司联合研制的解理划片机和裂片机,工件是抛光面为{100}晶面簇的GaAs材料,使用前放置在无水乙醇中超声清洗10 min并烘干待用。划片过程中使用点划片的优化工艺方法,即为划痕区域仅存在工件一端,长度约为0.6 mm^[17]。工件粘贴在蓝膜上,同时蓝膜吸附在划片机XOY平台的真空吸盘上,划片刀为90°锥形金刚石刀头,刀具与XOY面的工件呈60°倾角,旋转真空吸盘可改变划片晶

向, 刀头夹具上设有调节旋钮以调节划片深度, 由于划片深度与划片载荷呈正相关^[18], 本文实验部分用划片载荷来描述划片深度, 即为划片载荷越大划片深度越大; 其次在裂片过程中, 将上述划片工件翻转 180° 固定在裂片机的 XOY 平面上, 裂片选用的刀具为 60° 倾角的陶瓷刀, 其顶点的曲率半径为 1.5 mm, 长度为 80 mm, 刀头在 Z 方向上到达预定裂片载荷后立即抬起, 陶瓷刀夹具内设有力传感器用于测量 Z 方向上的裂片载荷。此外划片及裂片机中所有运动轴的精度均为 $\pm 1 \mu\text{m}$, 旋转轴的精度均为 $\pm 0.02^\circ$, 所有实验均在室温条件下进行。

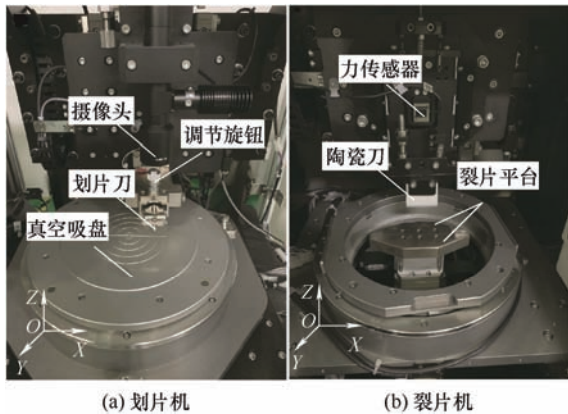


图 8 解理实验装置

实验结束后同样将工件置于无水乙醇中超声清洗 10 min, 利用基恩士 VHX-5000 系列超景深显微镜测量工件表面微观数据以用来后续分析。其他具体实验参数如表 2 所示。

表 2 划片和裂片实验参数

划片实验	参数	数值
	载荷/g	15~25
	速度/(mm/s)	5~60
	晶向	[100]、[110]
裂片实验	参数	数值
	载荷/g	365
	速度/(mm/s)	2.5

5 实验结果

5.1 划片形貌

(100)晶面沿[100]和[110]晶向的划片形貌分别如图 9a 和 9b 所示。相同参数下(载荷为 20 g, 速度为 20 mm/s), [100]晶向的划片产生了大量沿[110]晶向的径向裂纹但并未出现崩边现象; 而在[110]晶向上主要损伤形式为崩边现象, 这是划片过程中所产生的径向裂纹和亚表面横向裂纹扩展

相互作用的结果。

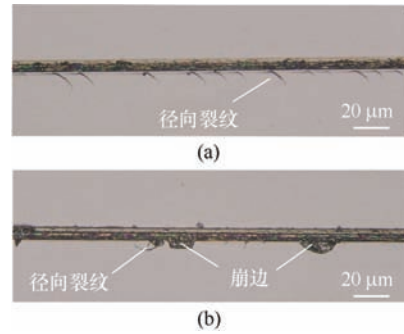


图 9 划片形貌

5.2 最大损伤宽度

如图 10 所示, 在划片载荷为 15~25 g 时, [110]晶向的最大损伤宽度平均值(即相同划片载荷下, 不同划片速度的平均值, 下文所述平均值均为此方法计算得出)分别为 4.61 μm 、5.54 μm 、6.37 μm , [100]晶向的数值分别为 5.60 μm 、5.96 μm 、8.37 μm , 二者的最大损伤宽度平均值均随着划片载荷的增加而增加。此外, 相同载荷下, 不同的划片速度对最大损伤宽度的影响没有明显规律。相比于[110]晶向, [100]晶向在划片载荷 15~25 g 时, 最大损伤宽度平均值分别增加 21.5 %、7.6 %、31.4 %, 由此可知[110]晶向最大损伤宽度较小。

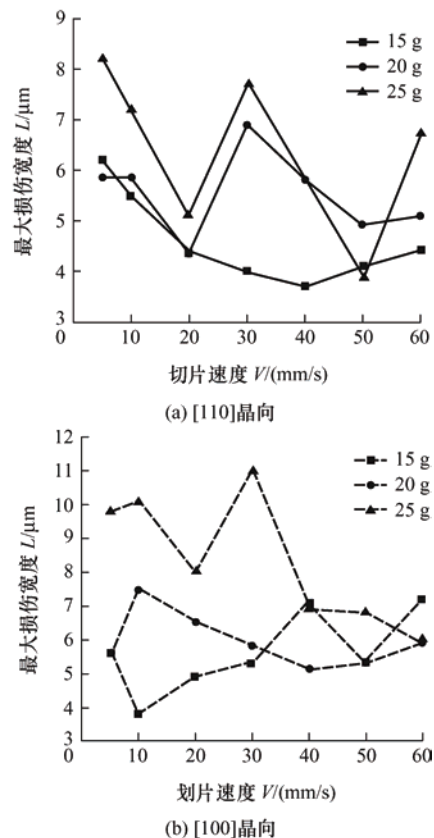


图 10 不同速度下的最大损伤宽度

5.3 划片宽度

如图 11 所示, $[110]$ 和 $[100]$ 晶向在相同划片速度下, 划片载荷从 15 g 增加到 25 g, 两个晶向簇的划片宽度平均值分别从 4.40 μm 增至 4.96 μm 和 4.70 μm 增至 5.27 μm 。其原因为实验中划片载荷与

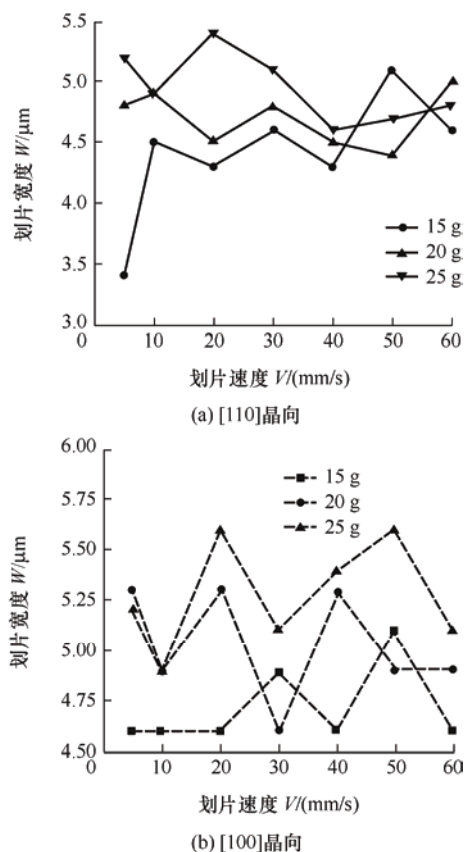


图 11 不同划片速度下的划片宽度

划片深度呈正相关关系, 即增加划片载荷的同时也增加了划片深度, 随着划片深度的增加工件与刀头接触面增大, 从而导致划片宽度增大。在相同划片载荷下, 随着划片速度的增加, 划片宽度数值无明显变化规律。相比于 $[110]$ 晶向, 划片载荷为 15-25 g 时, $[100]$ 晶向所测得划片宽度平均值分别增加了 7.0 %、7.0 %、6.3 %, 由此可知 $[110]$ 晶向划片宽度较小。

综上所述, 通过对比实验可发现, 相比于 $[100]$ 晶向, $[110]$ 晶向最大损伤宽平均值显著降低, 划片宽度平均值略微减小, 划片效果更优, 这与上述 MD 仿真结果吻合。

5.4 解理面形貌

当划片载荷 $P=20$ g 时, 图 12a 为 $[100]$ 晶向划片所得解理面形貌, 即 $\{100\}$ 解理面, 当裂纹尖端穿过位错核心时裂纹尖端会改变扩展方向(图 12c), 由于位错中心处在 As 原子面上, 该位错形式定义为 α 位错^[19]。由于裂纹扩展方向平行于位错核心(图 12f)扩展方向未发生改变, 由于位错中心处在 Ga 原子面上, 该位错形式定义为 β 位错^[19]。同时, 相比于 $\{100\}$ 晶面簇, $\{110\}$ 晶面簇的解理面裂纹并未扩展至解理面底部, 裂纹扩展晶向为 $\langle 112 \rangle$ 晶向(图 12d 所示)这是由于 β 位错运动速度较慢而形成短臂位错。此外, 从图 12b 和 12e 可以看出, 降低划片载荷至 $P=15$ g 时, $\{100\}$ 解理面仍存在少量裂纹, 相反 $[110]$ 解理面则可以获得无损伤的高质量解理面, 因此 $\{110\}$ 晶面簇为 GaAs 材料最佳解理面。

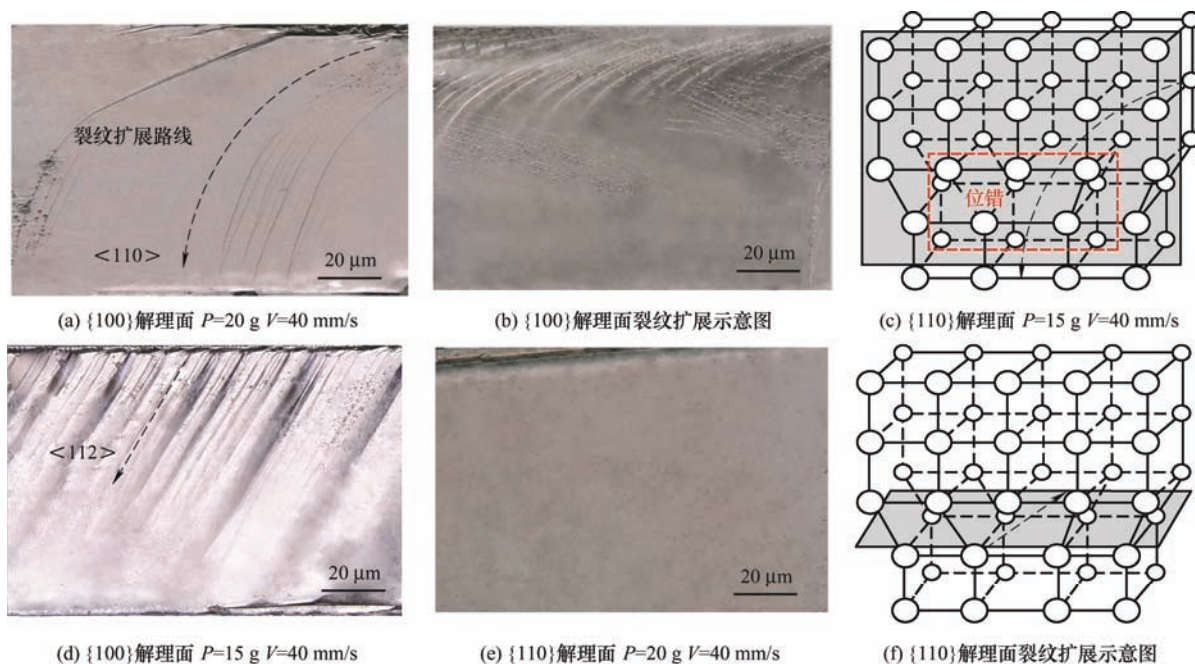


图 12 解理面形貌及裂纹扩展示意图

6 结论

(1) 对比[100]晶向, [110]晶向的 MD 仿真和实验所得最大损伤宽度平均值分别降低 20.17 % 和 5.23 %, 划片宽度平均值则分别降低 6.77 % 和 3.98 %沿该晶向所得划片质量更优。

(2) 仿真和实验结果表明, 随着划片深度增加, GaAs 工件的表面最大损伤宽度和划片宽度也随之增加, 而划片速度对表面形貌影响不大。

(3) 仿真结果表明, 随着增加划片深度, 工件的亚表面损伤程度加剧, 划片速度对其的变化趋势并不敏感, 对比[100]晶向, [110]晶向的亚表面损伤深度平均值减小约 2.61 %, 解理实验结果与仿真结果相吻合, GaAs 材料[110]晶向为其最佳解理加工晶向。

参 考 文 献

- [1] 赵碧瑶, 井红旗, 仲莉, 等. 半导体激光器边缘绝热封装改善慢轴光束质量[J]. 中国激光, 2020, 47(1): 186-196.
- ZHAO Biyao, JING Hongqi, ZHONG Li, et al. Improving slow-axis laser beam quality of semiconductor laser with edge adiabatic package[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(1): 186-196.
- [2] 张继业, 张建伟, 曾玉刚, 等. 高功率垂直外腔面发射半导体激光器增益设计及制备[J]. 物理学报, 2020, 69(5): 054204.
- ZHANG Jiye, ZHANG Jianwei, ZENG Yugang, et al. Design of gain region of high-power vertical external cavity surface emitting semiconductor laser and its fabrication[J]. Acta Physica Sinica, 2020, 69(5): 054204.
- [3] RA Y, RASHID T, LIU H, et al. An electrically pumped surface-emitting semiconductor green laser[J]. Science Advances, 2020, 6(1): 7523.
- [4] GAO R, JIANG C, LANG H, et al. Experimental investigation of influence of scratch features on GaAs cleavage plane during cleavage processing using a scratching capability index[J]. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology, 2021, 8(3): 761-770.
- [5] WU L, YU J, FAN T, et al. Effects of normal load and etching time on current evolution of scratched GaAs surface during selective etching[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2020, 105(C): 104744.
- [6] WASMER K, BALLIF C, GASSILOU R, et al. Cleavage fracture of brittle semiconductors from the nanometer to the centimeter scale[J]. Advanced Engineering Materials, 2005, 7(5): 309-317.
- [7] PARLINSK-WOJTAN M, WASMER K, THARIAN J, et al. Microstructural comparison of material damage GaAs caused by Berkovich and wedge nanoindentation and nanoscratching[J]. Scripta Materialia, 2008, 59: 364-367.
- [8] WASMER K, BALLIF C, POUVREAU C, et al. Dicing of gallium-arsenide high performance laser diodes for industrial applications Part II. Cleavage operation[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 198: 105-113.
- [9] 李俊烨, 董坤, 王兴华, 等. 颗粒微切削表面创成的分子动力学仿真研究[J]. 机械工程学报, 2016, 52(17): 94-104.
- LI Junye, DONG Kun, WANG Xinghua, et al. Molecular dynamics simulation research into generative mechanism of particles micro-cutting surface[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2016, 52(17): 94-104.
- [10] FAN P, GOEL S, LUO X, et al. Molecular dynamics simulation of AFM tip-based hot scratching of nanocrystalline GaAs[J]. Material Science in Semiconductor Processing, 2021, 130: 105832.
- [11] XU X, FAN W, LI B, et al. Influence of GaAs crystal anisotropy on deformation behavior and residual stress distribution of nanoscratching[J]. Applied Physics A, 2021, 127: 690.
- [12] CHEN C, LAI M, FANG F. Subsurface deformation mechanism in nano-cutting of gallium arsenide using molecular dynamics simulation[J]. Nanoscale Research Letter, 2021, 16: 117.
- [13] GAO R, JIANG C, DONG K, et al. Anisotropy mechanical behavior of crystals based on gallium arsenide cleavage processing[J]. Ceramics International, 2021, 47(15): 22138-22146.
- [14] TIAN Z, CHEN X, XU X. Molecular dynamics simulation of the material removal in the scratching of 4H-SiC and 6H-SiC substrates[J]. International Journal of Extreme Manufacturing, 2020, 2: 045104.
- [15] LIU B, XU Z, CHEN C, et al. Numerical and experimental investigation on ductile deformation and subsurface defects of monocrystalline silicon during nano-scratching[J]. Applied Surface Science, 2020, 528: 147034.
- [16] GAO R, JIANG C, LANG X, et al. Energy consumption analysis of different scratching methods in GaAs

- mechanical cleavage processing[J]. Semiconductor Science and Technology, 2021, 36(11): 110511.
- [17] ZHOU S, CAI C, ZHOU Y. A theoretical approach to quantify the effect of random cracks on rock deformation in uniaxial compression[J]. Journal of Geophysics and Engineering, 2018, 15(3): 627-637.
- [18] 张飞虎, 李琛, 孟彬彬, 等. 基于变切深纳米刻划的 K9 玻璃表面成形特征及去除机制研究[J]. 机械工程学报, 2016, 52(17): 65-71.
- ZHANG Feihu, LI Chen, MENG Binbin, et al. Investigation of surface deformation characteristic and removal mechanism for K9 Glass Based on Varied cutting-depth nano-scratch[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2016, 52(17): 65-71.
- [19] WANG S, PIROUZ P. Mechanical properties of undoped GaAs. III: Indentation experiments[J]. Acta Materialia, 2007, 55: 5526-5537.

作者简介: 姜晨(通信作者), 男, 1978 年出生, 博士, 教授, 博士研究生导师。主要研究方向为超精密加工及检测技术。
E-mail: jc_bati@163.com