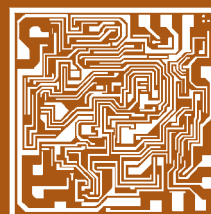


ISSN 0544-1269

Том 53, Номер 4

Июль–Август 2024

# МИКРОЭЛЕКТРОНИКА



НАУКА

— 1727 —

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 53, номер 4, 2024

---

---

## ДИАГНОСТИКА

- Исследование фотоэлектрических параметров неорганических солнечных элементов на основе  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$   
*А. В. Саенко, Г. Е. Билык, В. А. Смирнов* 285
- 

## КВАНТОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

- Квантовый вентиль CNOT на пространственных фотонных кубитах с резонансным электрооптическим контролем  
*А. В. Цуканов, И. Ю. Катеев* 297
- 

## МЕМРИСТОРЫ

- Эволюция вольт-амперной характеристики биполярного мемристора  
*А. В. Фадеев, К. В. Руденко* 311
- 

## МОДЕЛИРОВАНИЕ

- Аппроксимация спектра поглощения фосфида индия в контексте моделирования процесса очувствления  
*Ф. В. Макаренко, В. К. Зольников, А. И. Заревич,  
Н. Ю. Заленская, А. В. Полуэктов* 318
- 

## ТЕХНОЛОГИИ

- Методика изготовления фоточувствительных элементов на основе PtSi  
*Э. А. Керимов* 331
- Микроструктура островковых пленок Al на Si(111) при магнетронном напылении: влияние температуры подложки  
*А. А. Ломов, Д. М. Захаров, М. А. Тарасов, А. М. Чекушкин,  
А. А. Татаринцев, А. Л. Васильев* 335
- Плазмохимическое и реактивно-ионное травление арсенида галлия в среде дифтордихлорметана с гелием  
*Д. Б. Мурин, И. А. Чесноков, И. А. Гоголев, А. Л. Анохин, А. Е. Молоскин* 346
- 
-

---

---

# CONTENTS

---

---

Volume 53, Issue 4, 2024

---

---

## DIAGNOSTICS

- Investigation of the Photoelectric Parameters of Inorganic Solar Cells Based on Cu<sub>2</sub>O and CuO  
*A. V. Saenko, G. E. Bilyk, V. A. Smirnov* 285
- 

## QUANTUM TECHNOLOGIES

- Quantum CNOT Gate on Spatial Photon Qubits with Resonant Electro-Optical Control  
*A. V. Tsukanov, I. Yu. Kateev* 297
- 

## MEMRISTORS

- Evolution of the Current-Voltage Characteristic of a Bipolar Memristor  
*A. V. Fadeev, K. V. Rudenko* 311
- 

## MODELING

- Approximation of the Absorption Spectrum of Indium Phosphide  
in the Context of Sensitization Process Modeling  
*F. V. Makarenko, V. K. Zolnikov, A. I. Zarevich, N. Yu. Zalenskaya, A. V. Poluektov* 318
- 

## TECHNOLOGIES

- Fabrication Method for Photodetector Elements Based on PtSi  
*E. A. Kerimov* 331
- Microstructure of Island Films of Al on Si(111) in Magnetron Sputtering: Effect of Substrate Temperature  
*A. A. Lomov, D. M. Zakharov, M. A. Tarasov, A. M. Chekushkin, A. A. Tatarintsev, A. L. Vasiliev* 335
- Plasma-Chemical and Reactive Ion Etching of Gallium Arsenide  
in a Difluorodichloromethane with Helium Environment  
*D. B. Murin, I. A. Chesnokov, I. A. Gogulev, A. L. Anokhin, A. E. Moloskin* 346
- 
-

УДК 621.383.51

# ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ $\text{Cu}_2\text{O}$ И $\text{CuO}$

© 2024 г. А. В. Саенко\*, Г. Е. Билык, В. А. Смирнов

*Южный федеральный университет, Таганрог, Россия**\*E-mail: avsaenko@sfnu.ru*

Поступила в редакцию 07.03.2024 г.

После доработки 25.04.2024 г.

Принята к публикации 25.04.2024 г.

Проведено теоретическое исследование фотоэлектрических параметров неорганических солнечных элементов на основе гетеропереходов  $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{ZnO}/\text{CuO}$  для повышения эффективности преобразования энергии. Исследовано влияние толщины, концентрации носителей заряда и ширины запрещенной зоны пленок  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$ , а также  $\text{ZnO}$  на фотоэлектрические параметры солнечных элементов. Результаты моделирования показали, что на эффективность солнечных элементов существенно влияют контактная разность потенциалов, диффузионная длина неосновных носителей заряда, величина генерируемого фототока и скорость рекомбинации. Получена максимальная эффективность солнечного элемента на основе  $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ , равная 10.63%, которая достигается при ширине запрещенной зоны, толщине и концентрации носителей заряда в  $\text{Cu}_2\text{O}$ , равных 1.9 эВ, 5 мкм и  $10^{15} \text{ см}^{-3}$  и ширине запрещенной зоны, толщине и концентрации носителей заряда в  $\text{ZnO}$ , равных 3,4 эВ, 20 нм и  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ , а также величине смещения краев зон проводимости 0.8 эВ. Для солнечного элемента на основе  $\text{ZnO}/\text{CuO}$  получена максимальная эффективность, равная 18.27%, при ширине запрещенной зоны, толщине и концентрации носителей заряда в  $\text{CuO}$ , равных 1.4 эВ, 3 мкм и  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ , а также величине смещения краев зон проводимости 0.03 эВ. Полученные результаты моделирования солнечных элементов могут быть использованы при разработке и изготовлении недорогих и эффективных фотоэлектрических структур.

*Ключевые слова:* солнечный элемент, численное моделирование, оксидные полупроводники, толщина пленок, концентрация носителей заряда, ширина запрещенной зоны, эффективность

DOI: 10.31857/S0544126924040011

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время активно ведутся поиски недорогих полупроводниковых материалов для формирования простых и эффективных фотоэлектрических структур. При этом большое внимание привлекают неорганические полупроводники на основе оксидов металлов, что объясняется их большим разнообразием, а также потенциально перспективными электрофизическими и оптическими свойствами. Оксидные полупроводники широко распространены и безопасны для окружающей среды, а также не требуют сложных технологических процессов, что делает их многообещающими материалами для снижения стоимости изготовления солнечных элементов. В частности, ширина запрещенной зоны оксидов меди ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ) близка к оптимальной (1.0–2.0 эВ) для использования их в фотоэлектрических структурах в качестве поглотителей солнечного излучения, тогда как

$\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  могут использоваться в качестве широкозонного окна (> 3 эВ) для формирования р-п-гетеропереходов, что открывает большие возможности в создании различных структур недорогих неорганических солнечных элементов [1–6].

В настоящее время широко исследуются пленки  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$  для использования как в неорганических оксидных, так и в органических перовскитных солнечных элементах на основе р-п- и р-і-п-гетероструктур для поглощения солнечного излучения и переноса носителей заряда.  $\text{Cu}_2\text{O}$  является полупроводником р-типа проводимости с шириной запрещенной зоны 1.9–2.5 эВ, который имеет высокий коэффициент поглощения ( $10^4$ – $10^5 \text{ см}^{-1}$ ), высокую подвижность носителей заряда (порядка  $100 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ ) и низкое электронное сродство (3.2 эВ), что является перспективным для применения в структурах солнечных элементов [2–7].  $\text{CuO}$  также является полупроводником р-типа

проводимости, который привлекает большое внимание благодаря более оптимальной ширине запрещенной зоны (1.2–1.7 эВ) и высокому коэффициенту поглощения ( $10^4$ – $10^5$  см<sup>-1</sup>) в видимой области спектра. Однако максимальная эффективность неорганических солнечных элементов на основе Cu<sub>2</sub>O пока составляет до 5%, а на основе CuO — менее 1%, что связано с качеством осаждаемых оксидных пленок и металлических контактов, а также наличием дефектов на межфазных границах [1–4]. Низкая эффективность солнечных элементов на основе CuO также связана с небольшой концентрацией основных носителей заряда и их подвижностью (0.1 см<sup>2</sup>/В·с), а также высокой скоростью рекомбинации на поверхностных и объемных дефектах [5–7]. Таким образом, основными проблемами при формировании p-n-гетеропереходов являются несоответствие энергетических зон оксидных полупроводников, что снижает фотонапряжение, а также наличие дефектов на межфазной границе, что увеличивает скорость рекомбинации и снижает эффективность преобразования энергии. В некоторой степени данные проблемы решаются за счет осаждения широкозонного окна (буферного слоя) ZnO, который является полупроводником n-типа проводимости с шириной запрещенной зоны 3.2–3.4 эВ и необходимым положением энергетических зон (электронное сродство ZnO 4.0–4.4 эВ) для формирования p-n-гетероперехода [6, 8].

Численное моделирование, основанное на физических принципах работы солнечных элементов, является одним из важнейших методов теоретического исследования возможных направлений оптимизации структуры и фотоэлектрических параметров. В настоящее время существенно возросло количество работ [9–15], связанных с численным моделированием неорганических солнечных элементов, где рассматриваются основные факторы, влияющие на их эффективность, такие как толщина пленок, выравнивание энергетических зон на межфазных границах, объемные или поверхностные дефекты, влияющие на скорости генерации и рекомбинации. При этом отсутствуют комплексные теоретические исследования, связанные с моделированием взаимосвязанного влияния толщины пленок и концентрации носителей заряда (акцепторов и доноров), а также ширины запрещенной зоны и смещения краев зон проводимости оксидных полупроводников p-n-гетероперехода на фотоэлектрические параметры солнечных элементов.

В данной работе представлены теоретические исследования неорганических солнечных элементов на основе гетеропереходов ZnO/Cu<sub>2</sub>O и ZnO/CuO в программе численного моделирования SCAPS. Проведены исследования влияния толщины, концентрации носителей заряда, ширины запрещенной зоны, а также величины

смещения краев зон проводимости в материалах гетероструктур солнечных элементов на их фотоэлектрические параметры. Целью работы являлось определение оптимальных параметров оксидов металлов для повышения эффективности солнечных элементов, а также сравнение фотоэлектрических параметров данных структур.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И ПАРАМЕТРЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для численного моделирования фотоэлектрических характеристик и параметров гетероструктур солнечных элементов существует широкий выбор программных пакетов, таких как SCAPS, PC1D, AFORS-HET, AMPS и другие [15–20]. Программа SCAPS (Solar Cell Analysis Program Simulator) является наиболее мощной и удобной системой одномерного численного моделирования для описания физических процессов, протекающих в структурах солнечных элементов. Данная программа широко используется для построения вольтамперных характеристик и определения фотоэлектрических параметров, таких как плотность тока короткого замыкания, напряжение холостого хода, фактор заполнения и эффективность солнечного элемента. Кроме того, SCAPS позволяет учитывать рекомбинацию носителей заряда через локальные уровни (дефекты) в запрещенной зоне полупроводника и на межфазной границе гетеропереходов, а также задавать тип проводимости и уровень легирования за счет наличия определенной концентрации примеси или структурных дефектов (донорных или акцепторных) [11, 16].

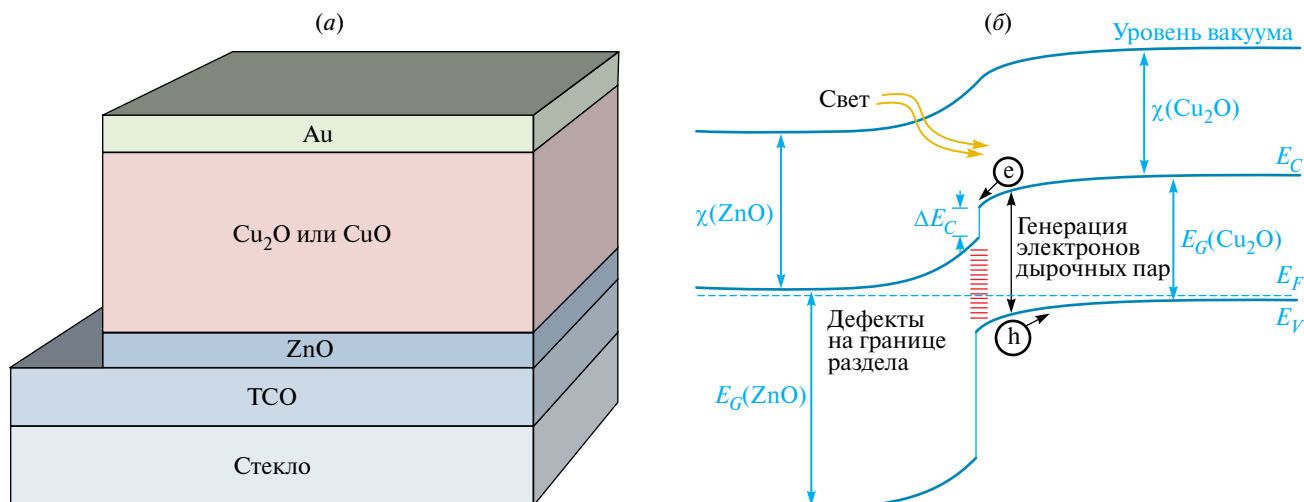
Численное моделирование в SCAPS основано на нестационарной диффузионно-дрейфовой системе уравнений полупроводника, в которую входят уравнения непрерывности для электронов и дырок и уравнение Пуассона [10, 15]:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[ \mu_n \left( -n \frac{\partial \phi}{\partial x} + \frac{kT}{q} \frac{\partial n}{\partial x} \right) \right] + G - R = \frac{\partial n}{\partial t}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[ \mu_p \left( p \frac{\partial \phi}{\partial x} + \frac{kT}{q} \frac{\partial p}{\partial x} \right) \right] + G - R = \frac{\partial p}{\partial t}, \quad (2)$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = -\frac{q}{\epsilon \epsilon_0} (p - n - N_A + N_D), \quad (3)$$

где  $n$ ,  $p$  — концентрация свободных электронов и дырок;  $\mu_n$ ,  $\mu_p$  — подвижности электронов и дырок;  $\phi$  — электрический потенциал;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — температура;  $q$  — элементарный заряд;  $\epsilon$  — относительная диэлектрическая проницаемость;  $\epsilon_0$  — диэлектрическая постоянная;  $G$  — скорость оптической генерации электронно-дырочных пар;  $R$  — скорость рекомбинации электронно-дырочных пар;  $N_D$ ,  $N_A$  — концентрация донорной и акцепторной примеси или структурных дефектов (ловушек).



**Рис. 1.** Схематичное изображение структуры (а) и зонная энергетическая диаграмма (б) неорганического солнечного элемента на основе оксидов меди.

На рис. 1 представлено схематичное изображение структуры и зонная энергетическая диаграмма неорганического солнечного элемента на основе гетеропереходов ZnO/Cu<sub>2</sub>O и ZnO/CuO, которая использовалась при моделировании. В качестве широкозонного окна n-типа применялась пленка ZnO, а в качестве поглощающего (фотоактивного) слоя p-типа — пленка Cu<sub>2</sub>O и CuO, а также в качестве фронтального и тыльного контактов солнечного элемента использовались прозрачный проводящий оксидный слой (TCO) и золото (Au). Основные физические параметры материалов, используемые при моделировании солнечных элементов, представлены в таблице [11–15, 20].

Природа дефектов в оксидных полупроводниках существенно отличается от обычных полупроводников, таких как Si и Ge. Даже без внешнего введения примесей оксидные полупроводники проявляют заметную проводимость n- или p-типа, что определяется низкими энергиями образования внутренних дефектов нестехиометрии — анионными (кислородными) или катионными (металлов) вакансиями [20, 21]. При моделировании

принималось, что основными дефектами в пленке ZnO являются вакансии кислорода, которые также являются донорами, а основными дефектами в пленках Cu<sub>2</sub>O и CuO выступают вакансии меди, которые являются акцепторами.

Для пленок оксидных полупроводников эффективное сечение захвата электронов и дырок дефектом принималось равным 10<sup>-14</sup> см<sup>2</sup>, а тепловая скорость носителей заряда 10<sup>7</sup> см/с. Концентрация дефектов на гетерогранице ZnO/Cu<sub>2</sub>O задавалась равной 10<sup>12</sup> см<sup>-2</sup>, а на ZnO/CuO равной 10<sup>13</sup> см<sup>-2</sup>. Эффективное сечение захвата электронов и дырок дефектом принималось равным 10<sup>-13</sup> см<sup>2</sup> [17–20]. Коэффициент пропускания фронтального электрода составлял 95% при стандартном спектре плотности потока фотонов AM1.5G. Тип дефектов кристаллической решетки (центров рекомбинации) задавался нейтральным, поэтому механизм рекомбинации описывался согласно теории Шокли-Рида-Холла [10, 15]. Работа выхода из фронтального контакта (TCO) составляла 4.2 эВ, а тыльного (Au) — 5.1 эВ. Согласно эквивалентной схеме реального солнечного элемента при моделировании

**Таблица.** Физические параметры материалов солнечного элемента

Параметры	Cu <sub>2</sub> O	CuO	ZnO
Толщина (нм)	100–8000	100–3000	10–250
$\alpha$ (см <sup>-1</sup> )	$5 \cdot 10^4$ ( $10^4$ – $10^5$ )	$5 \cdot 10^4$ ( $10^4$ – $10^5$ )	$10^5$
$E_g$ (эВ)	2.1 (1.9–2.5)	1.5 (1.2–1.7)	3.4 (3.2–3.4)
$\chi$ (эВ)	3.2	4.07	4.2 (4.0–4.4)
$\epsilon$	7.6	18.1	9
$N_A$ (см <sup>-3</sup> )	$10^{16}$ ( $10^{13}$ – $10^{18}$ )	$10^{15}$ ( $10^{13}$ – $10^{18}$ )	–
$N_D$ (см <sup>-3</sup> )	–	–	$10^{19}$ ( $10^{15}$ – $10^{19}$ )
$N_C/N_V$ (см <sup>-3</sup> )	$2.43 \cdot 10^{19}/1.1 \cdot 10^{19}$	$2.2 \cdot 10^{19}/5.5 \cdot 10^{19}$	$2.2 \cdot 10^{18}/1.8 \cdot 10^{19}$
$\mu_n/\mu_p$ (см <sup>2</sup> /В·с)	100/50	100/0.1	60/30

необходимо учитывать значения шунтирующего и последовательного сопротивлений [22]. На основе нашей предыдущей работы [20] при значениях шунтирующего и последовательного сопротивлений 500 и 50 Ом·см<sup>2</sup> соответственно результаты моделирования фотоэлектрических параметров хорошо согласуются с экспериментальными данными, представленными в работах [3, 23–25]. Таким образом, в данном моделировании использовались оптимизированные значения 2500 Ом·см<sup>2</sup> для шунтирующего и 3.3 Ом·см<sup>2</sup> для последовательного сопротивлений [20].

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведено моделирование влияния толщины и концентрации носителей заряда (акцепторов, вакансии меди) в пленке Cu<sub>2</sub>O на фотоэлектрические параметры солнечных элементов при толщине пленки ZnO 50 нм и концентрации носителей заряда (доноров, вакансии кислорода) 10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup> и остальных параметрах, представленных в таблице. На рис. 2 представлены полученные контурные графики зависимостей фотоэлектрических параметров солнечного элемента при изменении толщины и концентрации носителей заряда в пленке Cu<sub>2</sub>O от 0.1 до 8 мкм и от 10<sup>13</sup> до 10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup> соответственно.

На рисунке 2 (а) видно, что при увеличении толщины Cu<sub>2</sub>O происходит возрастание плотности тока короткого замыкания, который в идеальном случае равен плотности фототока ( $J_{ph}$ ), причем наиболее резкое возрастание наблюдается до толщины порядка 2 мкм, при которой плотности тока короткого замыкания становится порядка 10 мА/см<sup>2</sup> (при концентрации носителей заряда от 10<sup>13</sup> до 10<sup>16</sup> см<sup>-3</sup>), а затем возрастание становится менее выраженным и может снижаться, поскольку зависит от коэффициента поглощения солнечного излучения пленки Cu<sub>2</sub>O и диффузионной длиной избыточных носителей заряда. При увеличении толщины пленки Cu<sub>2</sub>O поглощается большее количество фотонов с длиной волны ( $\lambda$ ) в диапазоне поглощения Cu<sub>2</sub>O ( $\lambda < \lambda_G$ ,  $\lambda_G = hc/E_G$ ), что приводит к возрастанию скорости генерации ( $G$ ) согласно закону Бугера-Ламберта [11, 17, 18]:

$$G(\lambda) = T \cdot \alpha(\lambda) \cdot I_0(\lambda) \cdot e^{-\alpha(\lambda) \cdot x}, \quad (4)$$

$$J_{ph} = q \int_{\lambda_0}^{\lambda_G} G(\lambda) d\lambda, \quad (5)$$

где  $T$  — коэффициент пропускания через фронтальную поверхность,  $I_0$  — плотность потока фотонов для солнечного спектра AM1.5G,  $\alpha$  — коэффициент поглощения пленки Cu<sub>2</sub>O,  $x$  — толщина пленки Cu<sub>2</sub>O,  $E_G$  — ширина запрещенной зоны Cu<sub>2</sub>O. Это приводит к возрастанию концентрации избыточных носителей заряда в пленке Cu<sub>2</sub>O, при этом большее количество неосновные носители

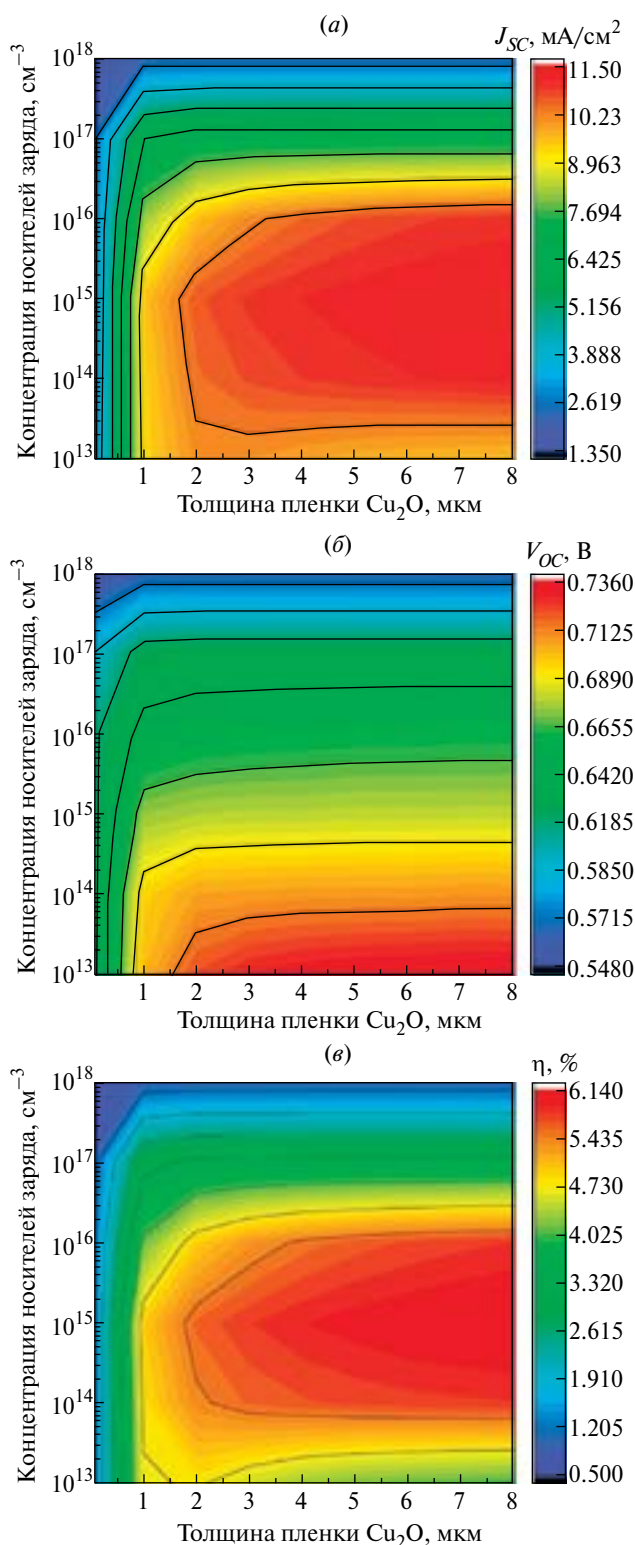


Рис. 2. Зависимость плотности тока короткого замыкания (а), напряжения холостого хода (б) и эффективности (в) солнечного элемента от толщины и концентрации носителей заряда в Cu<sub>2</sub>O.

заряда (электронов) диффундируют к обедненной области на гетерогранице ZnO/Cu<sub>2</sub>O, увеличивая плотность тока короткого замыкания.

При концентрации носителей заряда более  $10^{16}$  см<sup>-3</sup> плотность тока короткого замыкания солнечного элемента снижается и достигает меньших значений (2–7 мА/см<sup>2</sup>), поскольку возрастает скорость рекомбинации, которая определяется диффузионной длиной неосновных носителей заряда в пленке Cu<sub>2</sub>O. Основным механизмом рекомбинации в солнечных элементах является рекомбинация Шокли-Рида-Холла через локальные уровни, создаваемые дефектами кристаллической решетки, которыми в оксидных полупроводниках являются анионные и катионные вакансии. Согласно данному механизму, скорость рекомбинации (R) определяется с помощью следующих выражений [10, 18]:

$$R = \frac{np - n_i^2}{\tau_n \left( n + N_c e^{\frac{-E_c + E_t}{kT}} \right) + \tau_p \left( p + N_v e^{\frac{-E_t + E_v}{kT}} \right)}, \quad (6)$$

$$L_{n,p} = \sqrt{\frac{kT}{q} \mu_{n,p} \frac{1}{\sigma_{n,p} v_{n,p} N_t}}, \quad (7)$$

где  $E_c$ ,  $E_v$  — энергетические уровни дна зоны проводимости и потолка валентной зоны,  $E_t$  — локальный энергетический уровень, создаваемый дефектами,  $\sigma_{n,p}$  — эффективное сечение захвата электронов и дырок дефектом,  $v_{n,p}$  — тепловая скорость носителей заряда,  $N_t$  — концентрация дефектов,  $L_{n,p}$  — диффузионная длина носителей заряда.

Возрастание концентрации носителей заряда в пленке Cu<sub>2</sub>O от  $10^{13}$  до  $10^{18}$  см<sup>-3</sup> практически вне зависимости от толщины сначала приводит к возрастанию плотности тока короткого замыкания до максимальных значений при  $10^{15}$  см<sup>-3</sup>, а затем к снижению. Это объясняется тем, что при увеличении концентрации носителей заряда в пленке Cu<sub>2</sub>O происходит возрастание контактной разницы потенциалов (потенциального барьера для основных носителей заряда) и ширины обедненной области на гетерогранице ZnO/Cu<sub>2</sub>O [13, 14]. Больше количество неосновных носителей заряда (электронов) диффундирует к обедненной области и захватывается электрическим полем, тем самым увеличивая величину плотности тока короткого замыкания. Основным ограничивающим фактором является диффузионная длина неосновных носителей заряда, которая может приводить к их рекомбинации до достижения ими электрического поля [26]. Поэтому увеличение концентрации носителей заряда, которая связана с концентрацией дефектов (вакансий меди) в пленке Cu<sub>2</sub>O, приводит к уменьшению их диффузионной длины (7), возрастанию скорости рекомбинации (6) и уменьшения плотности тока короткого замыкания.

Из рисунка 2 (б) видно, что при увеличении толщины пленки Cu<sub>2</sub>O происходит небольшое возрастание напряжения холостого хода, которое обусловлено преимущественно возрастанием скорости генерации (4) и, соответственно, увеличением плотности фототока ( $J_{ph}$ ), который в идеальных условиях равен току короткого замыкания [14, 15, 20]:

$$V_{oc} = \frac{AkT}{q} \ln \left( \frac{J_{ph}}{J_0} + 1 \right), \quad (8)$$

где  $J_0$  — обратная плотность тока насыщения,  $A$  — коэффициент идеальности диода эквивалентной схемы солнечного элемента.

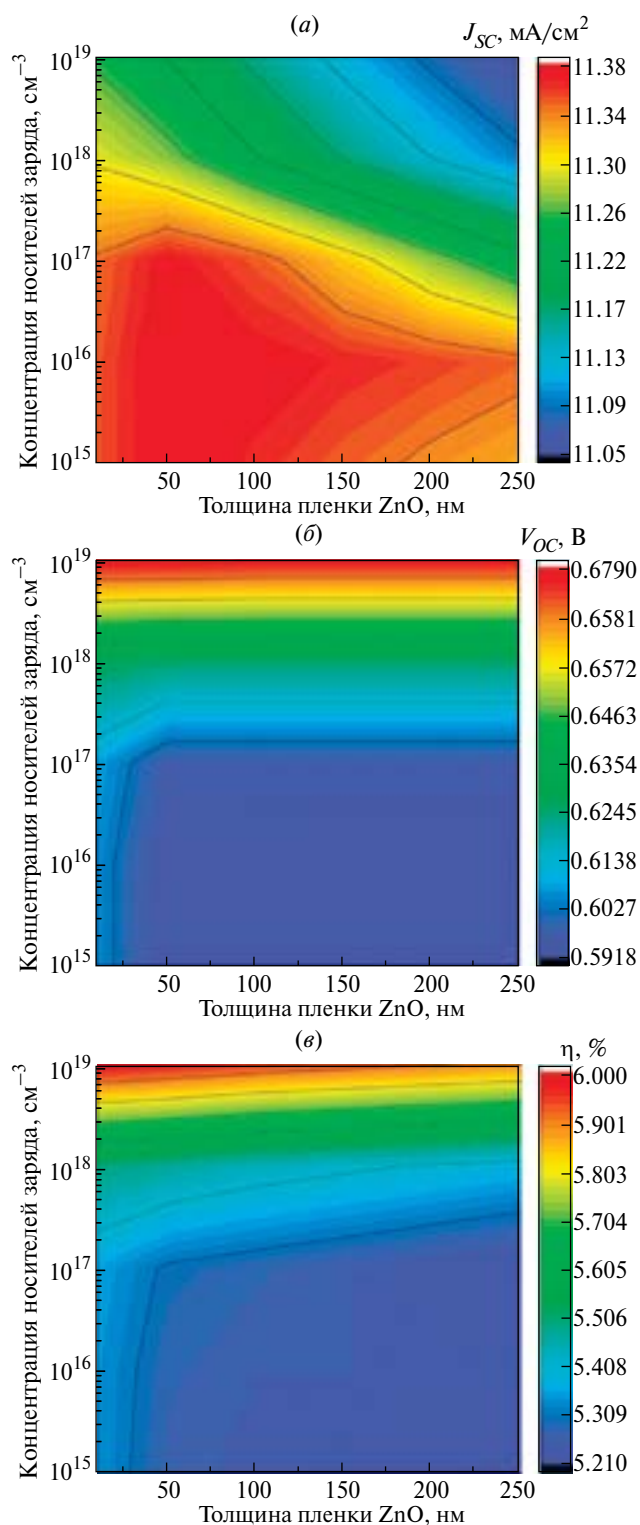
В условиях разомкнутой цепи с каждой стороны p-n-гетероперехода накапливается максимально возможная концентрация носителей заряда, вызывая снижение контактной разности потенциалов (потенциального барьера для основных носителей заряда) на величину напряжения холостого хода, что приводит к возрастанию обратной плотности тока утечки [26]. Увеличение концентрации носителей заряда в пленке Cu<sub>2</sub>O, которая связана с концентрацией дефектов (вакансий меди), приводит к изменению плотности фототока (плотность тока короткого замыкания сначала возрастает, а затем снижается), а также к возрастанию скорости рекомбинации (6), что практически вне зависимости от толщины пленки Cu<sub>2</sub>O приводит к снижению напряжения холостого хода от 0.73 до 0.56 В.

Из рис. 2, в видно, что эффективность солнечного элемента практически повторяет форму зависимости плотности тока короткого замыкания, где эффективность возрастает примерно до 6% при концентрации носителей заряда  $10^{15}$  см<sup>-3</sup> и увеличении толщины пленки Cu<sub>2</sub>O более 4 мкм. Таким образом, оптимальная концентрация носителей заряда (акцепторов) в пленке Cu<sub>2</sub>O составила  $10^{15}$  см<sup>-3</sup>, а в качестве оптимальной толщины выбрано значение 5 мкм (дальнейшее увеличение толщины на каждые 1 мкм приводит к возрастанию эффективности менее, чем на 0.1%), при которых получена эффективность солнечного элемента 5.98%.

Проведено моделирование влияния толщины и концентрации носителей заряда (доноров) в пленке ZnO на фотоэлектрические параметры солнечных элементов при толщине пленки Cu<sub>2</sub>O 5 мкм и концентрации носителей заряда (акцепторов)  $10^{15}$  см<sup>-3</sup> соответственно и остальных параметров, представленных в таблице. На рис. 3 приведены полученные контурные графики зависимостей фотоэлектрических параметров солнечного элемента при изменении толщины и концентрации носителей заряда в пленке ZnO от 10 до 250 нм и от  $10^{15}$  до  $10^{19}$  см<sup>-3</sup> соответственно.

Из рис. 3, а видно, что плотность тока короткого замыкания солнечного элемента изменяется незначительно от 11 до 11.3 мА/см<sup>2</sup> при всех толщинах и концентрациях носителей заряда в пленке





**Рис. 3.** Зависимость плотности тока короткого замыкания (а), напряжения холостого хода (б) и эффективности (в) солнечного элемента от толщины и концентрации носителей заряда в ZnO.

ZnO, что связано с отсутствием существенного поглощения солнечного излучения пленкой широкозонного окна, поскольку она выступает транспортным слоем для неосновных носителей заряда (электронов) из пленки  $\text{Cu}_2\text{O}$ . При каждой концентрации носителей заряда в пленке ZnO с увеличением ее толщины наблюдается небольшое снижение плотности тока короткого замыкания, вызванное рекомбинацией избыточных носителей заряда (электронов из  $\text{Cu}_2\text{O}$  и дырок в ZnO).

Из рис. 3, б видно, что напряжение холостого хода солнечного элемента практически не зависит от толщины пленки ZnO и возрастает от 0.59 до 0.68 В при увеличении концентрации носителей заряда от  $10^{15}$  до  $10^{19}$  см<sup>-3</sup>. Это может быть связано с тем, что при увеличении концентрации носителей заряда в пленке ZnO происходит возрастание контактной разницы потенциалов и ширины обедненной области на гетерогранице  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ , приводящей к уменьшению обратной плотности тока насыщения при практически постоянной величине фототока (8) [13, 14].

Из рис. 3, в видно, что эффективность солнечного элемента практически повторяет форму зависимости напряжения холостого хода, где эффективность максимальна при концентрации носителей заряда  $10^{19}$  см<sup>-3</sup>. При этом толщина пленки ZnO должна быть минимальной и составлять до порядка 50 нм. Таким образом, в качестве оптимальной толщины пленки ZnO выбрано значение 20 нм, при котором эффективность преобразования энергии достигает 6%.

Для определения оптимальной ширины запрещенной зоны пленок  $\text{Cu}_2\text{O}$  и ZnO проведено моделирование фотоэлектрических параметров солнечного элемента при изменении ширины запрещенной зоны от 1.9 до 2.5 эВ и от 3.2 до 3.4 эВ соответственно.

Из рис. 4, а видно, что с увеличением ширины запрещенной зоны  $\text{Cu}_2\text{O}$  происходит уменьшение плотности тока короткого замыкания от 16.04 до 5.4 mA/cm<sup>2</sup> и увеличение напряжения холостого хода от 0.49 до 0.99 В. Уменьшение плотности тока короткого замыкания объясняется смещением границы поглощения пленки  $\text{Cu}_2\text{O}$  в область с меньшими длинами волн ( $\lambda_G = hc/E_G$ ), что снижает плотность фототока (5) и, соответственно, плотность тока короткого замыкания [14, 26]. Увеличение напряжения холостого хода происходит вследствие смещения края (потолка) валентной зоны  $\text{Cu}_2\text{O}$  вниз, что приводит к увеличению контактной разности потенциалов и уменьшению обратной плотности тока насыщения (8). Изменение ширины запрещенной зоны ZnO существенно не влияет на фотоэлектрические характеристики, поскольку пленка ZnO является широкозонным окном для поглощения фотонов пленкой  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Таким образом, оптимальными величинами

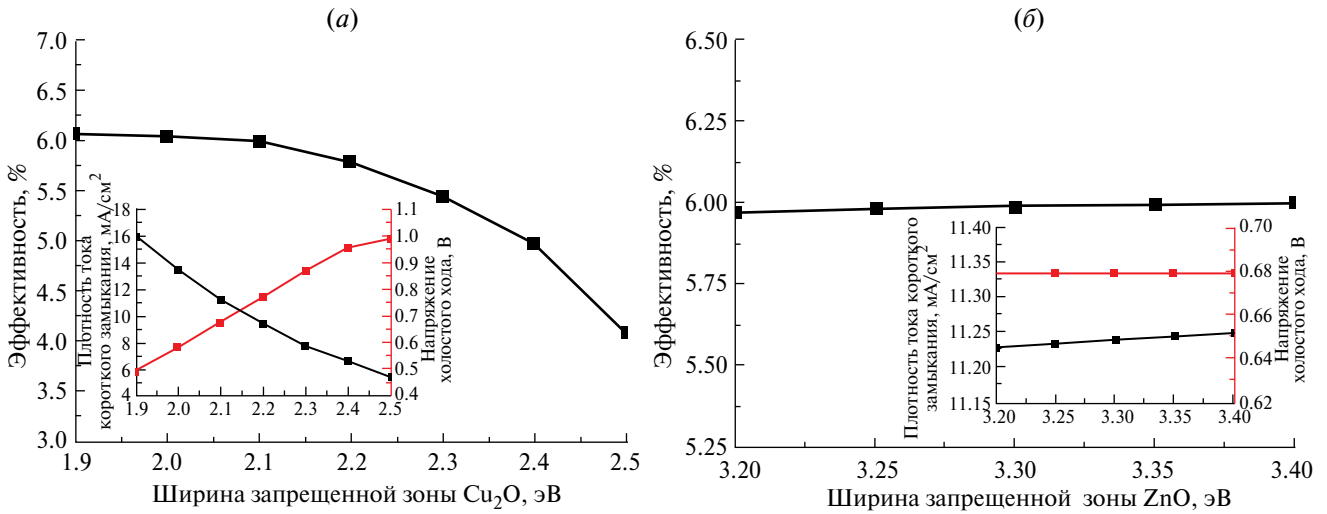


Рис. 4. Зависимость эффективности солнечного элемента от ширины запрещенной зоны Cu<sub>2</sub>O (а) и ZnO (б).

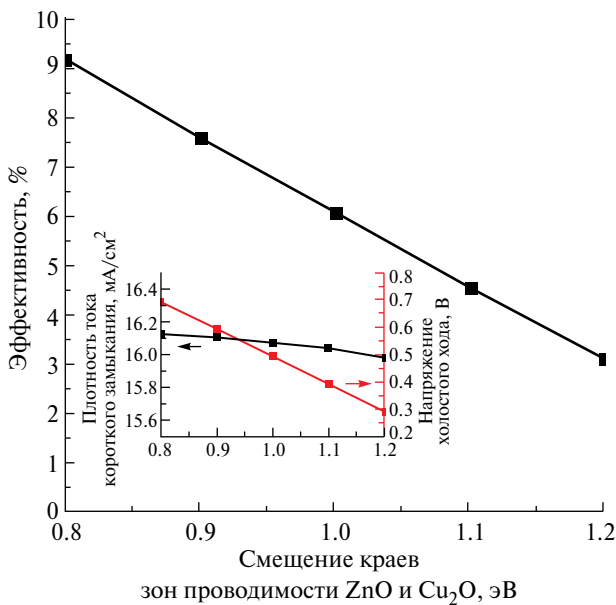


Рис. 5. Зависимость эффективности солнечного элемента от смещения краев зон проводимости Cu<sub>2</sub>O и ZnO.

ширины запрещенной зоны Cu<sub>2</sub>O и ZnO являются 1.9 и 3.4 эВ соответственно.

Для повышения эффективности солнечного элемента немаловажным фактором является величина электронного сродства ZnO ( $\chi_{\text{ZnO}}$ ), которая может изменяться в диапазоне от 4.0 до 4.4 эВ, существенно влияя на смещение краев (дна) зон проводимости ( $\Delta E_C$ ) между ZnO и Cu<sub>2</sub>O, а также на контактную разность потенциалов и фотоэлектрические параметры солнечного элемента [13, 19, 20]:

$$\Delta E_C = \chi_{\text{ZnO}} - \chi_{\text{Cu}_2\text{O}}, \quad (9)$$

где  $\chi_{\text{Cu}_2\text{O}}$  — электронное сродство Cu<sub>2</sub>O равное 3.2 эВ.

Из рис. 5 видно, что при возрастании величины смещения краев зон проводимости между ZnO и Cu<sub>2</sub>O от 0.8 до 1.2 эВ (изменение электронного сродства ZnO от 4.0 до 4.4 эВ), плотность тока короткого замыкания незначительно снижается с 16.12 до 15.97 мА/см<sup>2</sup>, а напряжение холостого хода уменьшается с 0.69 до 0.29 В, что соответствует величине снижения контактной разности потенциалов (потенциального барьера для основных носителей заряда) на гетерогранице ZnO/Cu<sub>2</sub>O за счет смещения вниз дна зоны проводимости ZnO. Снижение контактной разности потенциалов приводит к возрастанию обратной плотности тока утечки за счет возрастания обратной плотности тока насыщения (8) и увеличения скорости рекомбинации [14, 26]. Таким образом, максимальная эффективность 9.11% достигается при величине электронного сродства ZnO 4.0 эВ.

Кроме того, улучшение фотоэлектрических параметров солнечного элемента на основе ZnO/Cu<sub>2</sub>O возможно за счет увеличения коэффициента поглощения пленки Cu<sub>2</sub>O с  $5 \cdot 10^4$  до  $10^5 \text{ см}^{-1}$  [11] и снижения концентрации дефектов на гетерогранице ZnO/Cu<sub>2</sub>O с  $10^{12}$  до  $10^{10} \text{ см}^{-2}$  [18, 20], что позволяет получить максимальную эффективность солнечного элемента 10,63%, плотность тока короткого замыкания 16,58 мА/см<sup>2</sup>, напряжение холостого хода 0.78 В и фактор заполнения 77.86%. При этом замена дорогостоящего золотого тыльного контакта на никель (работа выхода 5.0 эВ) позволяет получить эффективность солнечного элемента 10.61%, плотность тока короткого замыкания 16.56 мА/см<sup>2</sup>, напряжение холостого хода 0.78 В и фактор заполнения 77,8%.

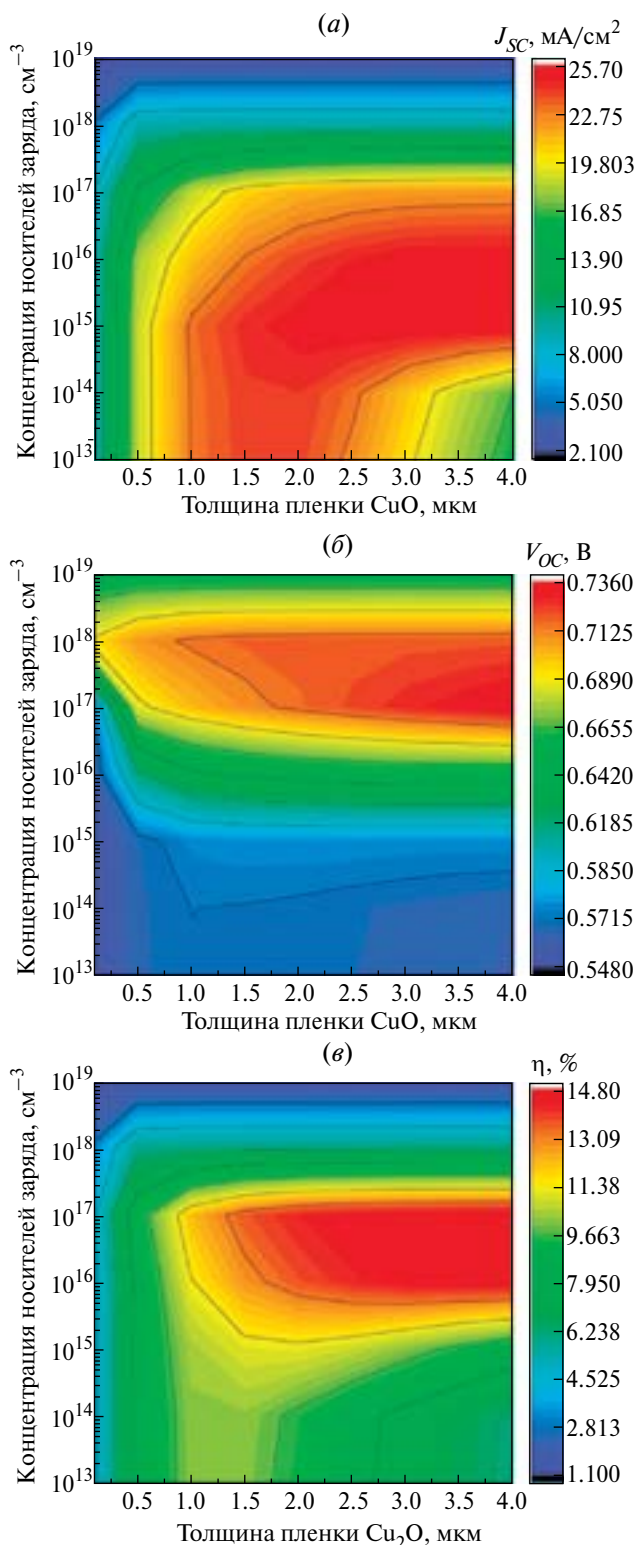
Проведено моделирование влияния толщины и концентрации носителей заряда (акцепторов)

в пленке CuO на фотоэлектрические параметры солнечных элементов при толщине пленки ZnO 20 нм и концентрации носителей заряда (доноров)  $10^{19} \text{ см}^{-3}$  и остальных параметрах, представленных в таблице. На рис. 6 приведены полученные контурные графики зависимостей фотоэлектрических параметров солнечного элемента при изменении толщины и концентрации носителей заряда в пленке CuO от 0.1 до 4 мкм и от  $10^{13}$  до  $10^{19} \text{ см}^{-3}$  соответственно.

Из рис. 6 видно, что контурные графики плотности тока короткого замыкания и эффективности солнечного элемента для пленки CuO во многом похожи на аналогичные графики для  $\text{Cu}_2\text{O}$ , поскольку обе пленки выступают в качестве фотоактивного слоя, где происходит генерация электронно-дырочных пар. Контурный график напряжения холостого хода существенно отличается, что может быть связано с возрастанием контактной разности потенциалов и уменьшением обратной плотности тока насыщения (8) при увеличении концентрации носителей заряда (акцепторов) [13, 14]. Эффективность солнечного элемента возрастает примерно до 14.5% при концентрации носителей заряда от  $10^{16}$  до  $10^{17} \text{ см}^{-3}$  и увеличении толщины пленки CuO более 2,5 мкм. Таким образом, оптимальная концентрация носителей заряда (акцепторов) в пленки CuO составила  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ , а в качестве оптимальной толщины выбрано значение 3 мкм, при которых получена эффективность солнечного элемента 14.67%.

На рис. 7 показаны зависимости эффективности солнечного элемента от ширины запрещенной зоны CuO и от смещения краев зон проводимости между ZnO и CuO. Из рисунка 7 (а) видно, что с увеличением ширины запрещенной зоны CuO происходит уменьшение плотности тока короткого замыкания с 31.07 до 16.76  $\text{мА/см}^2$  и увеличение напряжения холостого хода с 0.64 до 0.88 В. Уменьшение плотности тока короткого замыкания объясняется смещением границы поглощения пленки CuO в область с меньшими длинами волн, а увеличение напряжения холостого хода происходит вследствие смещения края (потолка) валентной зоны CuO вниз, что приводит к увеличению контактной разности потенциалов и уменьшению обратной плотности тока насыщения (8) [26]. В результате эффективность солнечного элемента сначала возрастает до 16.15%, а затем снижается до 11.4%. Таким образом, максимальная эффективность достигается при ширине запрещенной зоны CuO равной 1.4 эВ.

Из рисунка 7 (б) видно, что при возрастании величины смещения краев зон проводимости между ZnO и CuO (электронное сродство CuO 4.07 эВ) от  $-0.07$  до 0.33 эВ плотность тока короткого замыкания незначительно снижается с 25.33 до 25.06  $\text{мА/см}^2$ , а напряжение холостого хода существенно уменьшается с 0.84 до 0.71 В, что



**Рис. 6.** Зависимость плотности тока короткого замыкания (а), напряжения холостого хода (б) и эффективности (в) солнечного элемента от толщины и концентрации носителей заряда в CuO.

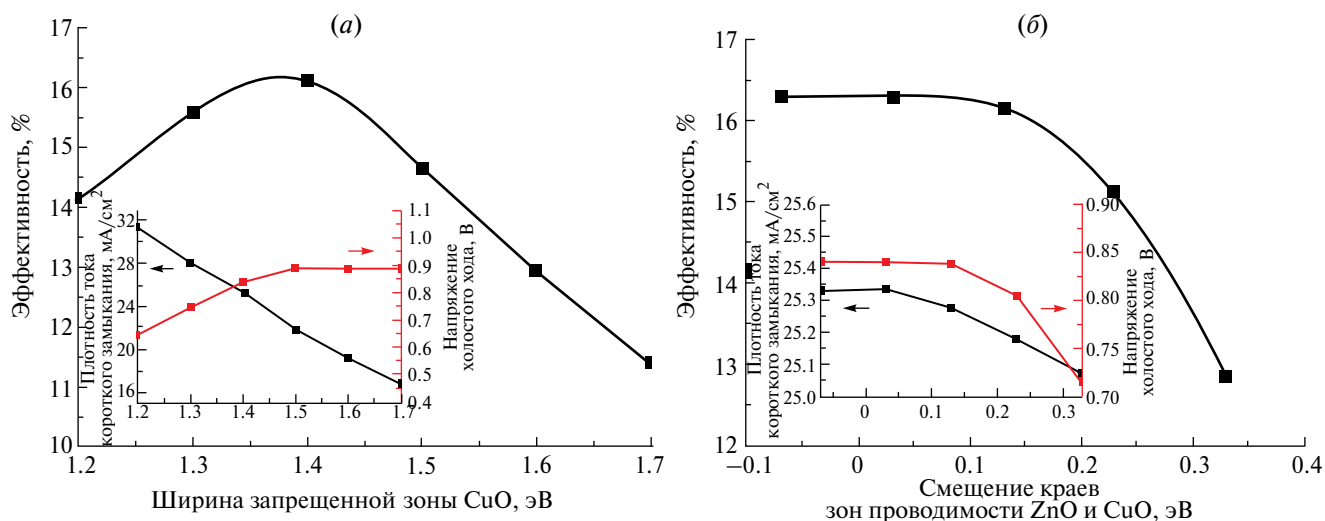


Рис. 7. Зависимость эффективности солнечного элемента от ширины запрещенной зоны пленки CuO (а) и от смещения краев зон проводимости CuO и ZnO (б).

соответствует возрастанию обратной плотности тока насыщения (8) и увеличению скорости рекомбинации. При приближении величины смещения зон проводимости к  $-0.07$  эВ (электронное сродство ZnO 4.0 эВ) на гетерогранице ZnO/CuO начинает формироваться потенциальный барьер для неосновных носителей заряда в пленке CuO, что препятствует дальнейшему возрастанию эффективности солнечного элемента. Таким образом, максимальная эффективность 16.29% достигается при использовании пленки ZnO с электронным сродством 4.1 эВ.

Улучшение фотоэлектрических параметров солнечного элемента на основе ZnO/CuO также возможно за счет увеличения коэффициента поглощения пленки CuO с  $5 \cdot 10^4$  до  $10^5$   $\text{см}^{-1}$  [11], а также снижения концентрации дефектов на гетерогранице ZnO/CuO с  $10^{13}$  до  $10^{10}$   $\text{см}^{-2}$ , что позволяет получить максимальную эффективность солнечного элемента 18.27%, плотность тока короткого замыкания 28.55  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , напряжение холостого хода 0.84 В и фактор заполнения 72.01%.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено теоретическое исследование фотоэлектрических параметров неорганических солнечных элементов на основе гетеропереходов ZnO/Cu<sub>2</sub>O и ZnO/CuO для повышения эффективности преобразования энергии. Исследовано влияние толщины, концентрации носителей заряда и ширины запрещенной зоны пленок Cu<sub>2</sub>O и CuO, а также ZnO на фотоэлектрические параметры солнечных элементов. Результаты моделирования показали, что на эффективность солнечных элементов существенно влияют контактная разность потенциалов, диффузионная длина неосновных

носителей заряда, величина генерируемого фототока и скорость рекомбинации.

Получена максимальная эффективность солнечного элемента на основе ZnO/Cu<sub>2</sub>O равная 10,63%, которая достигается при ширине запрещенной зоны, толщине и концентрации носителей заряда (акцепторов) в пленке Cu<sub>2</sub>O равной 1.9 эВ, 5 мкм и  $10^{15}$   $\text{см}^{-3}$  соответственно и ширине запрещенной зоны, толщине и концентрации носителей заряда (доноров) в пленке ZnO равной 3.4 эВ, 20 нм и  $10^{19}$   $\text{см}^{-3}$  соответственно, а также величине смещения краев зон проводимости 0.8 эВ. Для солнечного элемента на основе ZnO/CuO получена максимальная эффективность равная 18.27% при ширине запрещенной зоны, толщине и концентрации носителей заряда (акцепторов) в пленке CuO равной 1.4 эВ, 3 мкм и  $10^{17}$   $\text{см}^{-3}$  соответственно, а также величине смещения краев зон проводимости 0.03 эВ на гетерогранице ZnO/CuO. Показано, что потенциально эффективность солнечных элементов на основе CuO выше, чем Cu<sub>2</sub>O, преимущественно за счет более оптимальной ширины запрещенной зоны и, соответственно, поглощения большего количества солнечного излучения. Полученные результаты моделирования неорганических солнечных элементов на основе гетеропереходов ZnO/Cu<sub>2</sub>O и ZnO/CuO могут быть использованы при разработке и изготовлении недорогих и эффективных фотоэлектрических структур.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00827, <https://rscf.ru/project/23-29-00827/> в Южном федеральном университете.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lakshmanan A., Zachariah C. Alex, Meher S.R.* Recent advances in cuprous oxide thin film based photovoltaics // *Materials Today Sustainability*, 20, 2022, 100244.
2. *Sinuo Chen, Lichun Wang, Chunlan Zhou, Jinli Yang.* A review of Cu<sub>2</sub>O solar cell // *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 15, 2023, 062701.
3. *Chander Subhash, Kant Surya Tripathi.* Recent advancement in efficient metal oxide based flexible perovskite solar cells: a short review // *Materials Advances*, 3, 2022, 7198–7211.
4. *Laurentiu Fara, Irinela Chilibon, Dan Craciunescu, Alexandru Diaconu, Silvian Fara.* Review: Heterojunction Tandem Solar Cells on Si-Based Metal Oxides // *Energies*, 16, 2023, 3033.
5. *Sven Ruhle, Assaf Y. Anderson, Hannah-Noa Barad, Benjamin Kupfer, Yaniv Bouhadana, Eli Rosh-Hodesh, Arie Zaban.* All-Oxide Photovoltaics // *Journal of Physical Chemistry Letters*, 3, 2012, 3755–3764.
6. *Amador Perez-Tomas.* Functional Oxides for Photo-neuromorphic Engineering: Toward a Solar Brain // *Advanced Materials Interfaces*, 6, 2019, 1900471.
7. *Avishek Roy, Abhijit Majumdar.* Numerical Optimization of Cu<sub>2</sub>O as HTM in Lead-Free Perovskite Solar Cells: A Study to Improve Device Efficiency // *Journal of Electronic Materials*, 52, 2022, 2020–2033.
8. *Amador Perez-Tomas, Alba Mingorance, David Tanenbaum, Monica Lira-Cantu.* Metal Oxides in Photovoltaics: All-Oxide, Ferroic, and Perovskite Solar Cells // *The Future of Semiconductor Oxides in Next-Generation Solar Cells*, 8, 2018, 267–356.
9. *Deli Li, Lin Song, Yonghua Chen, Wei Huang.* Modeling Thin Film Solar Cells: From Organic to Perovskite // *Advanced Science*, 7, 2020, 1901397.
10. *A.S. Mathur, Prem Pratap Singh, Sachin Upadhyay, Neetika Yadav, K.S. Singh, Digpratap Singh, B.P. Singh.* Role of absorber and buffer layer thickness on Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> heterojunction solar cells // *Solar Energy*, 233, 2022, 287–291.
11. *Nguyen Dinh Lam.* Modelling and numerical analysis of ZnO/CuO/Cu<sub>2</sub>O heterojunction solar cell using SCAPS // *Engineering Research Express*, 2, 2020, 025033.
12. *M.M. Ivashchenko, O.V. Diachenko, A.S. Opanasyuk, I.P. Buryk, D.V. Kuzmin, A. Cerskus, O. Shapovalov, S.V. Plotnikov, I.A. Gryshko.* A numerical simulation of solar cells based on the CuO and Cu<sub>2</sub>O absorber layers with ZnMgO window layer // *Materials Science and Engineering B*, 300, 2024, 117133.
13. *Shamim Ahmed, Asma Aktar, Samia Tabassum, Md. Hafijur Rahman, Md. Ferdous Rahman, Abu Bakar Md. Ismail.* CuO based solar cell with V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BSF layer: Theoretical validation of experimental data // *Superlattices and Microstructures*, 151, 2021, 106830.
14. *Mahmoud Abdelfatah, Adel M. El Sayed, Walid Ismail, Stephan Ulrich, Volker Sittinger, Abdelhamid El-Shaer.* SCAPS simulation of novel inorganic ZrS<sub>2</sub>/CuO heterojunction solar cells // *Scientific Reports*, 13, 2023, 4553.
15. *A.V. Saenko, V.S. Klimin, A.A. Rozhko, S.P. Malyukov.* Modeling the Structure of an Oxide Solar Cell // *Journal of Communications Technology and Electronics*, 67, 2022, S108–S114.
16. *Youssef Ait-Wahmane, Haytam Mouhib, Brahim Ydir, Abderrahim Ait Hssi, Lahoucine Atourki, Ahmed Ihlal, Khalid Bouabid.* Comparison study between ZnO and TiO<sub>2</sub> in CuO based solar cell using SCAPS-1D // *Materials Today: Proceedings*, 52, 2022, 166–171.
17. *Naama Sliti, Saâd Touihri, Ngoc Duy Nguyen.* Numerical modeling and analysis of AZO/Cu<sub>2</sub>O transparent solar cell with a TiO<sub>2</sub> buffer layer // *Engineering Research Express*, 5, 2023, 025013.
18. *P. Sawicka-Chudy, Z. Starowicz, G. Wisz, R. Yavorskyi, Z. Zapukhlyak, M. Bester, L. Glowa, M. Sibinski, M. Cholewa.* Simulation of TiO<sub>2</sub>/CuO solar cells with SCAPS-1D software // *Materials Research Express*, 6, 2019, 085918.
19. *Bin Sun, Hao Chen, Kang Yan, Xiao-Dong Feng.* Numerical investigation of the Cu<sub>2</sub>O solar cell with double electron transport layers and a hole transport layer // *Optical Materials*, 131, 2022, 112642.
20. *A.V. Saenko, G.E. Bilyk, S.P. Malyukov.* Modeling of an oxide solar cell based on a ZnO/Cu<sub>2</sub>O heterojunction // *Applied Physics*, 4, 2023, 66–77.
21. *G.B. Stefanovich, A.L. Pergament, P.P. Boriskov, V.A. Kuroptev, T.G. Stefanovich.* Charge transfer in rectifying oxide heterostructures and oxide access elements in ReRAM // *Semiconductors*, 50, 2016, 650–656.
22. *G.C. Enebe, V.T. Lukong, R.T. Mouchou, K.O. Ukoba, Jen T-C.* Optimizing nanostructured TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O pn heterojunction solar cells using SCAPS for fourth industrial revolution // *Materials Today: Proceedings*, 62, 2022, S145–S150.
23. *Man Hieu Tran, Jae Yu Cho, Soumyadeep Sinha, Myeng Gil Gang, Jaeyeong Heo.* Cu<sub>2</sub>O/ZnO heterojunction thin-film solar cells: the effect of electrodeposition condition and thickness of Cu<sub>2</sub>O // *Thin Solid Films*, 661, 2018, 132–136.
24. *Sung Hun Wee, Po-Shun Huang, Jung-Kun Lee, Amit Goyal.* Heteroepitaxial Cu<sub>2</sub>O thin film solar cell on metallic substrates // *Scientific Reports*, 5, 2015, 16272.
25. *Yun Seog Lee, Jaeyeong Heo, Sin Cheng Siah, Jonathan P. Mailoa, Riley E. Brandt, Sang Bok Kim, Roy G. Gordonb, Tonio Buonassisi.* Ultrathin amorphous zinc-tin-oxide buffer layer for enhancing heterojunction interface quality in metal-oxide solar cells // *Energy and Environmental Science*, 6, 2013, 2112–2118.
26. *Victor Malgras, Andrew Nattestad, Jung Ho Kim, Shi Xue Dou, Yusuke Yamauchi.* Understanding chemically processed solar cells based on quantum dots // *Science and Technology of Advanced Materials*, 18, 2017, 334–350.

## Study of the Photovoltaic Parameters of Inorganic Solar Cells Based on $\text{Cu}_2\text{O}$ and $\text{CuO}$

© 2024 A. V. Saenko\*, G. E. Bilyk, V. A. Smirnov

*Southern Federal University, Taganrog, Russia*

*\*E-mail: avsaenko@sfnu.ru*

A theoretical study of the photovoltaic parameters of inorganic solar cells based on  $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$  and  $\text{ZnO}/\text{CuO}$  heterojunctions was carried out to improve the energy conversion efficiency. The influence of the thickness, charge carrier concentration and band gap of  $\text{Cu}_2\text{O}$  and  $\text{CuO}$  films, as well as  $\text{ZnO}$ , on the photovoltaic parameters of solar cells has been studied. The simulation results showed that the efficiency of solar cells is significantly affected by the contact potential difference, the diffusion length of minority charge carriers, the amount of generated photocurrent and the recombination rate. The maximum efficiency of a solar cell based on  $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$  was obtained equal to 10,63%, which is achieved with a band gap, thickness and charge carrier concentration in  $\text{Cu}_2\text{O}$  equal to 1.9 eV, 5  $\mu\text{m}$  and  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  and band gap, thickness and the concentration of charge carriers in  $\text{ZnO}$  is equal to 3,4 eV, 20 nm and  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , as well as the displacement of the edges of the conduction bands is 0.8 eV. For a solar cell based on  $\text{ZnO}/\text{CuO}$ , a maximum efficiency of 18.27% was obtained with a band gap, thickness and charge carrier concentration in  $\text{CuO}$  equal to 1.4 eV, 3  $\mu\text{m}$  and  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , as well as a displacement of the conduction band edges of 0.03 eV. The obtained results of modeling solar cells can be used in the design and manufacture of inexpensive and efficient photovoltaic structures.

*Keywords:* solar cell, numerical modeling, oxide semiconductors, film thickness, charge carrier concentration, band gap, efficiency

### REFERENCES

1. A. Lakshmanan, Zachariah C. Alex, S.R. Meher. Recent advances in cuprous oxide thin film based photovoltaics // *Materials Today Sustainability*, 20, 2022, 100244.
2. Sinuo Chen, Lichun Wang, Chunlan Zhou, Jinli Yang. A review of  $\text{Cu}_2\text{O}$  solar cell // *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 15, 2023, 062701.
3. Subhash Chander, Surya Kant Tripathi. Recent advancement in efficient metal oxidebased flexible perovskite solar cells: a short review // *Materials Advances*, 3, 2022, 7198–7211.
4. Laurentiu Fara, Irinela Chilibon, Dan Craciunescu, Alexandru Diaconu, Silvian Fara. Review: Heterojunction Tandem Solar Cells on Si-Based Metal Oxides // *Energies*, 16, 2023, 3033.
5. Sven Ruhle, Assaf Y. Anderson, Hannah-Noa Barad, Benjamin Kupfer, Yaniv Bouhadana, Eli Rosh-Hodesh, Arie Zaban. All-Oxide Photovoltaics // *Journal of Physical Chemistry Letters*, 3, 2012, 3755–3764.
6. Amador Perez-Tomas. Functional Oxides for Photoneuromorphic Engineering: Toward a Solar Brain // *Advanced Materials Interfaces*, 6, 2019, 1900471.
7. Avishek Roy, Abhijit Majumdar. Numerical Optimization of  $\text{Cu}_2\text{O}$  as HTM in Lead-Free Perovskite Solar Cells: A Study to Improve Device Efficiency // *Journal of Electronic Materials*, 52, 2022, 2020–2033.
8. Amador Perez-Tomas, Alba Mingorance, David Tanenbaum, Monica Lira-Cantu. Metal Oxides in Photovoltaics: All-Oxide, Ferroic, and Perovskite Solar Cells // *The Future of Semiconductor Oxides in Next-Generation Solar Cells*, 8, 2018, 267–356.
9. Deli Li, Lin Song, Yonghua Chen, Wei Huang. Modeling Thin Film Solar Cells: From Organic to Perovskite // *Advanced Science*, 7, 2020, 1901397.
10. A.S. Mathur, Prem Pratap Singh, Sachin Upadhyay, Neetika Yadav, K.S. Singh, Digpratap Singh, B.P. Singh. Role of absorber and buffer layer thickness on  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  heterojunction solar cells // *Solar Energy*, 233, 2022, 287–291.
11. Nguyen Dinh Lam. Modelling and numerical analysis of  $\text{ZnO}/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  heterojunction solar cell using SCAPS // *Engineering Research Express*, 2, 2020, 025033.
12. M.M. Ivashchenko, O.V. Diachenko, A.S. Opanasyuk, I.P. Buryk, D.V. Kuzmin, A. Cerskus, O. Shapovalov, S.V. Plotnikov, I.A. Gryshko. A numerical simulation of solar cells based on the  $\text{CuO}$  and  $\text{Cu}_2\text{O}$  absorber layers with  $\text{ZnMgO}$  window layer // *Materials Science and Engineering B*, 300, 2024, 117133.
13. Shamim Ahmed, Asma Aktar, Samia Tabassum, Md. Hafijur Rahman, Md. Ferdous Rahman, Abu Bakar Md. Ismail.  $\text{CuO}$  based solar cell with  $\text{V}_2\text{O}_5$  BSF layer: Theoretical validation of experimental data // *Superlattices and Microstructures*, 151, 2021, 106830.

14. *Mahmoud Abdelfatah, Adel M. El Sayed, Walid Ismail, Stephan Ulrich, Volker Sittinger, Abdelhamid El-Shaer.* SCAPS simulation of novel inorganic ZrS<sub>2</sub>/CuO heterojunction solar cells // *Scientific Reports*, 13, 2023, 4553.
15. *A.V. Saenko, V.S. Klimin, A.A. Rozhko, S.P. Malyukov.* Modeling the Structure of an Oxide Solar Cell // *Journal of Communications Technology and Electronics*, 67, 2022, S108-S114.
16. *Youssef Ait-Wahmane, Haytam Mouhib, Brahim Ydir, Abderrahim Ait Hssi, Lahoucine Atourki, Ahmed Ihlal, Khalid Bouabid.* Comparison study between ZnO and TiO<sub>2</sub> in CuO based solar cell using SCAPS-1D // *Materials Today: Proceedings*, 52, 2022, 166–171.
17. *Naama Sliti, Saâd Touihri, Ngoc Duy Nguyen.* Numerical modeling and analysis of AZO/Cu<sub>2</sub>O transparent solar cell with a TiO<sub>2</sub> buffer layer // *Engineering Research Express*, 5, 2023, 025013.
18. *P. Sawicka-Chudy, Z. Starowicz, G. Wisz, R. Yavorskyi, Z. Zapukhlyak, M. Bester, L. Glowa, M. Sibinski, M. Cholewa.* Simulation of TiO<sub>2</sub>/CuO solar cells with SCAPS-1D software // *Materials Research Express*, 6, 2019, 085918.
19. *Bin Sun, Hao Chen, Kang Yan, Xiao-Dong Feng.* Numerical investigation of the Cu<sub>2</sub>O solar cell with double electron transport layers and a hole transport layer // *Optical Materials*, 131, 2022, 112642.
20. *A.V. Saenko, G.E. Bilyk, S.P. Malyukov.* Modeling of an oxide solar cell based on a ZnO/Cu<sub>2</sub>O heterojunction // *Applied Physics*, 4, 2023, 66–77.
21. *G.B. Stefanovich, A.L. Pergament, P.P. Boriskov, V.A. Kuroptev, T.G. Stefanovich.* Charge transfer in rectifying oxide heterostructures and oxide access elements in ReRAM // *Semiconductors*, 50, 2016, 650–656.
22. *G.C. Enebe, V.T. Lukong, R.T. Mouchou, K.O. Ukoba, Jen T-C.* Optimizing nanostructured TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O pn heterojunction solar cells using SCAPS for fourth industrial revolution // *Materials Today: Proceedings*, 62, 2022, S145-S150.
23. *Man Hieu Tran, Jae Yu Cho, Soumyadeep Sinha, Myeong Gil Gang, Jaeyeong Heo.* Cu<sub>2</sub>O/ZnO heterojunction thin-film solar cells: the effect of electrodeposition condition and thickness of Cu<sub>2</sub>O // *Thin Solid Films*, 661, 2018, 132–136.
24. *Sung Hun Wee, Po-Shun Huang, Jung-Kun Lee, Amit Goyal.* Heteroepitaxial Cu<sub>2</sub>O thin film solar cell on metallic substrates // *Scientific Reports*, 5, 2015, 16272.
25. *Yun Seog Lee, Jaeyeong Heo, Sin Cheng Siah, Jonathan P. Mailoa, Riley E. Brandt, Sang Bok Kim, Roy G. Gordonb, Tonio Buonassisi.* Ultrathin amorphous zinc-tin-oxide buffer layer for enhancing heterojunction interface quality in metal-oxide solar cells // *Energy and Environmental Science*, 6, 2013, 2112–2118.
26. *Victor Malgras, Andrew Nattestad, Jung Ho Kim, Shi Xue Dou, Yusuke Yamauchi.* Understanding chemically processed solar cells based on quantum dots // *Science and Technology of Advanced Materials*, 18, 2017, 334–350.

## КВАНТОВЫЙ ВЕНТИЛЬ CNOT НА ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ФОТОННЫХ КУБИТАХ С РЕЗОНАНСНЫМ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИМ КОНТРОЛЕМ

© 2024 г. А. В. Цуканов\*, И. Ю. Катеев\*\*

*Физико-технологический институт им. К.А. Валиева Российской академии наук,  
Москва, Россия*

\*E-mail: tsukanov@ftian.ru; \*\*E-mail: ikateyev@mail.ru

Поступила в редакцию 13.03.2024 г.

После доработки 25.04.2024 г.

Принята к публикации 25.04.2024 г.

Рассмотрена теоретическая модель квантового узла, который реализует двухкубитную операцию CNOT на фотонных кубитах с пространственной кодировкой. Каждый из кубитов представлен парой мод, поддерживающих произвольную суперпозицию однофотонных состояний. Активным элементом узла служит одиночная или двойная квантовая точка с настраиваемой частотой, когерентно обменивающаяся квантом энергии с модами. Проведено моделирование спектральных характеристик элементов квантового узла. Рассчитана вероятность выполнения контролируемой инверсии состояния кубита в зависимости от параметров системы.

*Ключевые слова:* квантовая точка, зарядовый кубит, вентиль CNOT, эффект Ферстера, волновод, микрорезонатор

DOI: 10.31857/S0544126924040022

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Нанофотонные компоненты (волноводы, одноканальные источники, детекторы, повторители, высокодобротные микрорезонаторы и др.), разработанные за последние десять лет, стали неотъемлемыми частями многих квантовых устройств [1–5]. На их основе создаются квантовые сети [6–8], чипы [9–12] и даже фотонные процессоры [13–15]. Главные достоинства этих объектов — относительная простота изготовления, хорошая совместимость с другими квантовыми системами (атомами, молекулами, квантовыми точками, наномеханическими резонаторами), возможность оперировать с коррелированными многофотонными состояниями при комнатной температуре. Основная проблема, стоящая на пути создания полномасштабного оптического квантового компьютера, заключается в слабом взаимодействии фотонов-кубитов друг с другом напрямую, что создает серьезное препятствие для реализации нетривиальных двухкубитных вентилях. В ранних теоретических схемах выполнение двухкубитных операций на фотонах обычно подразумевало использование естественной нелинейной среды (ячейки Керра) [16, 17]. Однако условный керровский сдвиг фазы двухфотонной компоненты по отношению к однофотонным состояниям оказывается слишком малым и, кроме

того, данная среда характеризуется сильным поглощением (отношение числа прошедших фотонов к поглощенным составляет 1 к 50).

Принципиально иной подход к реализации фотонных схем квантовых вычислений был изложен в работах [18–20]. Он базируется на однокубитных (линейных) операциях и серии промежуточных измерений вспомогательных кубитов. Данные алгоритмы относятся к классу вероятностных, поскольку детектируемое состояние вспомогательных кубитов имеет вид суперпозиции их фоковских состояний, и компонента, сигнализирующая о выполнении двухкубитного вентиля, имеет вероятность меньше единицы. Различные варианты оптимизации, в которых задействовано явление квантовой телепортации, требуют дополнительных ресурсов в виде достаточного количества запутанных фотонных пар и отдельных блоков, отвечающих за коррекцию ошибок. О ряде успехов в этом направлении сообщается в работах [21–23].

Еще один вариант выполнения нетривиальных двухкубитных операций подразумевает включение в оптическую схему искусственного нелинейного элемента. В самом простом случае данный объект представляет собой квантовую двухуровневую систему, способную когерентно взаимодействовать с одиночными фотонами. В данной работе



рассматривается алгоритм выполнения двухкубитной операции “контролируемое-НЕ” (controlled-NOT, CNOT) на фотонных кубитах с пространственной (двухрельсовой) кодировкой. Квантовый узел, обеспечивающий взаимодействие кубитов, формируется из одной или нескольких квантовых точек (КТ), которые обмениваются квантом энергии с фотонными модами [24–26]. Оптическая активность КТ и ее влияние на прохождение одного фотона через узел зависит от того, в каком электронном (основном или возбужденном) состоянии она находится. В свою очередь, состояние КТ определяется тем, был ли поглощен ею другой фотон или нет. Дополнительным инструментом контроля является выбор ортогональных направлений поляризации фотонов для контролирующего и контролируемого кубитов. В этом случае фотоны разных кубитов взаимодействуют с разными переходами КТ в соответствии с правилами отбора. Кроме того, разработана схема с двумя КТ, связанными за счет взаимодействия Ферстера. Она позволяет увеличить расстояние между модами и тем самым подавить неконтролируемый фотонный перенос внутри контролируемого кубита.

Выбор волноводов в качестве носителей для кубитов позволяет естественным образом обеспечить поступление и отвод фотонов из квантового узла. Существуют различные виды волноводов, такие как простейшие структуры прямоугольного и круглого сечения [27], волноводы на основе фотонных кристаллов (ФК) [28], а также сегментированные волноводы [29], которые находят применение в современной нанооптике. Например, благодаря тому, что в ФК зависимость частоты от волнового вектора фотона (дисперсия) является нелинейной, волноводы на их основе могут использоваться как замедлители света [30, 31]. В работе [32] продемонстрирована конструкция оптического фильтра, базирующегося на оптическом взаимодействии обычного волновода с ФК-резонатором. Взаимодействие мод волновода с квантовой системой, которая может поглощать/излучать фотоны, может существенно повлиять на его оптические свойства. Однофотонный транспорт через волновод, где находится трехуровневый атом, теоретически исследовался в работе [33]. Было показано, что наличие такого элемента внутри волновода приводит к возникновению дополнительных минимумов в спектре пропускания. В нашей работе для усиления взаимодействия КТ с оптическими модами в квантовом узле мы предлагаем поместить квантовые точки в высокодобротные микрорезонаторы (МР), которые, благодаря фотонному перескоку, в свою очередь взаимодействуют с волноводами кубитов. С помощью численного решения уравнений Максвелла методом конечных разностей во временной области проведено моделирование спектральных характеристик элементов квантового узла и изучено влияние геометрических параметров системы на его функциональность.

## 2. ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Принцип кодирования квантовой информации с помощью однофотонных (фоковских) состояний известен уже почти три десятилетия. Наиболее простым вариантом такого представления кубита является отождествление его логических состояний “ноль” и “единица” с количеством фотонов  $n = 0$  и  $n = 1$  в моде волновода или МР [1]. Другой способ кодировки базируется на выборе в качестве логических состояний кубита однофотонных комбинаций  $\{n_1 = 1, n_2 = 0\}$  и  $\{n_1 = 0, n_2 = 1\}$  двух мод [34–36]. Эти моды могут поддерживаться одним волноводом (МР) и иметь ортогональную поляризацию или принадлежать двум волноводам (МР), находящимся на определенном расстоянии друг от друга. Несмотря на более сложный дизайн, двухмодовый вариант фотонного кубита обладает несколькими важными преимуществами по сравнению с одномодовым. Во-первых, его логические состояния имеют одинаковую энергию, что исключает набег их относительной фазы. Во-вторых, размещение мод на определенном расстоянии значительно расширяет возможности управления кубитом. В-третьих, вся совокупность однокубитных вращений может быть выполнена с использованием средств линейной оптики (светоделителей и фазовращателей) при комнатной температуре. Трудность заключается в отсутствии подходящего материала с нелинейными свойствами (эффектом Керра), позволяющего реализовать условную двухкубитную операцию, которая входит в один из универсальных наборов.

Одним из подходов к решению данной проблемы является создание искусственной нелинейной среды, сформированной из оптического МР и квантовой двухуровневой системы (свободный атом, полупроводниковая КТ, дефект в кристалле) [37–39]. Располагая такой объект на пути движения фотона, можно добиться его когерентного поглощения двухуровневой системой, после чего она уже не может поглотить второй фотон. Таким образом, эволюция второго фотона зависит от прохождения первого (контролирующего) фотона через систему. Используя данный принцип и дополняя его некоторыми условиями, мы разработали схему реализации двухкубитного вентиля “контролируемое-НЕ” на фотонных кубитах с пространственной кодировкой. Пусть контролирующий (контролируемый) кубит представлен двумя невзаимодействующими волноводами, каждый из которых поддерживает одну моду с  $x(y)$  поляризацией. Трехуровневая КТ с основным электронным состоянием  $|g\rangle$  и двумя возбужденными состояниями  $|x\rangle$  и  $|y\rangle$  расположена вблизи волноводов контролируемого кубита и волновода контролирующего кубита, соответствующего состоянию “ноль”. Переход  $|g\rangle \leftrightarrow |x\rangle$  в КТ связан с модой  $x$  этого волновода, а переход  $|g\rangle \leftrightarrow |y\rangle$  связан с модами  $y$  двух

волноводов контролируемого кубита. Частоты Раби обмена квантом между модами и КТ для соответствующих переходов равны  $\Omega_{0,x}$  и  $\Omega_{0(1),y}$ . Один из возможных вариантов реализации схемы показан на рис. 1, где КТ расположена в пучности моды микрорезонатора и косвенно (через оптическую связь МР и волноводов) взаимодействует с модами волноводов контролирующего и контролируемого кубитов. Гамильтониан системы имеет вид

$$\begin{aligned}
 H = & \omega_{0,c} a_{0,c}^+ a_{0,c} + \omega_{1,c} a_{1,c}^+ a_{1,c} + \omega_{0,t} a_{0,t}^+ a_{0,t} + \\
 & + \omega_{1,t} a_{1,t}^+ a_{1,t} + \omega_x |x\rangle\langle x| + \omega_y |y\rangle\langle y| + \\
 & + \left[ \begin{aligned} & \Omega_{0,x} a_{0,c}^+ |g\rangle\langle x| + \\ & + (\Omega_{0,y} a_{0,t}^+ + \Omega_{1,y} a_{1,t}^+) |g\rangle\langle y| + h.c. \end{aligned} \right] + \\
 & + J(a_{0,t}^+ a_{1,t} + a_{1,t}^+ a_{0,t}),
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

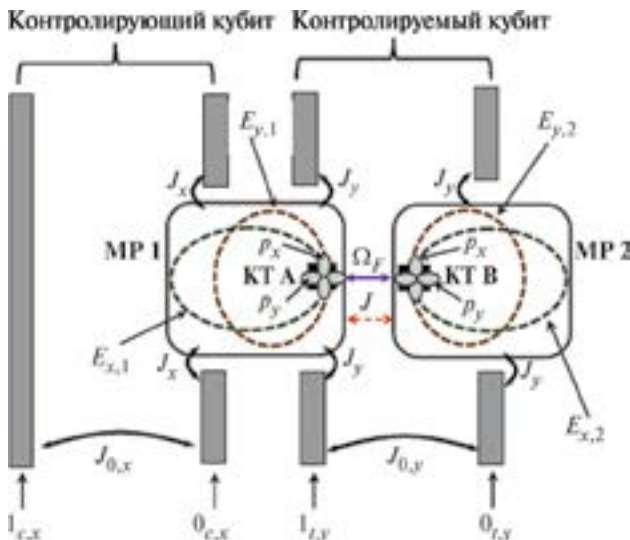
где  $\omega_{0(1),c}$  и  $\omega_{0(1),t}$  — частоты мод волноводов, контролирующие логическое состояние  $0(1)$  контролирующего ( $c$ ) и контролируемого ( $t$ ) кубитов. Здесь мы опустили индексы, указывающие на поляризацию мод. Кроме того, выражение (1) учитывает и нежелательный процесс прямого фотонного

туннелирования между волноводами контролируемого кубита с частотой Раби  $J$ .

Анализируя гамильтониан (1), нетрудно увидеть, что его компонента, связанная с контролируемым кубитом, описывает обмен одиночным фотоном между волноводами. В данном случае КТ играет роль светоделителя, работа которого зависит от состояния контролирующего кубита. В резонансном режиме ( $\omega_{0,t} = \omega_{1,t} = \omega_y$ ), когда заселенность возбужденного состояния  $|y\rangle$  равна нулю только в моменты времени  $T = \pi(k+1)/\Omega_y$ , КТ функционирует как стробоскопический инвертор (NOT). В нерезонансном режиме ( $\omega_{0,t} = \omega_{1,t}$ ,  $|\omega_y - \omega_{0(1),t}| \gg \omega_y$ ) вероятность возбуждения КТ не превышает 0.001–0.01, а заселенность практически целиком сосредоточена в логическом подпространстве фотонного кубита. Это позволяет получить произвольную суперпозицию базисных состояний кубита. Контроль динамики волноводов подразумевает или подавление прямого обмена энергией между ними, или переход к новому базису, представленному четной и нечетной суперпозициями однофотонных состояний их мод. Поскольку величина  $J$  (интеграл перекрытия полей мод) экспоненциально убывает с расстоянием между ними, то, располагая волноводы на значительном удалении, можно ослабить их фотонную связь. Однако при этом будут уменьшаться и частоты Раби, пропорциональные амплитуде поля моды в области размещения КТ. С другой стороны, смена базиса требует включения в схему дополнительных элементов на входе и выходе (интерферометры и поляризаторы).

Альтернативный вариант дизайна предполагает замену одной КТ двумя (КТ А и КТ В) с близкими параметрами, которые связаны друг с другом благодаря эффекту Ферстера [40–43]. Если частоты переходов в данных КТ находятся в резонансе, то электронное возбуждение будет осциллировать между КТ с частотой, соответствующей энергии Ферстера  $\Omega_F$ . Тогда, фиксируя положение КТ А (В) вблизи первого (второго) волновода и увеличивая расстояние между волноводами  $L$ , мы сохраняем величину частоты Раби  $\Omega_{0(1),y}$ , подавляя прямую фотонную связь между волноводами. В самом деле, если  $J$  зависит от  $L$  экспоненциально, то  $\Omega_F$  ведет себя как  $1/L^3$ . Электронное возбуждение в двойной симметричной квантовой точке (далее — ДКТ) соответствует одной из суперпозиций возбужденных состояний отдельных КТ,  $|\pm_y\rangle = (1/\sqrt{2})[|y_A, g_B\rangle \pm |g_A, y_B\rangle]$ , где индекс А (В) обозначает состояние, локализованное в соответствующей КТ. Данные состояния являются собственными состояниями гамильтониана

$$\begin{aligned}
 H_F = & \Omega_F [|y_A, g_B\rangle\langle g_A, y_B| + h.c.] = \\
 = & \Omega_F [ |+_y\rangle\langle +_y| - |-_y\rangle\langle -_y| ]
 \end{aligned}
 \tag{2}$$



**Рис. 1.** Схема квантового узла, который реализует двухкубитную операцию CNOT на фотонных кубитах. Контролирующий (контролируемый) кубит представлен двумя волноводами, каждый из которых поддерживает одну моду с  $x(y)$  поляризацией. Их энергии взаимодействия  $J_{0,x(y)}$  предполагаются малыми. Квантовые точки КТ А и КТ В расположены в пучностях мод  $E_{x(y),1}$  и  $E_{x(y),2}$  микрорезонаторов МР 1 и МР 2. Оба МР обмениваются фотонами друг с другом, волноводами контролируемого кубита и волноводом контролирующего кубита со скоростями  $J_x$ ,  $J_y$  и  $J_x$ , соответственно. Электронные переходы между состояниями  $g$  и  $p_{x(y)}$  в каждой из КТ косвенно связаны с соответствующими модами волноводов через МР. Прямой обмен энергией между КТ происходит под влиянием взаимодействия Ферстера со скоростью  $\Omega_F$ .

с энергиями  $\pm\Omega_F$ . Таким же образом можно организовать не прямое взаимодействие между волноводом контролирующего кубита и светоделителем путем размещения в его окрестности третьей КТ С, возбужденное состояние которой будет гибридизироваться с КТ А с образованием суперпозиций  $|\pm_x\rangle = (1/\sqrt{2})[|x_A, g_C\rangle \pm |g_A, x_C\rangle]$ . Однако следует помнить, что добавление новых КТ требует и дополнительных средств контроля над их состоянием (затворы).

Описанный алгоритм предполагает, что фотон контролирующего кубита взаимодействует с узлом, реализующим вентиль CNOT, раньше, чем фотон контролируемого кубита. Время запаздывания  $\Delta T$  не может быть меньше, чем время  $T_x = \pi/\Omega_{0,x}$  перехода фотона из волновода в электронное возбужденное КТ, и при этом оно должно быть значительно короче, чем минимальное время потери когерентности, то есть  $T_x < \Delta T \ll \min(\tau_{\text{decoh}})$ . После перехода КТ в возбужденное состояние  $|x\rangle$  необходимо отстроить частоту  $\omega_x$  от частоты  $\omega_{0,c}$  волновода, чтобы исключить обратный переход. Теперь, когда состояние КТ связано с состоянием контролирующего кубита, в схему вводится фотон контролируемого кубита. Он или остается в исходном волноводе, если КТ возбуждена, или переходит в соседний волновод за время  $T_y = \pi/\Omega_{0(1),y}$ , если КТ находится в основном состоянии. Далее мы предполагаем, что  $\Omega_y = \Omega_{0,y} = \Omega_{1,y}$ . На завершающем этапе алгоритма возбуждение из КТ возвращается назад в моду волновода после выключения импульса отстройки, восстанавливая тем самым контролирующий кубит.

Чтобы описать прохождение фотонов через узел, мы зададим частоты Раби и отстройки как функции времени в виде прямоугольных импульсов:

$$\Omega_x(t) = \begin{cases} 0, t < 0 \\ \Omega_{0,x}, 0 < t < 2T_x + T_y; \Omega_y(t) = \\ 0, t > 2T_x + T_y \end{cases}$$

$$= \begin{cases} 0, t < T_x \\ \Omega_y, T_x < t < T_x + T_y; \delta_x(t) = \\ 0, t > T_x + T_y \end{cases} \quad (3)$$

$$= \begin{cases} 0, t < T_x \\ \delta_x, T_x < t < T_x + T_y. \\ 0, t > T_x + T_y \end{cases}$$

Зависимость вектора состояния системы от времени находится путем решения уравнения Шредингера

$$-i \frac{\partial |\Psi\rangle}{\partial t} = H |\Psi\rangle \quad (4)$$

с гамильтонианом (1). Вектор состояния представлен суперпозицией базисных состояний

электрон-фотонной системы с зависящими от времени коэффициентами,

$$|\Psi\rangle = c_{00}|0,0\rangle|g\rangle + c_{10}|1,0\rangle|g\rangle + c_{01}|0,1\rangle|g\rangle + \\ + c_{11}|1,1\rangle|g\rangle + c_{v0}|v,0\rangle|x\rangle + c_{v1}|v,1\rangle|x\rangle + \\ + c_{0v}|0,v\rangle|y\rangle + c_{1v}|1,v\rangle|y\rangle, \quad (5)$$

где двухкубитные базисные состояния  $|j,k\rangle (j,k = 0,1)$  связаны с фоковскими состояниями четырех волноводов, представляющих контролирующий и контролируемый кубиты, следующим образом:

$$|0,0\rangle = |0_c, 1_c, 0_t, 1_t\rangle, |1,0\rangle = |1_c, 0_c, 0_t, 1_t\rangle, |0,1\rangle = \\ = |0_c, 1_c, 1_t, 0_t\rangle, |1,1\rangle = |1_c, 0_c, 1_t, 0_t\rangle. \quad (6)$$

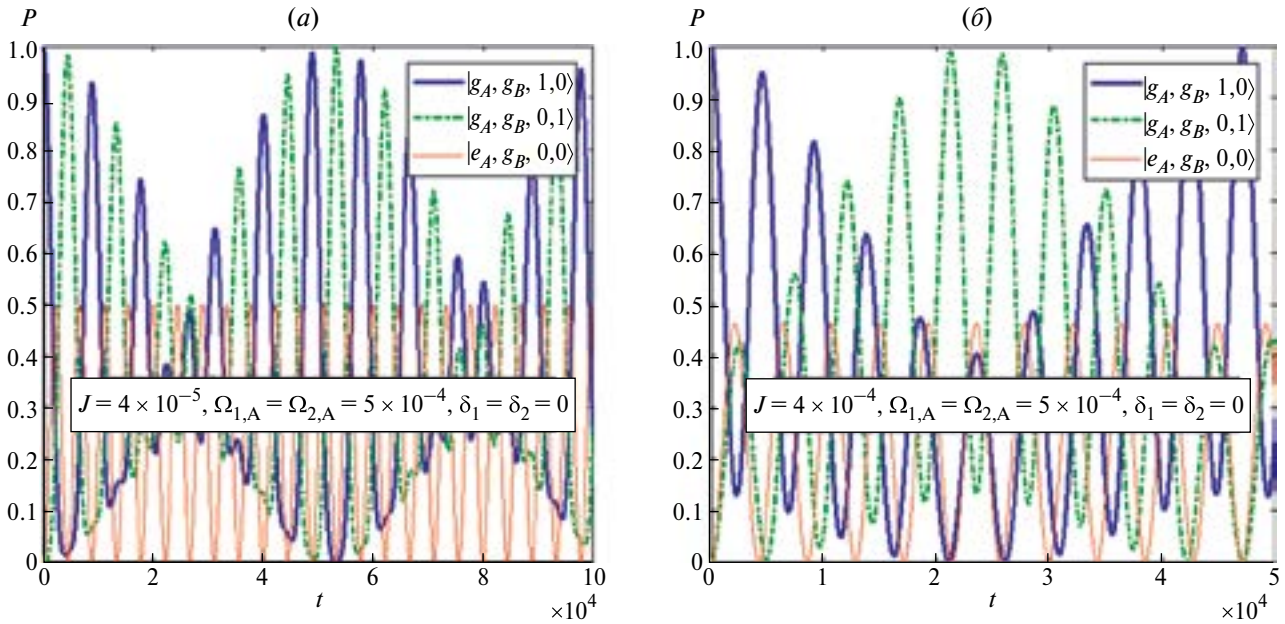
В соответствии со схемой, показанной на рис. 1, состояние “ноль (единица)” соответствует нахождению фотона в правом (левом) волноводе. Вектор  $|v\rangle$  на левой (правой) позиции обозначает вакуумное состояние обоих волноводов контролирующего (контролируемого) кубита, то есть

$$|v,0\rangle = |0_c, 0_c, 0_t, 1_t\rangle, |v,1\rangle = |0_c, 0_c, 1_t, 0_t\rangle, |0,v\rangle = \\ = |0_c, 1_c, 0_t, 0_t\rangle, |1,v\rangle = |1_c, 0_c, 0_t, 0_t\rangle. \quad (7)$$

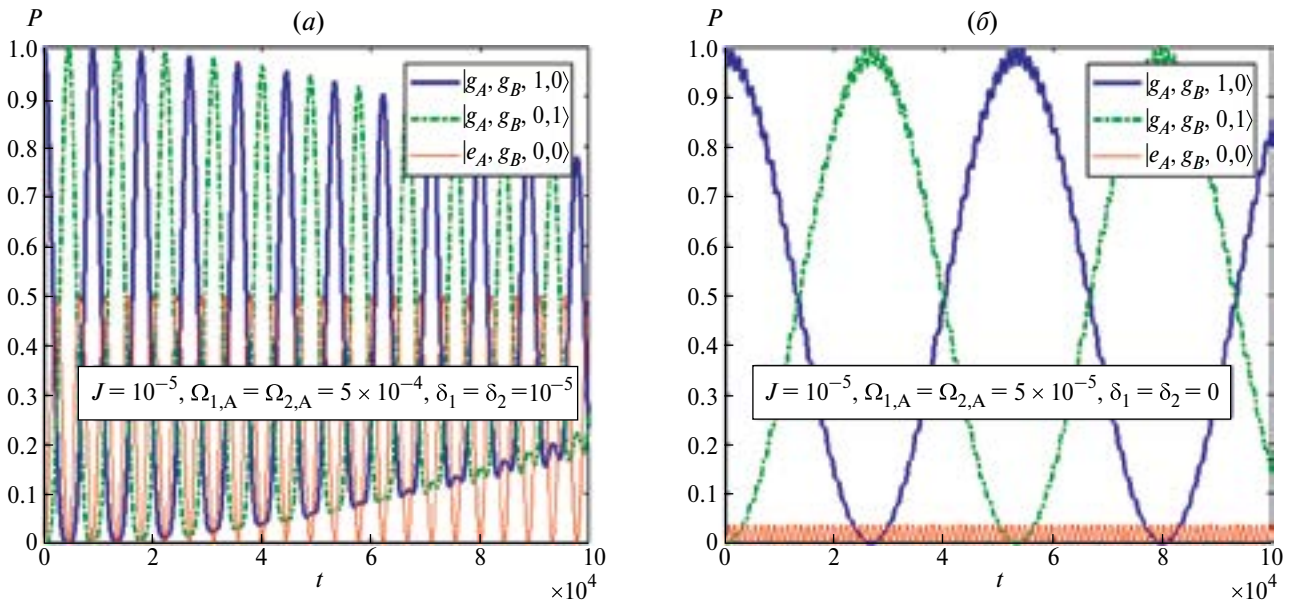
Здесь учтено, что фотоны мод с разной поляризацией возбуждают электронные переходы в КТ, разрешенные правилами отбора, и не взаимодействуют между собой. В следующем разделе мы получим решения уравнения (4), описывающие процесс контролируемой инверсии, для нескольких вариантов дизайна квантового узла.

### 3. ИНВЕРТИРОВАНИЕ ФОТОННОГО КУБИТА С ПОМОЩЬЮ ОДНОЙ КВАНТОВОЙ ТОЧКИ

Начнем с рассмотрения модели узла, где перенос фотона между модами контролируемого кубита, соответствующий однокубитному вентилю NOT, производится через одиночную КТ. Оптическая симметричная однофотонная  $\Lambda$ -схема дипольных переходов связывает состояния  $|1,0\rangle|g\rangle$ ,  $|1,1\rangle|g\rangle$  и  $|1,v\rangle|y\rangle$ . Помимо оптического переноса фотона, который возможен, только если КТ находится в основном состоянии, присутствует и прямой туннельный перенос, совершающийся без участия КТ. Чтобы исключить его, следует увеличить расстояние между пучностями мод. При этом неизбежно уменьшаются и частоты Раби, так как КТ, по предположению, равноудалена от каждой из мод. Влияние данного процесса на контролируемую динамику заселенностей электрон-фотонных состояний узла приводит к изменению длительности операции. На рис. 2 показаны графики зависимостей заселенностей от времени для случаев, когда скорость прямого переноса  $J$  много



**Рис. 2.** Графики зависимостей заселенностей базисных состояний от времени для схемы непрямого переноса фотона между волноводами контролируемого кубита через КТ А. Учитывается нежелательный эффект прямого фотонного туннелирования с малыми (а) и промежуточными (б) скоростями  $J$ . Все параметры даны в единицах частоты оптического перехода в КТ.



**Рис. 3.** Графики зависимостей заселенностей базисных состояний от времени для схемы непрямого переноса фотона между волноводами через КТ А с учетом малых (а) и больших (б) отстроек частот подсистем. Предполагается слабая прямая туннельная связь между однофотонными состояниями мод. Все параметры даны в единицах частоты оптического перехода в КТ.

меньше частоты  $\Omega_y$ , и когда эти параметры сопоставимы. Частоты переходов КТ и мод волновода совпадают (резонанс). Ниже мы используем обозначения для модели с двумя КТ (А и В), где состояния  $|g_A, g_B, 1, 0\rangle$ ,  $|g_A, g_B, 0, 1\rangle$  и  $|e_A, g_B, 0, 0\rangle$  соответствуют состояниям только что введенной  $\Lambda$ -схемы (позиция для фотона контролирующего кубита, находящегося в состоянии 1, не показана).

Частоты Раби равны  $\Omega_A = \Omega_B = \Omega_y$ . Как можно видеть, перенос фотона между модами через КТ А имеет место в обоих случаях, но быстрые оптические осцилляции Раби модулируются секулярным процессом фотонного туннелирования. Если  $J \ll \Omega$ , то это приводит к уменьшению первого максимума заселенности для конечного состояния (рис. 2, а). Увеличение  $J$  сопровождается

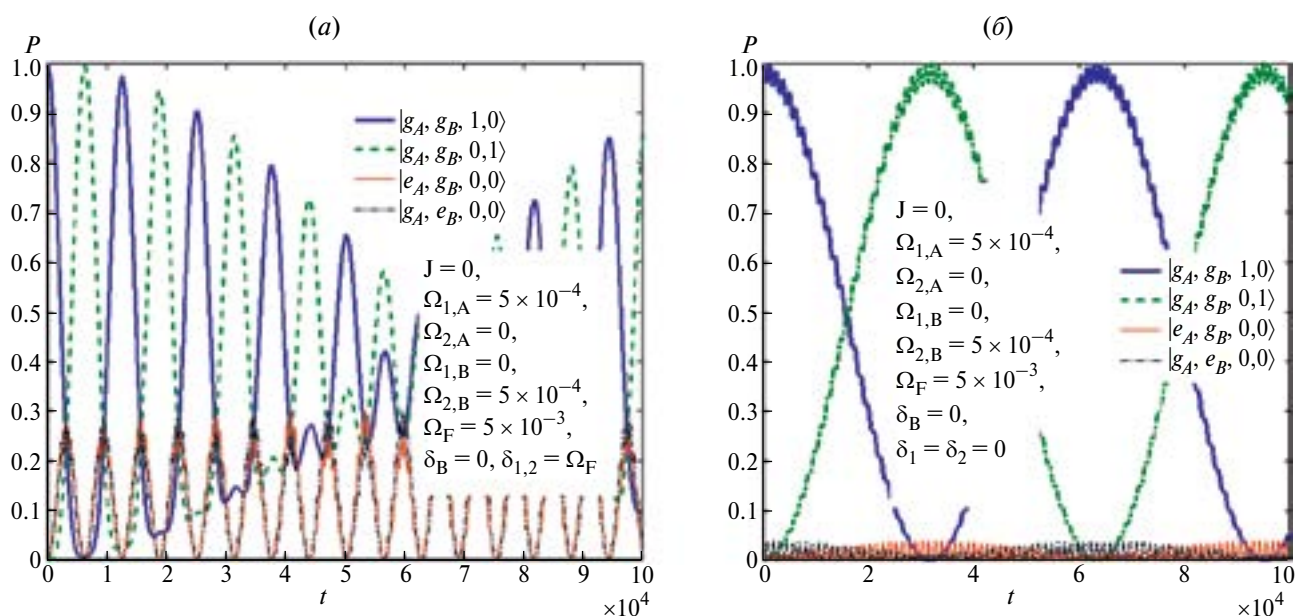
сокращением периода медленных секулярных осцилляций (рис. 2, б), а также плавным снижением заселенности промежуточного состояния с возбужденной КТ А. Дальнейший рост скорости фотонного туннелирования по сравнению с частотами Раби приводит к блокаде обмена энергией между КТ и модами, исключая влияние электронного состояния КТ на взаимодействие мод. Поскольку мы продолжаем работать в базе с модами невзаимодействующих волноводов, то желаемый результат (контролируемый КТ А перенос фотона между модами) может быть достигнут, только если параметр  $J$  существенно меньше, чем частоты Раби. Все следующие данные получены для этого случая.

Еще одним параметром, регулирующим эволюцию электрон-фотонных состояний узла, является отстройка (разность)  $\delta_{1(2)}$  частот КТ и мод волноводов. Если она мала по сравнению с частотами Раби (рис. 3, а), то на зависимости заселенностей от времени можно наблюдать слабую модуляцию рабиевских осцилляций, характерных для резонансной трехуровневой  $\Lambda$ -схемы. В случае больших отстроек графики демонстрируют преимущественно двухуровневые осцилляции заселенностей однофотонных состояний мод и высокочастотные осцилляции с малой амплитудой возбужденного состояния КТ. Увеличение отстройки вызывает сглаживание основных графиков и уменьшение амплитуды промежуточного состояния. Таким образом, можно говорить о локализации заселенности системы в подпространстве однофотонных состояний мод волноводов и о виртуальном (рамановском) возбуждении КТ А.

Анализируя полученные данные, мы делаем вывод о возможности контролируемой инверсии двухкубитных состояний  $|1,0\rangle$  и  $|1,1\rangle$  с помощью КТ, находящейся в основном состоянии. Серьезным препятствием остается прямой (неконтролируемый) перенос фотона между модами, обусловленный эванесцентным перекрытием их полей в области расположения КТ. Как мы выяснили, для его подавления следует увеличивать расстояние между волноводами. При этом для сохранения высокой эффективности взаимодействия мод с электронными переходами в КТ необходимо заменить одну КТ на цепочку из двух и более КТ, связанных за счет эффекта Ферстера.

#### 4. ИНВЕРТИРОВАНИЕ ФОТОННОГО КУБИТА С ПОМОЩЬЮ ИСКУССТВЕННОЙ МОЛЕКУЛЫ ИЗ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

Чтобы проиллюстрировать принцип организации взаимодействия между удаленными модами через КТ-структуру, мы рассмотрим две одинаковых одноэлектронных КТ А и В. Они формируют двухэлектронную молекулу или двойную квантовую точку (ДКТ), где связь между КТ осуществляется благодаря ферстеровскому взаимодействию. При этом каждая из них обменивается энергией только с ближайшим волноводом. Будем предполагать межмодовое расстояние настолько большим, что фотонным туннелированием можно полностью пренебречь, но при этом и частота Раби, и энергия Ферстера превосходят скорости диссипативных процессов. Кроме того, нас будет интересовать



**Рис. 4.** Графики зависимостей заселенностей базисных состояний от времени для схемы непрямого переноса фотона между волноводами через ДКТ в резонансном (а) и нерезонансном (б) режимах. Предполагается сильная ферстеровская связь между одноэлектронными состояниями КТ. Все параметры даны в единицах частоты оптического перехода в КТ.

режим, в котором ферстеровский обмен энергией в наноструктуре происходит значительно быстрее, чем рабиевский процесс. Как мы выяснили, это приводит к формированию гибридизированных (молекулярных) состояний КТ, частоты переходов которых смещены относительно частот изолированных КТ на величину  $\pm\Omega_F$ . Важным параметром, влияющим на квантовую эволюцию системы, остается отстройка частот подсистем. В данном случае это частоты мод и одна из частот гибридизированных состояний. На рис. 4 приведены зависимости заселенностей от времени для резонансного и нерезонансного режимов. Четырехуровневые резонансные осцилляции наблюдаются для отстройки  $\delta_{1(2)} = \Omega_F$ . Здесь модуляция переноса фотона с частотой Раби обусловлена конечной энергией Ферстера, а значит, и конечной скоростью переноса электронного возбуждения внутри ДКТ. Тем не менее, уже для отношения  $\Omega_{1(2)}/\Omega_F = 0.1$  амплитуда первого максимума конечного состояния (вероятность переноса фотона) близка к 1. Выбирая частоты мод волноводов равными частотам переходов в изолированных КТ, которые отстроены от молекулярных частот, мы переходим в нерезонансный режим. Как и в предыдущем разделе, такой тип квантовой эволюции соответствует локализации заселенности системы в однофотонных состояниях. Для указанного отношения энергий Раби и Ферстера максимальная заселенность возбужденных состояний ДКТ не превышает 0.03. Время переноса увеличивается примерно в 10 раз по сравнению с резонансным режимом. Добавим, что для сопоставимых значений этих энергий графики заселенностей от времени демонстрируют сложное апериодическое поведение, а вероятность переноса в общем случае значительно меньше единицы.

### 5. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ КВАНТОВОГО УЗЛА

Рассмотрим более детально схему, изображенную на рис. 1, исследуя оптическое взаимодействие между ее отдельными элементами и определяя их геометрические параметры. Для усиления взаимодействия КТ А и КТ В с оптическими модами поместим квантовые точки в микродисковые МР. Чтобы обеспечить ферстеровскую связь между КТ, расположим их вблизи края микродисков МР 1 и МР 2, где они будут взаимодействовать с оптическими высокочастотными модами шепчущей галереи. Волноводы с прямоугольным сечением, моды которых представляют кубиты, находятся сбоку от соответствующих микродисков на расстоянии  $d$  от их боковой поверхности. Благодаря оптической связи между микродиском и волноводом, фотоны, поступающие в систему через волноводы, косвенно взаимодействуют с КТ, возбуждая в ней электронные переходы. Будем полагать, что микродиски и волноводы изготовлены из GaAs с показателем

преломления 3.4, микродиски имеют радиус  $R$  и толщину  $h$ , а волноводы — ширину  $b$  и толщину, совпадающую с толщиной микродисков. Для моделирования спектральных характеристик элементов системы мы использовали метод конечных разностей во временной области, который позволяет рассчитать частоты и пространственное распределение электромагнитного поля для взаимодействующих волноводов и микродисков.

Сначала подберем размеры одиночного волновода так, чтобы он поддерживал две ортогональные моды  $x$  и  $y$ , частоты которых близки к частотам электронных переходов  $|g\rangle \leftrightarrow |x\rangle$  и  $|g\rangle \leftrightarrow |y\rangle$  в зоне проводимости GaAs-КТ. Характерная частота таких переходов для КТ с размерами  $\sim 10$  нм составляет примерно 0.1 эВ, что соответствует длине волны фотона  $\lambda_0 = 12$  мкм. Если толщина волновода составляет  $h = 1.77$  мкм, а его ширина равна  $b = 1.7$  мкм, 3 мкм или 6 мкм, то на оптическом спектре вблизи  $\lambda_0$  наблюдаются пики  $x(y)$ -мод с длиной волны  $\lambda_{x(y)} = 11.9$  мкм (11.7 мкм), у которых электрическое (магнитное) поле направлено перпендикулярно поверхности волновода. Наличие других волноводов в схеме приводит к взаимодействию между ними и к возможному нежелательному перескоку фотонов между кубитами (см. п. 3). Для эффективной работы вентиля CNOT, необходимо разместить волноводы на таком расстоянии  $L$  друг от друга, чтобы величина их оптического взаимодействия  $J$  была намного меньше частот Раби  $\Omega_{0,x}$  и  $\Omega_{0(1),y}$ , а также энергии  $\Omega_F$  ферстеровского взаимодействия КТ А и КТ В. С целью оценки значения  $L$  мы рассчитали оптический спектр двух одинаковых волноводов и вычислили зависимость  $J(L)$  для  $x$ - и  $y$ -мод при различных значениях ширины волноводов  $b$ . В рамках модели, аналогичной приближению сильной связи [44], выражение для коэффициента  $J$  оптического взаимодействия двух одинаковых волноводов имеет вид

$$J = \frac{\omega_2 - \omega_1}{2}, \tag{8}$$

где  $\omega_{1(2)}$  — частоты спектральных пиков (мод), получившихся в результате расщепления моды одиночного волновода. Число пучностей поля вдоль оси распространения света в волноводах при фиксированной длине волны  $\lambda_{x(y)}$  определяется их шириной: чем она больше, тем меньше пучностей (рис. 5). Распределение электрического поля для моды с частотой  $\omega_{1(2)}$  является четным (нечетным) относительно линии, проходящей между волноводами на одинаковом расстоянии от них. Видно, что для более тонких волноводов электромагнитное поле снаружи больше, а значит и перекрытие их полей (и оптическое взаимодействие  $J$ ) сильнее. Как и предполагалось, рост значения  $L$  ведет к экспоненциальному падению величины  $J$ , скорость которого слабо зависит от ширины  $b$  (рис. 6). Следовательно, можно подобрать расстояние между

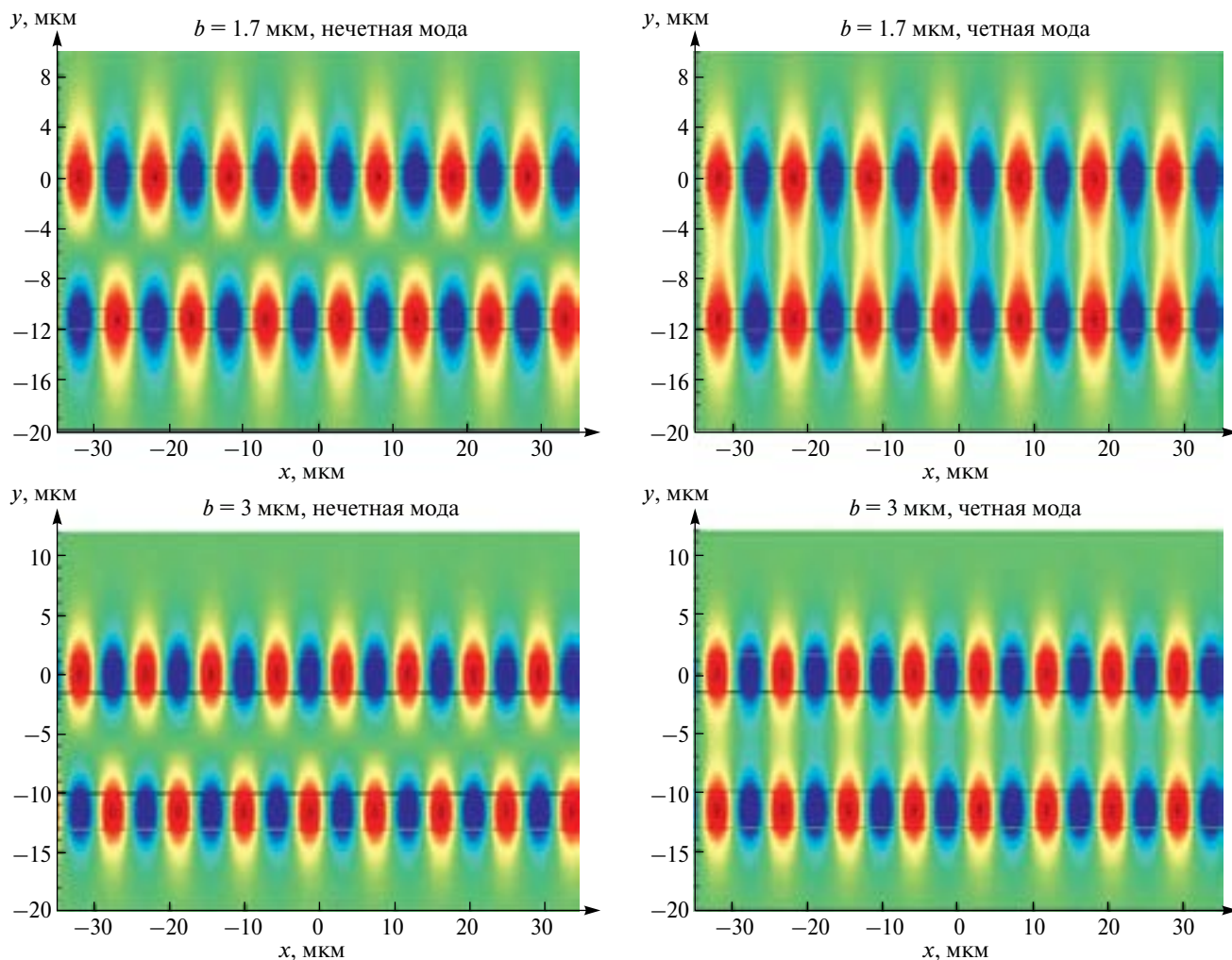


Рис. 5. Графики двумерного распределения электрического поля двух волноводов толщиной  $h = 1.77$  мкм и шириной  $b = 1.7$  мкм при  $L = 9.5$  мкм (вверху) и  $b = 3$  мкм при  $L = 8.5$  мкм (внизу) для нечетной (слева) и четной (справа)  $x$ -мод. Горизонтальными линиями обозначены границы волноводов.

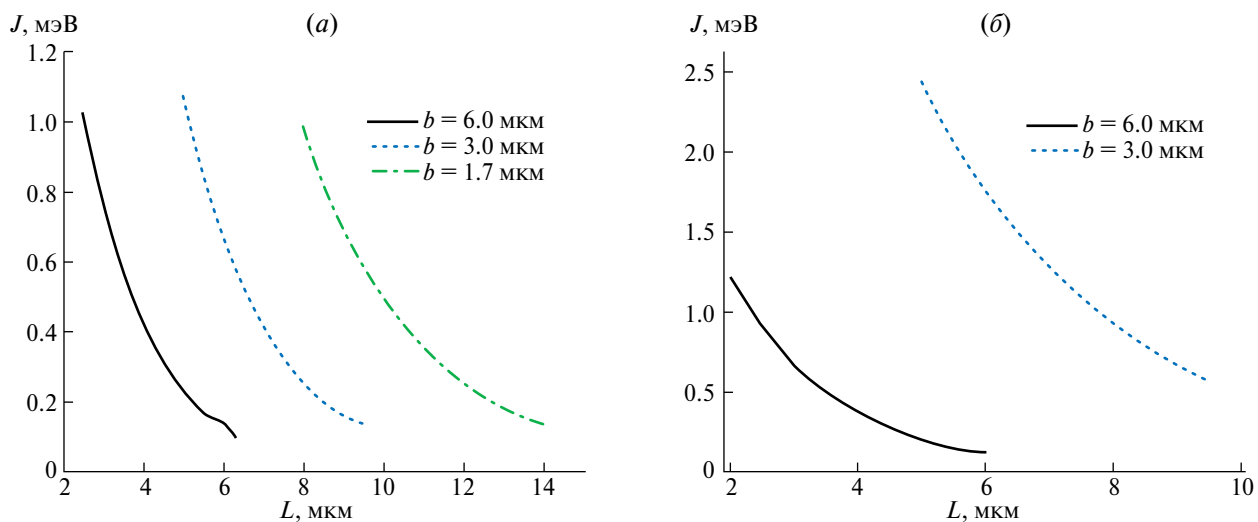
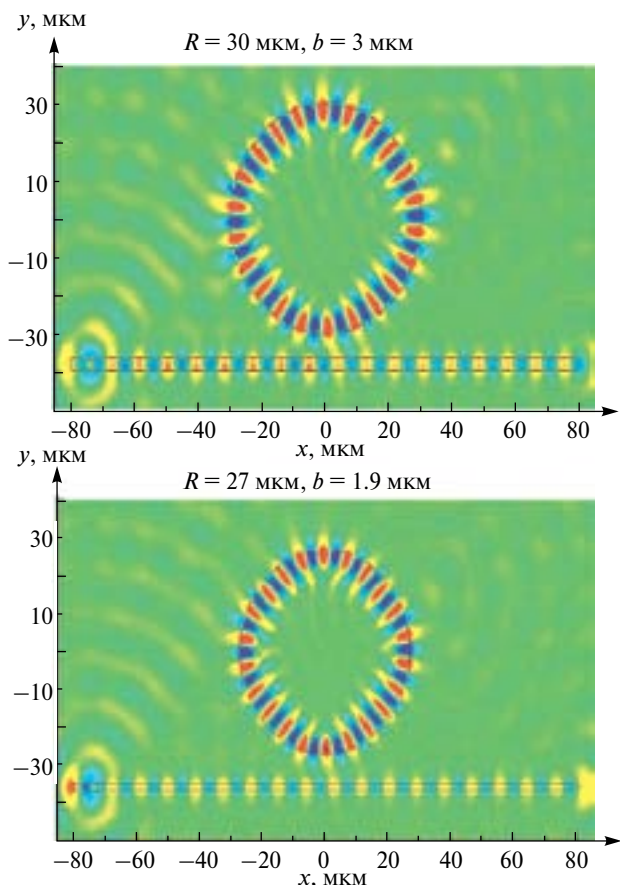


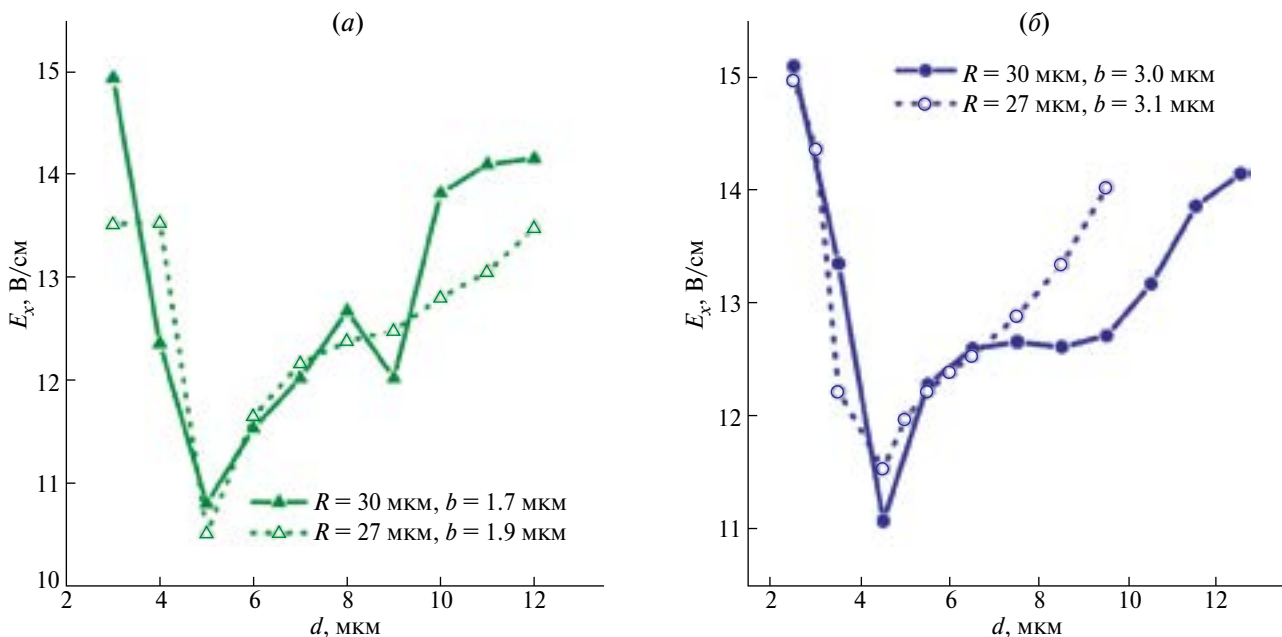
Рис. 6. Графики зависимостей коэффициента  $J$  оптического взаимодействия двух волноводов толщиной  $h = 1.77$  мкм от расстояния  $L$  между ними при различных значениях ширины  $b$  для  $x$ -моды (а) и  $y$ -моды (б).



**Рис. 7.** Графики двумерного распределения электрического поля  $x$ -моды системы, состоящей из микродиска с радиусом  $R$  и волновода с шириной  $b$ . Волновод находится на расстоянии  $d$  от микродиска. Вверху:  $R = 30$  мкм,  $b = 3$  мкм,  $d = 6.5$  мкм, внизу:  $R = 27$  мкм,  $b = 1.9$  мкм,  $d = 8$  мкм.

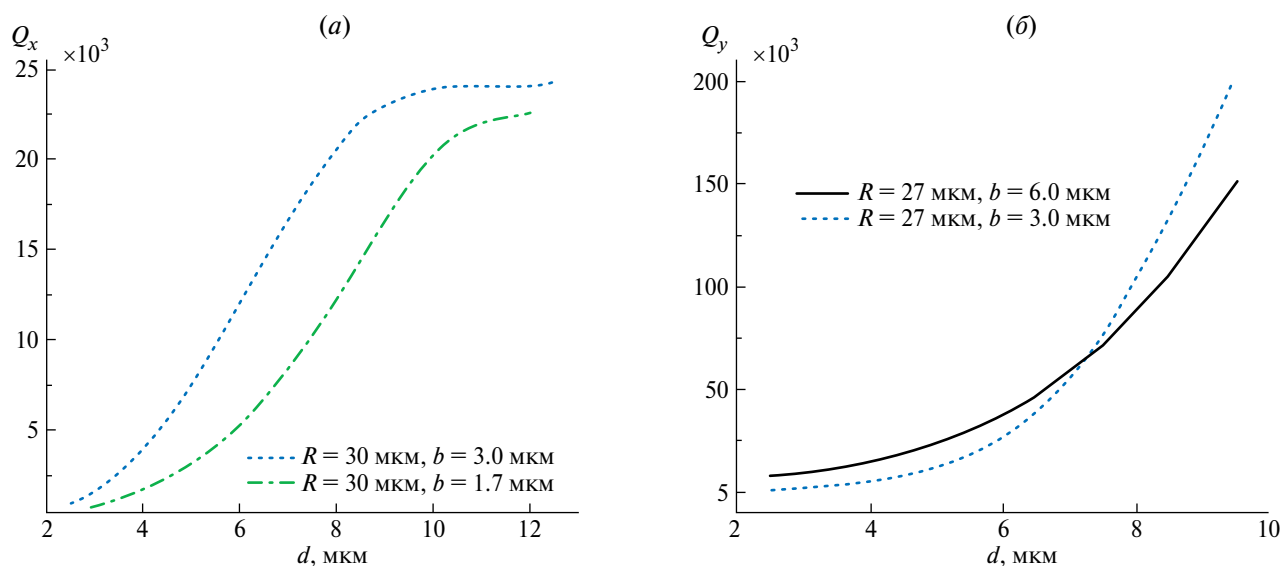
волноводами так, чтобы надлежащим образом ослабить их нежелательное взаимодействие, с учетом их ширины. Отметим также, что для  $y$ -моды величина  $J$  несколько больше, чем для  $x$ -моды, особенно для тонких волнопроводов.

Для того чтобы фотон совершил перескок из волновода в МР, необходимо, чтобы частота одной из мод шепчущей галереи микродиска находилась вблизи частоты соответствующей  $x$ - или  $y$ -моды волновода. Поэтому мы провели моделирование спектральных характеристик микродисков с различными размерами. Микродиски с геометрическими параметрами, указанными в таблице, поддерживают ТМ-моду ( $x$ -моду) и ТЕ-моду ( $y$ -моду) с близкими, но не равными частотами. Несмотря на то, что объем микродисков различается на 15%, излучательная добротность  $x$ - и  $y$ - мод более толстого диска на порядок больше. Это означает, что электромагнитное поле вне такого МР меньше и его взаимодействие с волноводом, располагающимся рядом с МР, будет слабее, чем у микродиска с меньшей толщиной  $h$ . Число пучностей электрического (магнитного) поля для данных ТМ (ТЕ)-мод равно  $m = 22$ , а максимальное значение (амплитуда) однофотонного электрического поля в пучности составляет примерно  $E_{x(y)} \sim 15$  В/см, что соответствует частоте Раби  $\Omega_{0,x(y)} \sim 10^{-5}$  эВ. Присутствие волновода рядом с микродиском приводит к несущественному сдвигу значения  $\lambda_{x(y)}$ , который уменьшается при их удалении друг от друга. Гораздо сильнее волновод влияет на электромагнитное поле в МР, так как часть поля захватывается волноводом (рис. 7). Поскольку распределение электрического поля вне микродиска описывается осциллирующей функцией Ганкеля, то зависимость



**Рис. 8.** Графики зависимости максимальной значения  $E_x$  однофотонного электрического поля для  $x$ -моды МР от расстояния  $d$  между волноводом и микродиском для тонкого волновода ( $a$ ) и волновода умеренной ширины ( $b$ ).





**Рис. 9.** Графики зависимостей излучательной добротности микродиска для  $x$ -моды при  $R = 30$  мкм,  $h = 1.77$  мкм (а) и для  $y$ -моды при  $R = 27$  мкм,  $h = 1.89$  мкм (б) от расстояния  $d$  между волноводом и микродиском при различных значениях ширины волновода  $b$ .

**Таблица.** Геометрические параметры микродисков и их спектральные характеристики вблизи  $\lambda_0 = 12$  мкм

Радиус $R$ , мкм	Толщина $h$ , мкм	Длина волны ТМ-моды $\lambda_x$ , мкм	Излучательная добротность ТМ-моды $Q_x$	Длина волны ТЕ-моды $\lambda_y$ , мкм	Излучательная добротность ТЕ-моды $Q_y$
30	1.77	11.98	$2.0 \times 10^4$	11.64	$1.5 \times 10^4$
27	1.89	11.97	$1.2 \times 10^5$	11.60	$2.9 \times 10^5$

величины  $E_{x(y)}$  от расстояния  $d$  между микродиском и волноводом носит немонотонный характер (рис. 8). Если волновод расположен в непосредственной близости к микродиску ( $d \leq b$ ), то даже незначительный рост значения  $d$  приводит к резкому уменьшению поля в микродиске, падению частоты Раби и скорости выполнения квантовой операции CNOT. При дальнейшем увеличении расстояния между микродиском и волноводом их взаимодействие уменьшается, а поле концентрируется в высокодобротном МР, поэтому величина  $E_{x(y)}$  постепенно растет.

На точность выполнения операции CNOT влияют процессы потери когерентности электронов в КТ (релаксация и дефазировка) и диссипативные оптические процессы, такие как рассеяние фотонов на дефектах и примесях, а также излучательные потери, связанные с уходом фотонов из МР. Добротность мод шепчущей галереи микродисков, изготовленных по современным технологиям, превышает величину  $10^5$  [45], однако присутствие других оптических элементов, например, волновода рядом с МР может значительно изменить ее величину. Для того чтобы выяснить, как волновод влияет на свойства МР, мы рассчитали излучательную добротность  $x$ - ( $y$ -) мод  $Q_{x(y)}$  в зависимости от расстояния  $d$  между микродиском и волноводом (рис. 9). Оказалось, что сближение волновода с МР приводит к резкому монотонному падению

величины  $Q_{x(y)}$ , а, значит, и точности квантовых операций, причем для более толстых дисков данный эффект проявляется сильнее. Так как зависимость добротности и амплитуды электрического поля в МР от ширины волновода  $b$  является незначительной, то это дает возможность изготавливать волноводы с геометрическими параметрами, которые могут варьироваться в широких пределах в соответствии с применяемыми технологиями.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе анализируется схема выполнения операции CNOT на кубитах с пространственной кодировкой в однофотонные состояния мод волнопроводов. Активным элементом схемы является квантовый узел, включающий в себя микрорезонаторы с квантовыми точками. Выполнение контролируемой инверсии одного из кубитов обусловлено состоянием другого (контролирующего) кубита, фотон которого в зависимости от нахождения в том или другом волноводе может обратимо поглощаться КТ узла или проходить его без задержки. Если КТ остается в основном состоянии, то инверсия кубита (обмен однофотонными амплитудами мод волнопроводов) может осуществляться несколькими способами. Резонансное управление дает возможность провести эту операцию достаточно быстро, в то время как нерезонансная эволюция

кубита позволяет реализовать его произвольное вращение. Обмен состояниями волноводов может быть выполнен не напрямую, а опосредованно через вторую КТ, которая связана с первой КТ взаимодействием Ферстера. В каждом из подходов необходимо подавлять прямой (неконтролируемый) перенос электромагнитной энергии в системе волноводов, подбирая надлежащим образом материал, температуру, размеры и взаимное расположение каждого из компонентов схемы.

С помощью численного решения уравнений Максвелла методом конечных разностей во временной области проведено моделирование спектральных характеристик элементов квантового узла. Подобраны геометрические параметры волноводов и микродисков так, чтобы они поддерживал две ортогональные моды, частоты которых близки к частотам электронных переходов в зоне проводимости прямоугольной GaAs-КТ. Исследовано оптическое взаимодействие мод двух волноводов и микродиска с волноводом. Показано, что оптическое взаимодействие более тонких волноводов между собой сильнее, поэтому для эффективной работы квантового узла расстояние между ними должно быть больше. Присутствие волновода рядом с микродиском приводит к перераспределению электромагнитного поля между этими элементами и как следствие — к уменьшению излучательной добротности МР и снижению точности выполнения квантовой операции CNOT. Кроме того, оказалось, что расстояние между микродиском и волноводом влияет и на ее скорость.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме № FFNN-2022–0016 “Фундаментальные и прикладные исследования в области разработки методов высокоточного моделирования и контроля элементной базы квантовых компьютеров”.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dietrich C.P., Fiore A., Thompson M.G., Kamp M., and Höfling S.* GaAs integrated quantum photonics: Towards compact and multi-functional quantum photonic integrated circuits // *Las. Photon. Rev.* 2016. V. 10. P. 870.
2. *Ramakrishnan R.K., Ravichandran A.B., Mishra A., Kaushalram A., Hegde G., Talabattula S., Rohde P.P.* Integrated photonic platforms for quantum technology: A review // *ISSS Journal of Micro and Smart Systems.* 2023. V. 12. P. 83.
3. *Adcock J.C., Bao J., Chi Y., Chen X., Bacco D., Gong Q., Oxenlowe L.K., Wang J., Ding Y.* Advances in silicon quantum photonics // *IEEE Journal Of Selected Topics Of Quantum Electronics.* 2021. V. 27. P. 1.

4. *Wan N.H., Lu T.-J., Chen K.C., Walsh M.P., Trusheim M.E., De Santis L., Bersin E.A., Harris I.B., Mouradian S.L., Christen I.R., Bielejec E.S., Englund D.* Large-scale integration of artificial atoms in hybrid photonic circuits // *Nature.* 2020. V. 583. P. 226.
5. *Atatüre M., Englund D., Vamivakas N., Lee S.-Y., Wrachtrup J.* Material platforms for spin-based photonic quantum technologies // *Nat. Rev. Mat.* 2018. V. 3. P. 38.
6. *Ruf M., Wan N.H., Choi H., Englund D., Hanson R.* Quantum networks based on color centers in diamond // *Journ. Appl. Phys.* 2021. V. 130. P. 070901.
7. *Elshaari A.W., Pernice W., Srinivasan K., Benson O., Zwiller V.* Hybrid integrated quantum photonic circuits // *Nat. Photon.* 2020. V. 14. P. 285.
8. *Davanco M., Liu J., Sapienza L., Zhang C.-Z., Cardoso J.V.M., Verma V., Mirin R., Nam S.W., Liu L., Srinivasan K.* Heterogeneous integration for on-chip quantum photonic circuits with single quantum dot devices // *Nat. Commun.* 2017. V. 8. P. 889.
9. *Jiang P., Balram K.C.* Suspended gallium arsenide platform for building large scale photonic integrated circuits: passive devices // *Opt. Expr.* 2020. V. 28. P. 12262.
10. *Blumenthal D.J., Ijee F., Heideman R., Geuzebroek D., Leinse A., Roeloffzen C.* Silicon nitride in silicon photonics // *Proc. IEEE.* 2018. V. 106. P. 2209.
11. *Chanana A., Larocque H., Moreira R., Carolan J., Guha B., Melo E.G., Anant V., Song J., Englund D., Blumenthal D.J., Srinivasan K., Davanco M.* Ultra-low loss quantum photonic circuits integrated with single quantum emitters // *Nat. Commun.* 2022. V. 13. P. 7693.
12. *Zhong H.S., Wang H., Deng Y.-H., Chen M.-C., Peng L.-C., Luo Y.-H., Qin J., Wu D., Ding X., Hu Y., Hu P., Yang X.-Y., Zhang W.-J., Li H., Li Y., Jiang X., Gan L., Yang G., You L., Wang Z., Li L., Liu N.-L., Lu C.-Y., Pan J.-W.* Quantum computational advantage using photons // *Science.* 2020. V. 370. P. 1460.
13. *Arrazola J.M., Bergholm V., Brádler K., Bromley T.R., Collins M.J., Dhand I., Fumagalli A., Gerrits T., Goussev A., Helt L.G., Hundal J., Isacsson T., Israel R.B., Izaac J., Jahangiri S., Janik R., Killoran N., Kumar S.P., Lavoie J., Lita A.E., Mahler D.H., Menotti M., Morrison B., Nam S.W., Neuhaus L., Qi H.Y., Quesada N., Repington A., Sabapathy K.K., Schuld M., D. Su, Swinerton J., Száva A., Tan K., Tan P., Vaidya V.D., Vernon Z., Zabaneh Z., Zhang Y.* Quantum circuits with many photons on a programmable nanophotonic chip // *Nature.* 2021. V. 591. P. 54.
14. *Qiang X., Zhou X., Wang J., Wilkes C.M., Loke T., O’Gara S., Kling L., Marshall G.D., Santagati R., Ralph T.C., Wang J.B., O’Brien J.L., Thompson M.G., Matthews J.C.F.* Large-scale silicon quantum photonics implementing arbitrary two-qubit processing // *Nat. Photon.* 2018. V. 12. P. 534.

15. Wang M., Yan F. Generation of four-photon polarization entangled state based on Einstein-Podolsky-Rosen entanglers // *Eur. Phys. J. D.* 2014. V. 68. P. 29.
16. Milburn G.J. Quantum optical Fredkin gate // *Phys. Rev. Lett.* 1989. V. 62. P. 2124.
17. Kok P., Munro W.J., Nemoto K., Ralph T.C., Dowling J.P., Milburn G.J. Linear optical quantum computing with photonic qubits // *Rev. Mod. Phys.* 2007. V. 79. P. 135.
18. O'Brien J.L. Optical quantum computing // *Science.* 2007. V. 318. P. 1567.
19. Knill E., Laflamme R., Milburn G.J. A scheme for efficient quantum computation with linear optics // *Nature.* 2001. V. 409. P. 46.
20. Laing A., Peruzzo A., Politi A., Verde M.R., Halder M., Ralph T.C., Thompson M.G., O'Brien J.L. High-fidelity operation of quantum photonic circuits // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 97. P. 211109.
21. Pooley M.A., Ellis D.J.P., Patel R.B., Bennett A.J., Chan K.H.A., Farrer I., Ritchie D.A., Shields A.J. Controlled-NOT gate operating with single photons // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 100. P. 211103.
22. Lee J.-M., Lee W.-J., Kim M.-S., Cho S.W., Ju J.J., Navickaite G., Fernandez J. Controlled-NOT operation of SiN-photonic circuit using photon pairs from silicon-photonic circuit // *Opt. Commun.* 2022. V. 509. P. 127863.
23. Цуканов А.В., Катеев И.Ю. Квантовые вычисления на квантовых точках в полупроводниковых микрорезонаторах. Часть I. // *Микроэлектроника.* 2014. Т. 43. С. 323.
24. Цуканов А.В., Катеев И.Ю. Квантовые вычисления на квантовых точках в полупроводниковых микрорезонаторах. Часть II. // *Микроэлектроника.* 2014. Т. 43. С. 403.
25. Цуканов А.В., Катеев И.Ю. Квантовые вычисления на квантовых точках в полупроводниковых микрорезонаторах. Часть III. // *Микроэлектроника.* 2015. Т. 44. С. 79.
26. Yeh C., Shimabukuro F.I. The essence of dielectric waveguides. Springer, 2008. 522 p.
27. Prorok S., Petrov A., Eich M., Luo J., Jen A.K.-Y. Configurable silicon photonic crystal waveguides // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 103. P. 261112.
28. Yariv A., Xu Y., Lee R.K., Scherer A. Coupled-resonator optical waveguide: a proposal and analysis // *Opt. Lett.* 1999. V. 24. P. 711.
29. Baba T., Kawasaki T., Sasaki H., Adachi J., Mori D. Large delay-bandwidth product and tuning of slow light pulse in photonic crystal coupled waveguide // *Opt. Expr.* 2008. V. 16. P. 9245.
30. Kondo K., Shinkawa M., Hamachi Y., Saito Y., Arita Y., Baba T. Ultrafast slow-light tuning beyond the carrier lifetime using photonic crystal waveguides // *Phys. Rev. Lett.* 2013. V. 110. P. 053902.
31. Debnath K., Welna K., Ferrera M., Deasy K., Lidzey D.G., O'Faolain L. Highly efficient optical filter based on vertically coupled photonic crystal cavity and bus waveguide // *Opt. Lett.* 2013. V. 38. P. 154.
32. Zang X., Zhou T., Cai B., Zhu Y. Single-photon transport properties in an optical waveguide coupled with a  $\Lambda$ -type three-level atom // *J. Opt. Soc. Am. B.* 2013. V. 30. P. 1135.
33. Cerf N.J., Adami C., Kwiat P.G. Optical simulation of quantum logic // *Phys. Rev. A.* 1998. V. 57. P. R1477.
34. Reck M., Zeilinger A. Experimental realization of any discrete unitary operator // *Phys. Rev. Lett.* 1994. V. 73. P. 58.
35. Chuang I.L., Yamamoto Y. A simple quantum computer // *Phys. Rev. A.* 1995. V. 52. P. 3486.
36. John R., Fiore A. Proposal for a two-qubit quantum phase gate for quantum photonic integrated circuits // *Phys. Rev. A.* 2012. V. 86. P. 063815.
37. Chang J.-T., Zubairy M.S. Three-qubit phase gate based on cavity quantum electrodynamics // *Phys. Rev. A.* 2008. V. 77. P. 012389.
38. Shu J., Zou X.-B., Xiao Y.-F., Guo G.-C. Quantum phase gate of photonic qubits in a cavity QED system // *Phys. Rev. A.* 2007. V. 75. P. 044302.
39. Головинский П.А. Влияние эффекта Штарка на резонансный перенос возбуждения между квантовыми точками // *ФТП.* 2014. Т. 48. С. 781.
40. Цуканов А.В. Принцип измерения электронной населенности квантовой точки с помощью однофотонного транзистора на основе массива квантовых точек // *Квант. электроника.* 2021. Т. 51. № 8. С. 718–726.
41. Цуканов А.В., Катеев И.Ю. Взаимодействие массива одноэлектронных квантовых точек с полем микрорезонатора с учетом кулоновских корреляций // *Квантовая электроника.* 2022. Т. 52. № 5. С. 474–481.
42. Tsukanov A.V., Kateev I. Yu. Optical measurement of a quantum dot state in a microdisk by a Stark transducer // *Laser Phys. Lett.* 2022. V. 19. P. 086201.
43. Bayindir M., Temelkuran B., Ozbay E. Tight-binding description of the coupled defect modes in three-dimensional photonic crystals // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 84. P. 2140.
44. Guha B., Marsault F., Cadiz F., Morgenroth L., Ulin V., Berkovitz V., Lemaître A., Gomez C., Amo A., Combré S., Gérard B., Leo G., Favero I. Surface-enhanced gallium arsenide photonic resonator with quality factor of  $6 \times 10^6$  // *Optica.* 2017. V. 4. P. 218.

## Quantum Gate CNOT Based on Spatial Photonic Qubits Under Resonant Electro-optical Control

© 2024 A. V. Tsukanov\*, I. Yu. Kateev\*\*

Valiev Institute Of Physics And Technology Of Russian Academy Of Sciences, Moscow, 117218 Russia

\*E-mail: tsukanov@ftian.ru; \*\*E-mail: ikateyev@mail.ru

A theoretical model of a quantum node that implements the two-qubit CNOT operation with use of photonic qubits with spatial encoding is considered. Each qubit is represented by a pair of modes supporting an arbitrary superposition of single-photon states. The active element of the node is a single or double quantum dot with a tunable frequency, which coherently exchanges an energy quantum with the modes. The spectral characteristics of the quantum node elements are simulated. The probability of implementation of a controlled inversion of the qubit state is calculated depending on the system parameters.

*Keywords:* quantum dot, charge qubit, CNOT gate, Förster effect, waveguide, microcavity

### REFERENCES

1. Dietrich C.P., Fiore A., Thompson M.G., Kamp M., and Höfling S. GaAs integrated quantum photonics: Towards compact and multi-functional quantum photonic integrated circuits, *Las. Photon. Rev.*, 2016. Vol. 10. P. 870.
2. Ramakrishnan R.K., Ravichandran A.B., Mishra A., Kaushalram A., Hegde G., Talabattula S., and Rohde P.P. Integrated photonic platforms for quantum technology: A review, *ISSS Journal of Micro and Smart Systems*, 2023. Vol. 12. P. 83.
3. Adcock J.C., Bao J., Chi Y., Chen X., Bacco D., Gong Q., Oxenløwe L.K., Wang J., and Ding Y. Advances in silicon quantum photonics, *IEEE Journal Of Selected Topics Of Quantum Electronics*, 2021. Vol. 27. P. 1.
4. Wan N.H., Lu T.-J., Chen K.C., Walsh M.P., Trusheim M.E., De Santis L., Bersin E.A., Harris I.B., Mouradian S.L., Christen I.R., Bielejec E.S., and Englund D. Large-scale integration of artificial atoms in hybrid photonic circuits, *Nature*, 2020. Vol. 583. P. 226.
5. Atatüre M., Englund D., Vamivakas N., Lee S.-Y., and Wrachtrup, J., Material platforms for spin-based photonic quantum technologies, *Nat. Rev. Mat.*, 2018. Vol. 3. P. 38.
6. Ruf M., Wan N.H., Choi H., Englund D., and Hanson R. Quantum networks based on color centers in diamond, *Journ. Appl. Phys.*, 2021. Vol. 130. P. 070901.
7. Elshaari A.W., Pernice W., Srinivasan K., Benson O., and Zwiller V. Hybrid integrated quantum photonic circuits, *Nat. Photon.*, 2020. Vol. 14. P. 285.
8. Davanco M., Liu J., Sapienza L., Zhang C.-Z., Cardoso J.V.M., Verma V., Mirin R., Nam S.W., Liu L., and Srinivasan K. Heterogeneous integration for on-chip quantum photonic circuits with single quantum dot devices, *Nat. Commun.*, 2017. Vol. 8. P. 889.
9. Jiang P. and Balram K.C. Suspended gallium arsenide platform for building large scale photonic integrated circuits: passive devices, *Opt. Expr.*, 2020. Vol. 28. P. 12262.
10. Blumenthal, D.J., Ieee, F., Heideman, R., Geuzebroek, D., Leinse, A., and Roeloffzen, C., Silicon nitride in silicon photonics, *Proc. IEEE*, 2018, vol. 106, p. 2209.
11. Chanana A., Larocque H., Moreira R., Carolan J., Guha B., Melo E.G., Anant V., Song J., Englund D., Blumenthal D.J., Srinivasan K., and Davanco M. Ultra-low loss quantum photonic circuits integrated with single quantum emitters, *Nat. Commun.*, 2022. Vol. 13. P. 7693.
12. Zhong H.S., Wang H., Deng Y.-H., Chen M.-C., Peng L.-C., Luo Y.-H., Qin J., Wu D., Ding X., Hu Y., Hu P., Yang X.-Y., Zhang W.-J., Li H., Li Y., Jiang X., Gan L., Yang G., You L., Wang Z., Li L., Liu N.-L., Lu C.-Y., and Pan J.-W. Quantum computational advantage using photons, *Science*, 2020. Vol. 370. P. 1460.
13. Arrazola J.M., Bergholm V., Brádler K., Bromley T.R., Collins M.J., Dhand I., Fumagalli A., Gerrits T., Goussev A., Helt L.G., Hundal J., Isacson T., Israel R.B., Izaac J., Jahangiri S., Janik R., Killoran N., Kumar S.P., Lavoie J., Lita A.E., Mahler D.H., Menotti M., Morrison B., Nam S.W., Neuhaus L., Qi H.Y., Quesada N., Repington A., Sabapathy K.K., Schuld M., Su D., Swinerton J., Száva A., Tan K., Tan P., Vaidya V.D., Vernon Z., Zabaneh Z., and Zhang Y. Quantum circuits with many photons on a programmable nanophotonic chip, *Nature*, 2021. Vol. 591. P. 54.
14. Qiang X., Zhou X., Wang J., Wilkes C.M., Loke T., O’Gara S., Kling L., Marshall G.D., Santagati R., Ralph T.C., Wang J.B., O’Brien J.L., Thompson M.G., and Matthews J.C.F. Large-scale silicon quantum photonics implementing arbitrary two-qubit processing, *Nat. Photon.*, 2018, vol. 12, p. 534.

15. Wang M. and Yan F. Generation of four-photon polarization entangled state based on Einstein-Podolsky-Rosen entanglers, *Eur. Phys. J. D*, 2014. Vol. 68. P. 29.
16. Milburn G.J. Quantum optical Fredkin gate, *Phys. Rev. Lett.*, 1989. Vol. 62. P. 2124.
17. Kok P., Munro W.J., Nemoto K., Ralph T.C., Dowling J.P., and Milburn G.J. Linear optical quantum computing with photonic qubits, *Rev. Mod. Phys.*, 2007. Vol. 79. P. 135.
18. O'Brien J.L. Optical quantum computing, *Science*, 2007. Vol. 318. P. 1567.
19. Knill E., Laflamme R., and Milburn G.J. A scheme for efficient quantum computation with linear optics, *Nature*, 2001. Vol. 409. P. 46.
20. Laing A., Peruzzo A., Politi A., Verde M.R., Halder M., Ralph T.C., Thompson M.G., and O'Brien J.L. High-fidelity operation of quantum photonic circuits, *Appl. Phys. Lett.*, 2010. Vol. 97. P. 211109.
21. Pooley M.A., Ellis D.J.P., Patel R.B., Bennett A.J., Chan K.H.A., Farrer I., Ritchie D.A., and Shields A.J. Controlled-NOT gate operating with single photons, *Appl. Phys. Lett.*, 2012. Vol. 100. P. 211103.
22. Lee J.-M., Lee W.-J., Kim M.-S., Cho S.W., Ju J.J., Navickaite G., and Fernandez J. Controlled-NOT operation of SiN-photonic circuit using photon pairs from silicon-photonic circuit, *Opt. Commun.*, 2022. Vol. 509. P. 127863.
23. Tsukanov A.V. and Kateev I.Yu. Quantum calculations on quantum dots in semiconductor microcavities. Part I, *Russ. Microelectron.*, 2014. Vol. 43. P. 315.
24. Tsukanov A.V. and Kateev I. Yu., Quantum calculations on quantum dots in semiconductor microcavities. Part II, *Russ. Microelectron.*, 2014. Vol. 43. P. 377.
25. Tsukanov A.V. and Kateev I. Yu., Quantum calculations on quantum dots in semiconductor microcavities. Part III, *Russ. Microelectron.*, 2015. Vol. 44. P. 79.
26. Yeh C., and Shimabukuro F.I. *The essence of dielectric waveguides*, Springer, 2008. 522 p.
27. Prorok S., Petrov A., Eich M., Luo J., and Jen A.K.-Y. Configurable silicon photonic crystal waveguides, *Appl. Phys. Lett.*, 2013. Vol. 103. P. 261112.
28. Yariv A., Xu Y., Lee R.K., and Scherer A. Coupled-resonator optical waveguide: a proposal and analysis, *Opt. Lett.*, 1999. Vol. 24. P. 711.
29. Baba T., Kawasaki T., Sasaki H., Adachi J., and Mori D. Large delay-bandwidth product and tuning of slow light pulse in photonic crystal coupled waveguide, *Opt. Expr.*, 2008. Vol. 16. P. 9245.
30. Kondo K., Shinkawa M., Hamachi Y., Saito Y., Arita Y., and Baba T. Ultrafast slow-light tuning beyond the carrier lifetime using photonic crystal waveguides, *Phys. Rev. Lett.*, 2013. Vol. 110. P. 053902.
31. Debnath K., Welna K., Ferrera M., Deasy K., Lidzey D.G., and O'Faolain L. Highly efficient optical filter based on vertically coupled photonic crystal cavity and bus waveguide, *Opt. Lett.*, 2013. Vol. 38. P. 154.
32. Zang X., Zhou T., Cai B., and Zhu Y. Single-photon transport properties in an optical waveguide coupled with a  $\Lambda$ -type three-level atom, *J. Opt. Soc. Am. B*, 2013. Vol. 30. P. 1135.
33. Cerf N.J., Adami C., and Kwiat P.G. Optical simulation of quantum logic, *Phys. Rev. A*, 1998. Vol. 57. P. R1477.
34. Reck M., and Zeilinger A. Experimental realization of any discrete unitary operator, *Phys. Rev. Lett.*, 1994. Vol. 73. P. 58.
35. Chuang I.L., and Yamamoto Y. A simple quantum computer, *Phys. Rev. A*, 1995. Vol. 52. P. 3486.
36. John R., and Fiore A. Proposal for a two-qubit quantum phase gate for quantum photonic integrated circuits, *Phys. Rev. A*, 2012. Vol. 86. P. 063815.
37. Chang J.-T., and Zubairy M.S. Three-qubit phase gate based on cavity quantum electrodynamics, *Phys. Rev. A*, 2008. Vol. 77. P. 012389.
38. Shu J., Zou X.-B., Xiao Y.-F., and Guo G.-C. Quantum phase gate of photonic qubits in a cavity QED system, *Phys. Rev. A*, 2007. Vol. 75. P. 044302.
39. Golovinskii P.A. Influence of the Stark effect on the resonance excitation transfer between quantum dots, *Semiconductors*, 2014. Vol. 48. P. 760.
40. Tsukanov A.V. Principle of measuring the electron population of a quantum dot using a single-photon transistor based on an array of quantum dots, *Quantum Electron.*, 2021. Vol. 51. P. 718.
41. Tsukanov A.V., and Kateev I. Yu. Interaction of an array of single-electron quantum dots with a microcavity field with allowance for Coulomb correlations, *Quantum Electron.*, 2022. Vol. 52. P. 474.
42. Tsukanov A.V., and Kateev I. Yu. Optical measurement of a quantum dot state in a microdisk by a Stark transducer, *Laser Phys. Lett.*, 2022. Vol. 19. P. 086201.
43. Bayindir M., Temelkuran B., and Ozbay E. Tight-binding description of the coupled defect modes in three-dimensional photonic crystals, *Phys. Rev. Lett.*, 2000. Vol. 84. P. 2140.
44. Guha B., Marsault F., Cadiz F., Morgenroth L., Ulin V., Berkovitz V., Lemaître A., Gomez C., Amo A., Combré S., Gérard B., Leo G., and Favero I. Surface-enhanced gallium arsenide photonic resonator with quality factor of  $6 \times 10^6$ , *Optica*, 2017. Vol. 4. P. 218.

## ЭВОЛЮЦИЯ ВОЛЬТ-АМПЕРНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ БИПОЛЯРНОГО МЕМРИСТОРА

© 2024 г. А. В. Фадеев\*, К. В. Руденко\*\*

Физико-технологический институт им. К.А. Валиева Российской академии наук,  
Москва, Россия

\*E-mail: rudenko@ftian.ru; \*\*E-mail: AlexVFadeev@gmail.com

Поступила в редакцию 08.04.2024 г.

После доработки 25.04.2024 г.

Принята к публикации 25.04.2024 г.

Предложена теоретическая модель, способная описать вольт-амперную характеристику для биполярного мемристора филаментарного типа при обратимых переключениях. Модель позволяет описать ВАХи разного вида, наблюдаемые в экспериментах. Установлено, что изначально сформированный филамент после ряда переключений приобретает стационарную форму, многократно воспроизводящую ВАХ при дальнейших переключениях.

*Ключевые слова:* мемристор, филамент

DOI: 10.31857/S0544126924040036

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Одними из концептуально новых и наиболее привлекательными в последнее время выглядят устройства на основе различных резистивных состояний в диэлектриках [1–4]. Данные устройства обладают: хорошей масштабируемостью, небольшой мощностью переключения, большими временами хранения информации и числом циклов перезаписи, а также малым временем переключения [2]. Все это делает их перспективными устройствами памяти с возможностью построения интегральных схем. В общем случае в мемристорной ячейке наблюдаются резистивные переключения с множественными состояниями сопротивления [2, 5]. Настоящая работа рассматривает двухуровневые резистивные переключения (ReRAM). Данный тип мемристоров может быть использован при создании оперативной памяти.

Несмотря на очевидный прогресс, проблемы надежности (число переключений, время хранения информации) и воспроизводства ячеек ReRAM в настоящее время остаются недостатками указанной технологии. Влияние характеристик импульса переключения, а также свойств активной среды и проводящих электродов на эти параметры до конца не изучено, особенно когда объем активной среды ReRAM близок к пределам масштабируемости.

В настоящее время в литературе представлено множество численных и аналитических моделей описывающих переключение, мемристорной

ячейки, например [6–14]. В некоторых из этих работ не учитывается транспорт электронов через потенциал контакта на границе раздела оксида с металлом [6, 7]. В других, зависимость тока от напряжения определяется модельными функциями с подгоночными коэффициентами [9, 10]. Во многих работах температура активной среды принимается однородной [11]. Соответствие экспериментальной и расчетной ВАХ, часто носит качественный характер [12]. Для более точного описания переключения и прогнозирования надежности необходимы новые модели, способные как можно более точно описать экспериментальную ВАХ переключения мемристорной ячейки.

### 2. МОДЕЛЬ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ

Рассмотрим наиболее распространенную структуру мемристорной ячейки, работа которой основана на процессе разрыва/восстановления проводящего филамента. Такие виды мемристорных ячеек в настоящее время широко исследуются экспериментально [1–3]. Общая схема такой ячейки изображена на рис. 1. Ячейка состоит из двух химически неактивных проводящих электродов и оксидного слоя между ними. Оксидный слой содержит в себе область нестехиометрического оксида, выступающего в роле резервуара вакансий. Мы предполагаем, что проводящий филамент уже образован в оксидном слое в процессе формовки

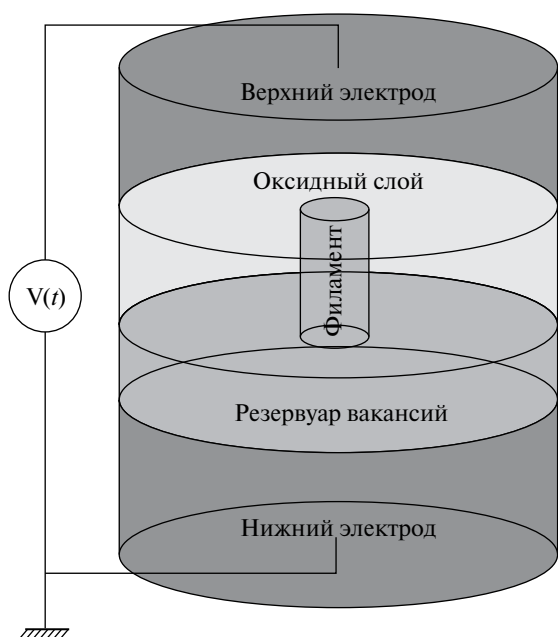


Рис. 1. Общая схема мемристорной ячейки, принятая в модели.

и имеет осесимметричную (цилиндрическую) форму.

Согласно принятой модели [15] радиус ( $R_{el}$ ) и высота ( $H_{el}$ ) электрода предполагаются равными 100 нм и 25 нм соответственно, что находится в согласии со множеством экспериментов [2]. Резервуар вакансий рассматривается в виде граничного условия с постоянной концентрацией ( $n_{res}$ ). Толщина оксидного слоя/филамента ( $H_f$ ), принятая в модели, составляет 5 нм. Граница, соответствующая  $r = 0$ , является осью аксиальной симметрии. Начальная концентрация вакансий кислорода в сформованном филаменте предполагается однородной и равной  $n_f = n_{res}$ , а в остальной части оксида  $n_{ox} \ll n_{res}$ . На границах между электродами и оксидным слоем учитываются постоянные потенциальные барьеры с энергиями  $\phi_t$  и  $\phi_b$ . Энергии миграции кислородных вакансий в филаменте и окружающем его оксиде предполагаются соответственно равными  $W_{m_f}$  и  $W_{m_{ox}}$ . В проводящих электродах диффузия кислородных вакансий считается невозможной. Нижний электрод заземлен. Электрический ток, проходящий через структуру, при приложении к верхнему электроду импульса напряжения, вызывает локальный нагрев областей филамента. Это экспоненциально увеличивает скорость диффузии и миграции кислородных вакансий, способствуя как разрыву филамента, так и его восстановлению.

Изначально сформованный филамент определяет состояние низкого сопротивления (LRS) мемристорной ячейки (рис. 1). Положительный потенциал, приложенный к верхнему электроду, инициирует резистивный нагрев различных областей.

Величина нагрева определяется как силой тока, так и локальным сопротивлением филамента, которое зависит от локальной концентрации вакансий кислорода ( $n$ ). Локальный нагрев усиливает дрейф в электрическом поле положительно заряженных кислородных вакансий. В результате происходит разрыв филамента, что переводит мемристорную ячейку в высокоомное состояние (HRS). Отрицательный потенциал, подаваемый на верхний электрод, способствует обратному движению кислородных вакансий, что приводит к восстановлению проводящего филамента и возвращению его в низкоомное состояние (LRS).

Поэтому, решение поставленной задачи требует самосогласованного рассмотрения уравнений теплопроводности, диффузии и дрейфа кислородных вакансий в электрическом поле, а также уравнения непрерывности, с равным нулю внутренним источником заряда.

Уравнения должны включать:

- падение напряжения на границах оксид/проводящий электрод, зависящее от локальных температуры и концентрации кислородных вакансий
- прохождение электрического тока через мемристорную ячейку, определяемую температурой и концентрацией вакансий кислорода
- локальный Джоулев нагрев, зависящий от локального сопротивления оксидного слоя
- диффузию и дрейф кислородных вакансий при наличии локальных температурных и электрических полей

В нашей предыдущей работе [15] была построена модель биполярного переключения мемристорной ячейки филаментарного типа. Согласно модели сила тока ( $I$ ) в филаменте постоянна, а приложенное напряжение распределяется между контактами на границах оксид/электрод ( $V_{c1}$ ,  $V_{c2}$ ) и филаментом ( $V_f$ ). Основное падение напряжения происходит на барьере, имеющем обратное смещение. Сила тока через него определяется суммой надбарьерной и туннельной составляющих

$$\begin{cases} V = V_{c1} + V_f + V_{c2} \\ V_f = I \int_0^{H_f} \frac{dz}{\sigma_f \pi r^2} \\ I = \int (J_{Sch}(V_{c1}, V_{c2}) + J_{FN}(V_{c1}, V_{c2})) dS \end{cases} \quad (1)$$

В (1)  $\sigma_f$  — проводимость филамента в точке ( $z$ ,  $r$ ),  $r$  — радиус филамента при данной координате  $z$ .

$$\sigma_f = A \frac{3e^2 \sqrt{2mW_i}}{\pi^2 \hbar^2} e^{-\frac{2\sqrt{2mW_i}}{\hbar} \sqrt{\frac{3}{4\pi n}}}, \quad (2)$$

где  $n = n(z, r, T, t)$  — локальная концентрация кислородных вакансий в области филамента,  $A$  — параметр, определяемый из соответствия с экспериментальными результатами,  $\hbar$  — постоянная Планка,  $e$  — элементарный заряд,  $m$  — эффективная масса электрона,  $W_i$  — энергия электрона в кислородной вакансии.

$J_{Sch}$  — плотность надбарьерного тока контакта, определяемая формулой Шоттки [16] и имеющая вид:

$$J_{Sch} = C_{RD} T^2 e^{\frac{\phi}{kT}} \left( 1 - e^{-\frac{eV_c}{kT}} \right), \quad (3)$$

где  $C_{RD}$  — постоянная Ричардсона,  $\phi$  — высота потенциального барьера,  $T$  — абсолютная температура,  $k$  — постоянная Больцмана.

$J_{FN}$  — плотность туннельного тока контакта, определяемая формулой Фаулера-Нордгейма [16]

$$J_{FN} = \frac{e^3 E_c^2}{16\pi^2 \hbar \phi} e^{-\frac{4\sqrt{2m\phi^3}}{3ehE_c}}, \quad (4)$$

где  $E_c$  — максимальная напряженность электрического поля барьера ( $E_c = 2V_c/H_f$ ).

При численном решении системы (1) учитывалось, что после формовки потенциальные барьеры на границах филамента понижаются [17]. Для решения системы (1) подбираются значения падения напряжения на барьерах ( $V_{c1}$  и  $V_{c2}$ ) так, чтобы удовлетворить постоянству силы тока через мемристорную ячейку.

Поскольку резистивная электропроводность филамента значительно превышает проводимость окружающего оксида, то источник Джоулева тепла будет сосредоточен в области филамента. Теплопроводность металлических электродов значительно превосходит теплопроводность активного слоя мемристорной ячейки. А радиальные размеры ячейки много больше радиуса филамента. В результате, температура поверхности мемристорной ячейки была выбрана постоянной и равной температуре окружающей среды ( $T_0$ ). Расчеты показали, что тепловым потоком, связанным с дрейфом кислородных вакансий, можно пренебречь. В результате уравнение теплопроводности для мемристорной ячейки можно записать в виде:

$$\begin{cases} \rho C \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\chi \nabla T) + Q, \\ Q = \vec{J} \vec{E} \end{cases}, \quad (5)$$

где  $\chi$  — коэффициент теплопроводности,  $C$  — теплоемкость,  $\rho$  — плотность,  $Q$  — источник тепла, вызванный Джоулевым нагревом филамента.

Кинетическое уравнение, описывающее диффузию и дрейф кислородных вакансий во внешнем электрическом поле ( $E$ ) [18] может быть записано в виде:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \left( -D \nabla n + \frac{zeED}{kT} n \right) = 0, \quad (6)$$

где  $n$  — концентрация кислородных вакансий,  $D$  — коэффициент их диффузии,  $z$  — заряд кислородной вакансии,  $e$  — элементарный заряд,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура.

На границе оксид/нижний электрод предполагается наличие слоя — резервуара вакансий, поэтому концентрация на этой границе принята постоянной и равной  $n_{res}$ , поток кислородных вакансий через границу оксида с верхним электродом предполагается равным нулю. Начальная концентрация вакансий в сформованном филаменте предполагается равной  $n_f = n_{res}$ , а в остальной части оксида  $n_{ox} = 0.001 n_{res}$ .

В результате, самосогласованное решение уравнений (1–5) позволят описать переключение мемристорной ячейки под действием импульса внешнего напряжения, приложенного к верхнему электроду. Решение указанных уравнений дало возможность промоделировать ВАХ рассматриваемого прибора, и выявить момент переключения состояний LRS — HRS и обратно. Сравнение расчетной вольт-амперной характеристики с экспериментальной [15] позволило определить параметры задачи, такие как высоты энергетических барьеров на границах активного слоя и электродов, энергию миграции кислородных вакансий, теплопроводность филамента и др. Полученные значения согласуются с экспериментальными данными представленными в литературе.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Моделирование проводилось для условий, когда ток в состоянии LRS ограничивается внешним источником, что соответствует реальному эксперименту по снятию ВАХ мемристоров. В результате расчетов по предлагаемой модели была построена вольт-амперная характеристика, изображенная на рис. 2 (кривая 1), находящаяся в хорошем согласии с экспериментальной работой [19]. Модель описывает особенность (А) на кривой ВАХ во время операции RESET, имеющую участок отрицательного дифференциального сопротивления (область 0.6–1.4 В на рис. 2). Аналогичная особенность также наблюдалась в работах [20–24].

Причиной появления особенности является нелинейная зависимость проводимости от концентрации кислородных вакансий. Когда концентрация высока ( $\sim 10^{21}$  см<sup>-3</sup>), ее изменение меняет проводимость на проценты. При низкой концентрации ( $\sim 10^{20}$  см<sup>-3</sup>), ее уменьшение приводит к уменьшению проводимости филамента на порядок.



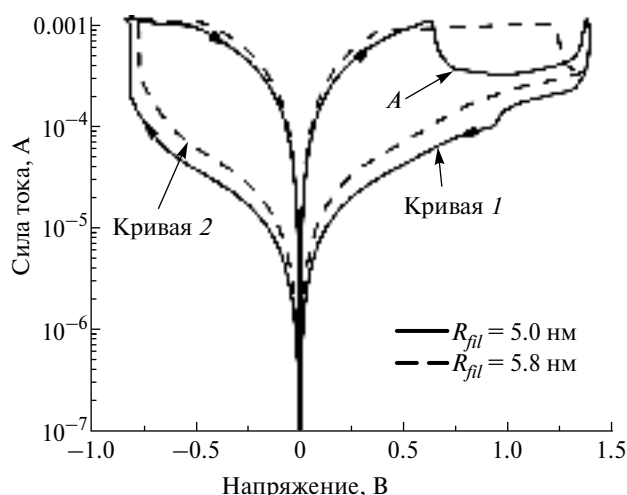


Рис. 2. Расчетные вольт-амперные характеристики, соответствующие различным радиусам изначально сформированного филамента.

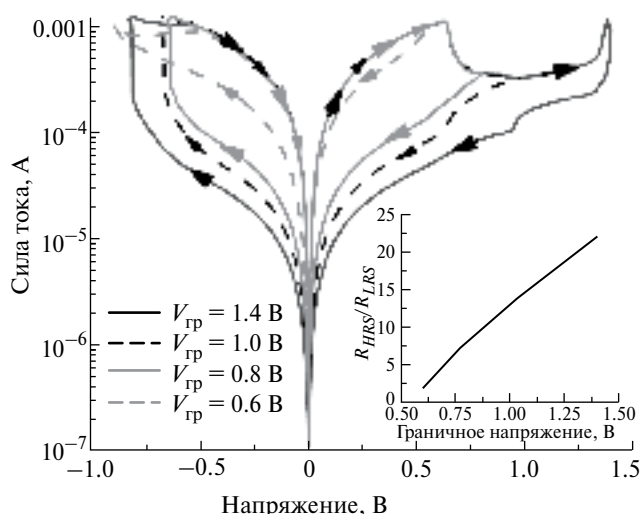


Рис. 3. Расчетные вольт-амперные характеристики, соответствующие различным граничным напряжениям операции RESET.

На рис. 2 (кривая 2) также приведена расчетная кривая ВАХ без особенности. Такой вид ВАХ наблюдался в работах [24, 25]. Указанная зависимость была получена при изменении единственного параметра — радиуса цилиндрического филамента равного  $R_{fil} = 5.8$  нм (вместо  $R_{fil} = 5$  нм). Увеличение радиуса филамента приводит к росту его проводимости, и, следовательно, к уменьшению температуры. В результате особенность сдвигается в область более высоких напряжений, которые превышают граничное напряжение рассматриваемой ВАХ и поэтому не наблюдается экспериментально.

На рис. 3 приведены ВАХ с различными граничными напряжениями операции RESET. Похожие вольт-амперные характеристики можно наблюдать в работах [23, 24]. Отношения сопротивлений

$R_{HRS}/R_{LRS}$  при напряжении чтения (0.1 В) для приведенных кривых соответственно равны: 22 ( $V_{гр} = 1.4$  В), 13 ( $V_{гр} = 1$  В), 8 ( $V_{гр} = 0.8$  В) и 1.8 ( $V_{гр} = 0.6$  В) (см. вставка на рис. 3). Когда граничное напряжение лежит внутри особенности А, левая часть ВАХ (отрицательные напряжения) уменьшается пропорционально граничному напряжению (рис. 3). Если граничное напряжение меньше напряжения, отвечающего началу особенности А, то вид ВАХ меняется. Для приведенных вольт-амперных характеристик можно оптимизировать граничное напряжение для получения необходимых значений отношения сопротивлений  $R_{HRS}/R_{LRS}$  и потребляемой ячейкой мощности. Уменьшение граничного напряжения уменьшает потребляемую мемристорной ячейкой мощность, но приводит к сужению окна переключения. Напряжение  $V_{гр} = 0.5$  В является критическим, ниже которого переключения для рассматриваемой структуры не происходит.

Была исследована эволюция ВАХ для нескольких циклов переключения. На рис. 4 изображены четыре цикла переключения изначально сформированного цилиндрического филамента. Основное отличие кривых ВАХ находится в области операции RESET и обусловлено изменением формы филамента, которое способствует росту его проводимости. Эволюция сопротивлений  $R_{HRS}$  и  $R_{LRS}$  при напряжении чтения (0.1 В) как функция числа циклов переключения представлена на вставке рис. 4. Расчеты показали, что ВАХи, соответствующие пятому и шестому циклам переключения, практически полностью воспроизводят соответствующие кривые для третьего и четвертого циклов соответственно.

Рассмотрим более подробно вольт-амперные характеристики, соответствующие третьему и четвертому циклам переключения. Более

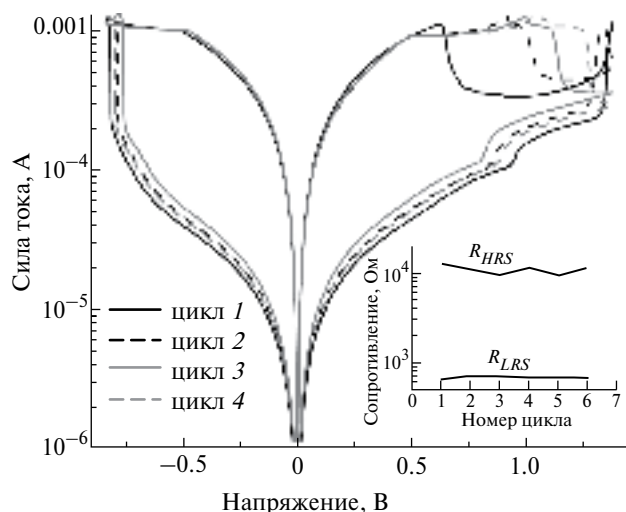


Рис. 4. Расчетные вольт-амперные характеристики, соответствующие четырем циклам переключения.

раннее переключение LRS → HRS на третьем цикле (по сравнению с четвертым) приводит к понижению сопротивления в высокоомном состоянии ( $R_{HRS}$ ). Это вызывает ранний нагрев при обратном переключении, которое происходит при более низком напряжении ( $V_{\text{п}}^{SET}$ ). Смена полярности осуществляется при фиксированном напряжении ( $V_{\text{гр}}^{SET} = -0.8$  В). Уменьшение напряжения в диапазоне от  $V_{\text{п}}^{SET}$  до  $V_{\text{гр}}^{SET}$  приводит к утолщению филамента, увеличивая его проводимость. Рост диаметра филамента способствует более позднему переключению LRS → HRS на следующем цикле (рис. 2). При этом  $R_{HRS}$  растет, вызывая увеличение  $V_{\text{п}}^{SET}$ . Как следствие, сужается область напряжений (от  $V_{\text{п}}^{SET}$  до  $V_{\text{гр}}^{SET}$ ) увеличивающая толщину филамента и его диаметр становится меньше, по сравнению с предыдущим циклом переключения. При дальнейших переключениях результат повторяется.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью самосогласованной аналитической модели построена вольт-амперная характеристика биполярного мемристора филаментарного типа во всем диапазоне переключений LRS — HRS — LRS. Модель включает в себя уравнения теплопроводности, диффузии и дрейфа кислородных вакансий в электрическом поле, а также уравнения непрерывности, с равным нулю внутренним источником заряда.

Показано, что модель позволяет описать вольт-амперные характеристики как имеющие особенность, так и не имеющие ее.

Получено, что изначально сформированный филамент после ряда переключений приобретает форму, многократно воспроизводящую ВАХ при дальнейших переключениях.

Исследование выполнено в рамках госзадания FFNN-2022-0019 для ФТИАН им. К.А. Валиева РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Soni K. and Sahoo S.* A Review On Different Memristor Modeling And Applications // *2022 International Mobile and Embedded Technology Conference (MECON)*, Noida, India, 2022. P. 688–695.
2. *Xiao Y., Jiang B., Zhang Z., Ke Sh., Jin Y., Wen X.* A review of memristor: material and structure design, device performance, applications and prospects // *Sci. and Tec. of adv. Mat.* 2023. V. 24. № 1. P. 1–24.
3. *Patil A.R., Dongale T.D., Kamat R.K., Rajpure K.Y.* Binary metal oxide-based resistive switching memory devices: a status review // *Materials today communications* 2023. V. 34. P. 105356.
4. *Fadeev A.V., Rudenko K.V.* To the Issue of the Memristor's HRS and LRS States Degradation and Data Retention Time // *Russ. Microelectron.* 2022. V. 50. № 5. P. 311–325.
5. *Wu L., Liu H., Li J., Wang S., Wang X.* A Multi-level Memristor Based on Al-Doped HfO<sub>2</sub> Thin Film. // *Nanoscale Res. Lett.* 2019. V. 14. P. 177.
6. *Larentis S., Nardi F., Balatti S., Gilmer D.C. and Ielmini D.* Resistive Switching by Voltage-Driven Ion Migration in Bipolar RRAM-Part II: Modeling. // *IEEE Trans. Electron Devices.* 2012. V. 59. P. 2468–2475.
7. *Tang Z., Fang L., Xu N., Liu R.* Forming compliance dominated memristive switching through interfacial reaction in Ti/TiO<sub>2</sub>/Au structure. // *J. Appl. Phys.* 2015. V. 118. P. 185309.
8. *Villena M.A., González M.B., Roldán J.B., Campabadal F., Jiménez-Molinos F., Gómez-Campos F.M., Suñé J.* An in-depth study of thermal effects in reset transitions in HfO<sub>2</sub> based RRAMs. // *Solid-State Electronics.* 2015. V. 111. P. 47–51.
9. *Rziga F.O., Mbarek K., Ghedira S., Besbes K.* An efficient Verilog-A memristor model implementation: simulation and application. // *J. Comput. Electron.* 2019. V. 18. P. 1055–1064.
10. *Ji X., Dong Z., Lai C.S., Zhou G., Qi D.* A physics-oriented memristor model with the coexistence of NDR effect and RS memory behavior for bio-inspired computing. // *Materials Today Advances*, 2022. V. 16. P. 100293.
11. *Marchewka A., Waser R. and Menzel S.* Physical simulation of dynamic resistive switching in metal oxides using a Schottky contact barrier model. // *2015 International Conference on Simulation of Semiconductor Processes and Devices (SISPAD)*, Washington DC. USA. 2015. P. 297–300.
12. *Maruf M.H. & Ali S.I.* Review and comparative study of I–V characteristics of different memristor models with sinusoidal input. // *International Journal of Electronics*, 2020. V. 107:3. P. 349–375.
13. *Guo T., Pan K., Jiao Y., Sun B., Du C., Mills J.P., Chen Z., Zhao X., Wei L., Zhou Y.N., Wu Y.A.* Versatile Memristor for Memory and Neuromorphic Computing. // *Nanoscale Horiz.* 2022. V. 7. № 3. P. 299–310.
14. *Shen W., Kumar S., Kumar S.* Experimentally calibrated electro-thermal modeling of temperature dynamics in memristors. // *Appl. Phys. Lett.* 2021. V. 118. P. 103505.
15. *Fadeev A.V., Rudenko K.V.* Filament-based memristor switching model. // *Microelectron. Eng.* 2024. V. 289. P. 112179.
16. *Sze S.M., Ng K.K.* Physics of Semiconductor Devices. // Third ed., John Wiley & Sons, New Jersey, 2007.
17. *Marchewka A., Waser R. and Menzel S.* A 2D axisymmetric dynamic drift-diffusion model for numerical simulation of resistive switching phenomena in metal oxides. // *2016 International Conference On*

- Simulation of Semiconductor Processes and Devices (SISPAD). Nuremberg. Germany. 2016. P. 145–148.
18. *Manning J.R.* Diffusion kinetics for atoms in crystals. // D. Van nostrand company. inc. princeton 1968.
  19. *Permiakova O.O., Rogozhin A.E., Miakonkikh A.V., Smirnova E.A., Rudenko K.V.* Transition between resistive switching modes in asymmetric HfO<sub>2</sub>-based structures. // *Microelectron. Eng.* 2023. V. 275. 111983.
  20. *Mahata C., Kang M., Kim S.* Multi-Level Analog Resistive Switching Characteristics in Tri-Layer HfO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HfO<sub>2</sub> Based Memristor on ITO Electrode *Nanomaterials*. 2020. V. 10. P. 2069.
  21. *Tang L., Maruyama H., Han T., Nino J.C., Chen Y., Zhang D.* Resistive switching in atomic layer deposited HfO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> nanolayer stacks. // *App. Surf. Sci.* 2020. V. 515. P. 146015.
  22. *Hao Y.X., Zhang Y., Wu Z.H., Zhang X.M., Shi T., Wang Y.Z., Zhu J.X., Wang R., Wang Y., Liu Q.* Uniform, fast, and reliable CMOS compatible resistive switching memory. // *J. Semicond.* 2022. V. 43. № 5. P. 054102.
  23. *Jiang H., Han L., Lin P., Wang Z., Jang M.H., Wu Q., Barnell M., Yang J.J., Xin H.L., Xia Q.* Sub-10 nm Ta Channel Responsible for Superior Performance of a HfO<sub>2</sub> Memristor. // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 28525.
  24. *Otsus M., Merisalu J.; Tarre A., Peikolainen A.-L., Kozlova J., Kukli K., Tamm A.A.* Bipolar Resistive Switching in Hafnium Oxide-Based Nanostructures with and without Nickel Nanoparticles. // 2022. V. 11. P. 2963.
  25. *Ismail M., Mahata C., Kang M., Kim S.* Robust Resistive Switching Constancy and Quantum Conductance in High-k Dielectric-Based Memristor for Neuromorphic Engineering. // *Nanoscale Res. Lett.* 2022. V. 17. P. 61.

## Evolution of the Current-Voltage Characteristic of a Bipolar Memristor

© 2024 A. V. Fadeev\*, K. V. Rudenko\*\*

*Valiev Institute of Physics and Technology, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

\*E-mail: AlexVFadeev@gmail.com; \*\*E-mail: rudenko@ftian.ru

A theoretical model is proposed that can describe the current-voltage characteristic of a bipolar filament memristor during reversible switching. The model allows us to describe various types of current-voltage curves observed in experiments. It has been established that the initially formed filament, after a series of switching, acquires a stationary shape that reproduces the current-voltage characteristic.

*Keywords:* memristor, filament

### REFERENCES

1. *Soni K. and Sahoo S.* A Review On Different Memristor Modeling And Applications // *2022 International Mobile and Embedded Technology Conference (MECON)*, Noida, India, 2022. P. 688–695.
2. *Xiao Y., Jiang B., Zhang Z., Ke Sh., Jin Y., Wen X.* A review of memristor: material and structure design, device performance, applications and prospects // *Sci. and Tec. of adv. Ma t.* 2023. V. 24. № 1. P. 1–24.
3. *Patil A.R., Dongale T.D., Kamat R.K., Rajpure K.Y.* Binary metal oxide-based resistive switching memory devices: a status review // *Materials today communications* 2023. V. 34. P. 105356.
4. *Fadeev A.V., Rudenko K.V.* To the Issue of the Memristor's HRS and LRS States Degradation and Data Retention Time // *Russ. Microelectron.* 2022. V. 50. № 5. P. 311–325.
5. *Wu L., Liu H., Li J., Wang S., Wang X.* A Multi-level Memristor Based on Al-Doped HfO<sub>2</sub> Thin Film. // *Nanoscale Res. Lett.* 2019. V. 14. P. 177.
6. *Larentis S., Nardi F., Balatti S., Gilmer D.C. and Ielmini D.* Resistive Switching by Voltage-Driven Ion Migration in Bipolar RRAM-Part II: Modeling. // *IEEE Trans. Electron Devices.* 2012. V. 59. P. 2468–2475.
7. *Tang Z., Fang L., Xu N., Liu R.* Forming compliance dominated memristive switching through interfacial reaction in Ti/TiO<sub>2</sub>/Au structure. // *J. Appl. Phys.* 2015. V. 118. P. 185309.
8. *Villena M.A., González M.B., Roldán J.B., Campabadal F., Jiménez-Molinos F., Gómez-Campos F.M., Suñé J.* An in-depth study of thermal effects in reset transitions in HfO<sub>2</sub> based RRAMs. // *Solid-State Electronics.* 2015. V. 111. P. 47–51.
9. *Rziga F.O., Mbarek K., Ghedira S., Besbes K.* An efficient Verilog-A memristor model implementation:

- simulation and application. // *J. Comput. Electron.* 2019. V. 18. P. 1055–1064.
10. *Ji X., Dong Z., Lai C.S., Zhou G., Qi D.* A physics-oriented memristor model with the coexistence of NDR effect and RS memory behavior for bio-inspired computing. // *Materials Today Advances*, 2022. V. 16. P. 100293.
  11. *Marchewka A., Waser R. and Menzel S.* Physical simulation of dynamic resistive switching in metal oxides using a Schottky contact barrier model. // 2015 International Conference on Simulation of Semiconductor Processes and Devices (SISPAD), Washington DC. USA. 2015. P. 297–300.
  12. *Maruf M.H. & Ali S.I.* Review and comparative study of I–V characteristics of different memristor models with sinusoidal input. // *International Journal of Electronics*, 2020. V. 107:3. P. 349–375.
  13. *Guo T., Pan K., Jiao Y., Sun B., Du C., Mills J.P., Chen Z., Zhao X., Wei L., Zhou Y.N., Wu Y.A.* Versatile Memristor for Memory and Neuromorphic Computing. // *Nanoscale Horiz.* 2022. V. 7. № 3. P. 299–310.
  14. *Shen W., Kumar S., Kumar S.* Experimentally calibrated electro-thermal modeling of temperature dynamics in memristors. // *Appl. Phys. Lett.* 2021. V. 118. P. 103505.
  15. *Fadeev A.V., Rudenko K.V.* Filament-based memristor switching model. // *Microelectron. Eng.* 2024. V. 289. P. 112179.
  16. *Sze S.M., Ng K.K.* *Physics of Semiconductor Devices.* // Third ed., John Wiley & Sons, New Jersey, 2007.
  17. *Marchewka A., Waser R. and Menzel S.* A 2D axisymmetric dynamic drift-diffusion model for numerical simulation of resistive switching phenomena in metal oxides. // 2016 International Conference On Simulation of Semiconductor Processes and Devices (SISPAD). Nuremberg, Germany. 2016. P. 145–148.
  18. *Manning J.R.* Diffusion kinetics for atoms in crystals. // D. Van nostrand company. inc. princeton 1968.
  19. *Permiakova O.O., Rogozhin A.E., Miakonkikh A.V., Smirnova E.A., Rudenko K.V.* Transition between resistive switching modes in asymmetric HfO<sub>2</sub>-based structures. // *Microelectron. Eng.* 2023. V. 275. 111983.
  20. *Mahata C., Kang M., Kim S.* Multi-Level Analog Resistive Switching Characteristics in Tri-Layer HfO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HfO<sub>2</sub> Based Memristor on ITO Electrode *Nanomaterials*. 2020. V. 10. P. 2069.
  21. *Tang L., Maruyama H., Han T., Nino J.C., Chen Y., Zhang D.* Resistive switching in atomic layer deposited HfO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> nanolayer stacks. // *App. Surf. Sci.* 2020. V. 515. P. 146015.
  22. *Hao Y.X., Zhang Y., Wu Z.H., Zhang X.M., Shi T., Wang Y.Z., Zhu J.X., Wang R., Wang Y., Liu Q.* Uniform, fast, and reliable CMOS compatible resistive switching memory. // *J. Semicond.* 2022. V. 43. № 5. P. 054102.
  23. *Jiang H., Han L., Lin P., Wang Z., Jang M.H., Wu Q., Barnell M., Yang J.J., Xin H.L., Xia Q.* Sub-10 nm Ta Channel Responsible for Superior Performance of a HfO<sub>2</sub> Memristor. // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 28525.
  24. *Otsus M., Merisalu J.; Tarre A., Peikolainen A.-L., Kozlova J., Kukli K., Tamm A.A.* Bipolar Resistive Switching in Hafnium Oxide-Based Nanostructures with and without Nickel Nanoparticles. // 2022. V. 11. P. 2963.
  25. *Ismail M., Mahata C., Kang M., Kim S.* Robust Resistive Switching Constancy and Quantum Conductance in High-k Dielectric-Based Memristor for Neuromorphic Engineering. // *Nanoscale Res. Lett.* 2022. V. 17. P. 61.

## АППРОКСИМАЦИЯ СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ ФОСФИДА ИНДИЯ В КОНТЕКСТЕ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ОЧУВСТВЛЕНИЯ

© 2024 г. Ф. В. Макаренко\*, В. К. Зольников, А. И. Заревич,  
Н. Ю. Заленская, А. В. Полуэктов

Воронежский Государственный Лесотехнический Университет имени Г.Ф. Морозова, Воронеж, Россия

\*E-mail: phillipp@mail.ru

Поступила в редакцию 11.03.2024 г.

После доработки 25.04.2024 г.

Принята к публикации 25.04.2024 г.

Рассмотрены фундаментальные свойства фосфида индия, легированного теллуром и впоследствии компенсированным медью. Представлены данные о существовании 4-х качественных картин эмпирических спектров фотопроводимости InP: Cu в собственной области. Указаны работы с полуэмпирической аппроксимацией фотопроводимости очувствленных образцов InP: Cu. Отмечено, что фотопроводимость  $I_{\Phi}(\alpha(\hbar\omega))$  аналитически аппроксимировалась, как функция экспериментально-полученной спектральной зависимости коэффициента поглощения фосфида индия. Предложено пять аппроксимирующих функций с целью получения аналитической зависимости коэффициента поглощения фосфида индия  $\alpha(\hbar\omega)$ . Получено 5 зависимостей с различными значениями среднеквадратичного отклонения. На основании аналитических зависимостей произведено моделирование полной аналитической зависимости  $I_{\Phi}(\alpha(\hbar\omega))$ . Аналогично, получено 5 зависимостей, охарактеризованных соответствующим значением среднеквадратичного отклонения. Построено 5 нестационарных поверхностей фотопроводимости  $I_{\Phi}$  (как функции двух переменных: коэффициента поглощения, как функции от энергии фотонов и времени выдержки образца при нормальных условиях). Сделан вывод о выборе наиболее математически точной и имеющей физический смысл аппроксимирующей функции  $\alpha(\hbar\omega)$ . Соответственно, показано, что эта зависимость является оптимальной для получения на ее основе (включения этой зависимости в структуру  $I_{\Phi} = f(\alpha)$  и  $\alpha = f(\hbar\omega)$ ) полного аналитического описания процесса фотопроводимости. Показано, что последующие исследования могут быть направлены на объяснение физических основ фотопроводимости в коротковолновой области фундаментальных переходов фосфида индия, а также исследования способов воздействия на поверхностный слой InP: Cu, с целью ее очувствления и стабилизации.

*Ключевые слова:* фосфид индия, аппроксимация, коэффициент поглощения, фотопроводимость, глубокие примеси, поверхностные эффекты, среднеквадратичное отклонение, спектральный максимум, расслоение

DOI: 10.31857/S0544126924040041

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Индия фосфид (InP) — при нормальных условиях представляет собой монокристаллический прямозонный полупроводниковый материал с решеткой типа сфалерита. Ширина запрещенной зоны варьируется (по разным данным) от 1.28–1.37 эВ (чаще 1.34–1.35 эВ) при комнатной температуре. Такой широкий разброс, вероятно, обусловлен особенностью состояния поверхности исследуемого материала. Одним из наиболее информативных методов определения ширины запрещенной зоны полупроводникового материала является оптический и электрооптический методы. Это определение небольшого диапазона энергии квантов, соответствующему интенсивному поглощению

исследуемого материала фотонов света, а также, анализ эксперимента по определению фотопроводимости материала, в зависимости от плавно изменяющейся длины волны подаваемого монохромного излучения. В работах [1], [3–4] были представлены условия обнаружения и преобладания одного из двух (основного и дополнительного) экстремумов спектра фотопроводимости InP: Cu, с учетом положения основного (истинного) пика и определяется энергия фундаментальных переходов полупроводника, однако его легко можно перепутать с дополнительным (в случае преобладания по амплитуде последнего).

Вообще говоря, соотношение максимумов зависит от качества подготовки (обработки) поверхности, от степени ее состаривания (релаксации

поверхностных механических напряжений) и от степени легирования фосфида индия примесями (глубокими и мелкими), характеризующей расслоение рекомбинационного параметра в приповерхностной области вглубь образца [1], [3–4], [37].

В зависимости от вышеописанных условий в первые часы после полировки поверхности InP: Cu (Индия фосфид, легированный (компенсированный) [1], [3–4], [37], [39] медью, формирующей глубокие примесные уровни в зоне запрещенных энергий полупроводника). Можно увидеть 4 разные картины.

1. Узкий пик с положением максимума 1.30–1.32 эВ (с шириной 0.05 эВ на высоте 66%). Это и есть истинный стабильный фундаментальный пик;

2. Пик с положением максимума 1.34–1.36 эВ (с шириной 0.12 эВ на высоте 66%) Это и есть основной нестационарный дополнительный высокоэнергетический (имеется ввиду по энергии квантов, но не амплитуде) пик;

3. Широкий пик с положением максимума 1.32–1.33 эВ (с шириной 0.25 эВ на высоте 66%). Это результат сложения двух предыдущих пиков.

4. Вариант сразу с двумя ярко выраженными максимумами: первый — 1.30–1.3, второй — 1.34–1.37.

В случаях со 2 по 4 амплитуда фотопроводимости релаксирует минимум на порядок (и более) в течение 2–3 суток до случая, описанного в пункте 1.

В работах [1], [3–4], [37–40] было проведено моделирование и объяснение процессов, происходящих в теле полупроводниковой структуры InP: Cu. В основе всего лежала аппроксимация, описывающая спектральную зависимость фотопроводимости материала в зависимости от коэффициента поглощения фосфида индия (полученного эмпирическим путем [1], [20], [41–42]), который, в свою очередь, является функцией энергии квантов (длины волны) подаваемого на образец излучения. Коэффициенты этого выражения характеризовали расслоение образца по рекомбинационному параметру носителей зарядов (дырок и электронов). Однако в этих работах в силу степенного характера зависимости поглощения было сделано несколько допущений:

1. Авторы условились, что коэффициент поглощения InP: Cu и чистого InP, значительно не отличается (и, как покажет наше исследование, видимое отличие действительно существует, но не влияет на качественное описание результата и порядки величин.

2. Хвосты в коротковолновой (высокоэнергетической) и длинноволновой (низкоэнергетической) частях спектра были аппроксимированы. Однако, повторяю, что эти “хвосты” не попадают на область спектра ФП (фотопроводимости),

содержащей экстремумы (два максимума и один минимум, расположенный между ними)

3. Источники [41–42], с которыми сравнивались экспериментальные результаты (с учетом погрешности), достоверны и авторитетны. Однако, не во всех случаях, не на всех участках давали высокую точность.

Отмечу однако, что даже в случаях максимальной ошибки при крайних отклонениях и разбросах, качественная картина, описывающая эмпирические максимумы кардинально не менялась.

4. Целью настоящей работы является аппроксимация частотной зависимости коэффициента поглощения InP (InP: Cu), попытка объяснения ее механизмов. И создание полностью аналитической трехмерной поверхности зависимости фотопроводимости InP: Cu от энергии квантов и временного параметра.

## 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ПРОЦЕССА ПОГЛОЩЕНИЯ В INP

С целью осуществления поставленной задачи кратко напомним основные характеристики InP (см. рис. 1).

Твердая фаза фосфида индия при нормальных условиях представляет собой решетку типа “сфалерит”. Постоянная решетки при 300 К равна 5.8687 Å, относительная молекулярная масса 144.63, количество атомов в см<sup>3</sup> — 3.96·10<sup>22</sup>. Плотность в твердом состоянии — 4.81 г/см<sup>3</sup>.

Зонная структура InP при нормальных условиях [45–46] показана на рис. 2.

В первом приближении, эмпирическое определение области частот с резким нарастанием доли поглощаемого полупроводником световой энергии говорит об обнаружении (первичной оценке) ширины запрещенной зоны материала. Как правило, эта область в спектре поглощения обусловлена оптическими переходами между состояниями валентной зоны и зоны проводимости. Однако, характер поглощения бывает разным. Согласно [46–48] для прямозонных полупроводников существуют два механизма поглощения: “Прямые разрешенные переходы” и “Прямые запрещенные переходы”.

Важной характеристикой оптических переходов в полупроводниках между состояниями валентной зоны и зоны проводимости является  $M_{vc}$  — матричный элемент дипольного момента оптического перехода между  $E_v$  и  $E_c$  [46–48]. Матричный элемент  $M_{vc}$  можно разложить по степеням  $k$

$$M_{vc} = M_{vc}|_{k=0} + \frac{\partial M_{vc}}{\partial k}|_{k=0} \cdot k + \dots \quad (1)$$

В случае, когда межзонный переход разрешен в дипольном приближении, при  $k = 0$ , матричный

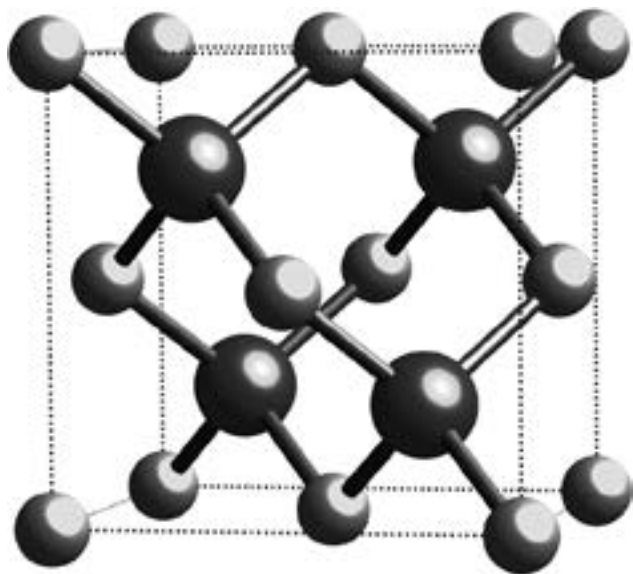


Рис. 1. Кристаллическая решетка InP.

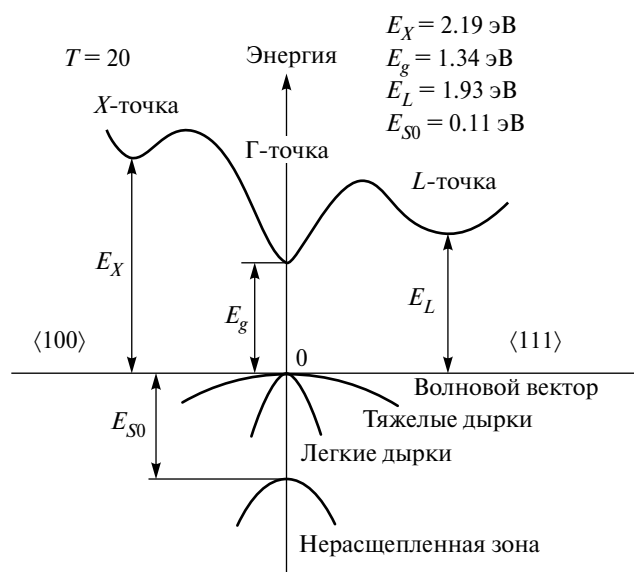


Рис. 2. Объемная зонная структура InP.

элемент  $M_{vc}(k)$  в окрестности экстремума можно считать константой, иные же члены малы и их вкладом можно пренебречь. Коэффициент поглощения  $\alpha$  при прямом разрешенном переходе пропорционален плотности состояний  $E$ , изменяющейся по закону квадратного корня

$$\alpha(\hbar\omega) = A(\hbar\omega - E_g)^{1/2}, \quad (2)$$

где  $A$  — это параметр, определяющийся по нижеприведенной формуле

$$A = 3,38 \cdot 10^5 \cdot n^{-1} (m_e/m_0)^{1/2} \cdot (E_g/\hbar\omega). \quad (3)$$

В представленном простейшем приближении в случае “Прямых разрешенных переходов” для

энергии фотонов, превышающих энергию ширины запрещенной зоны, коэффициент поглощения пропорционален  $(\hbar\omega - E_g)^{1/2}$ .

В случае, когда  $M_{vc}|_{k=0} = 0$  имеет место быть случай “Прямых запрещенных переходов”, где  $M_{vc}$  растет пропорционально  $k$  при отходе от точки  $k = 0$ . Тогда, согласно [46–48]:

$$\alpha(\hbar\omega) = C(\hbar\omega - E_g)^{3/2}, \quad (4)$$

где  $C$  — медленно меняющаяся функция (из-за громоздкости здесь не приводим, см. [46]), которую для наших рассуждений можно принять за константу (как и, в предыдущем случае, величину  $A$ ).

Теперь перейдем к непосредственному процессу аппроксимации эмпирически полученного коэффициента поглощения фосфида индия [1], [3], [41–42], изначально легированного примесью Теллура и компенсированного Медью.

Возьмем за основу формулу 2. Однако, даже на начальном этапе видно, что степень  $1/2$  растет достаточно медленно, в то время как значение коэффициента поглощения меняется более чем на 6 порядков на узком участке энергий.

Отметим, что на основании сведений из различных источников [1]–[35] кроме огромного количества мелких уровней  $n$ -типа в зоне запрещенных энергий, как минимум, присутствует до пяти глубоких уровней, образованных путем легирования медью, железом, или иными примесями и дефектами.

Во всех кристаллах InP: Си, по данным электрических измерений, присутствует донорный уровень с энергией активации 0.49 эВ. В более низкоомном образце обнаружен еще один донорный уровень с энергией активации 0.17 эВ. Полученные авторами [6–7] спектры фотопроводимости (ФП) позволяют сделать вывод о присутствии в образцах акцепторного уровня  $E_v + 0.33$  эВ. Этот уровень был ранее обнаружен авторами в специально не легированном медью  $n$ -InP [7]. Был сделан вывод о принадлежности уровня  $E_v + 0.33$  эВ меди.

В работах [8], [25] выявлены значения энергии активации доноров: 0.43, 0.49, 0.77, 0.82 эВ и акцепторов — 0.56 эВ. Согласно [2], [19] эффект фотопроводимости за счет примесных уровней InP: Си начинается с 0.2 эВ и до области собственных поглощений, и при некоторых условиях наблюдения фотопроводимости [2], [19] могут наблюдаться максимумы примесной фотопроводимости (около 0.3 эВ), или изменение наклона кривой (около 0.5 эВ).

Таким образом, можно сделать предположение о, наличии значимой доли поглощения в длинноволновой (чуть меньше значения  $E_g$ ) части общего спектра поглощения. Отметим, что область коэффициента поглощения  $10^{-1} < \alpha(\hbar\omega) < 10^1$  описывается нами (с использованием одного из примесных уровней и высокой степенной зависимостью)

исключительно с целью получения общей картины и не имеет физического смысла. Вероятнее всего этот участок состоит из суммы примесных поглощений, не исключается наличие экситонов. Но в нашем случае эта область не попадает в диапазон собственного поглощения (в область описанных во введении экстремумов собственной фотопроводимости, более 1.3 эВ), и, вероятно, представляет интерес для дополнительного исследования в будущем.

Руководствуясь данным допущением, была предпринята первая попытка аппроксимации (см. рис. 3) согласно формуле 5

$$\alpha_{\text{InP:Cu}}(\hbar\omega) = A_1(\hbar\omega - E_g)^{1/2} + A_2(\hbar\omega - E_{\text{ур}})^{85/2}, \quad (5)$$

где  $A_1 = \text{const} = 350000$ ,

$A_2 = \text{const} = 180$ ,

$E_g = 1.34$  эВ,

$E_{\text{ур}} = 0.4$  эВ,

$\lg(\sigma) = 10.052$ .

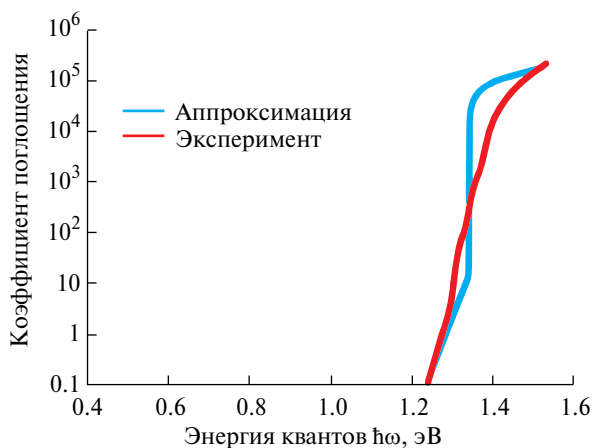


Рис. 3. Аппроксимация коэффициента поглощения InP: Cu исходя из представления “Прямых разрешенных переходов” с допущением в длинноволновой части спектра.

Как видим, такой вариант достаточно плохо описывает экспериментальные данные.

Теперь аппроксимируем коэффициент поглощения, считая, что в нашем образце реализуется случай “Прямых запрещенных переходов”. Тогда зависимость будет описываться степенью 3/2.

$$\alpha_{\text{InP:Cu}}(\hbar\omega) = C_1(\hbar\omega - E_g)^{1/2} + C_2(\hbar\omega - E_{\text{ур}})^{84/2}, \quad (6)$$

где  $C_1 = \text{const} = 2200\ 000$ ,

$C_2 = \text{const} = 160$ ,

$E_g = 1.34$  эВ,

$E_{\text{ур}} = 0.4$  эВ,

$\lg(\sigma) = 7.897$ .

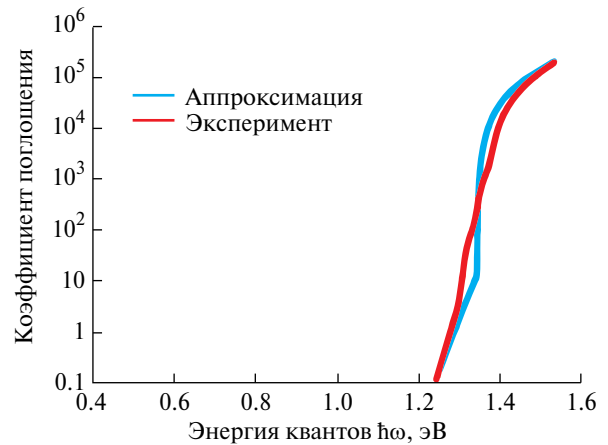


Рис. 4. Аппроксимация коэффициента поглощения InP: Cu исходя из представления “Прямых запрещенных переходов” с допущением в длинноволновой части спектра.

Как видно из рис. 4, среднеквадратичное отклонение уменьшилось. Тем не менее, результат еще далек от идеала. Две предыдущие аппроксимации проводились исходя из табличного значения ширины запрещенной зоны фосфида индия  $E_g = 1.34$  эВ.

Более хороший результат получается при повышении степени до следующего вида (см. рис. 5):

$$\alpha_{\text{InP:Cu}}(\hbar\omega) = C_1(\hbar\omega - E_g)^{6/2} + C_2(\hbar\omega - E_{\text{ур}})^{84/2}, \quad (7)$$

где  $C_1 = \text{const} = 3000\ 000$ ,

$C_2 = \text{const} = 170$ ,

$E_g = 1.34$  эВ,

$E_{\text{ур}} = 0.4$  эВ,

$\lg(\sigma) = 7.743$ .

Однако такой подход, во-первых, не показал идеальных результатов, а во-вторых, не имеет физического смысла.

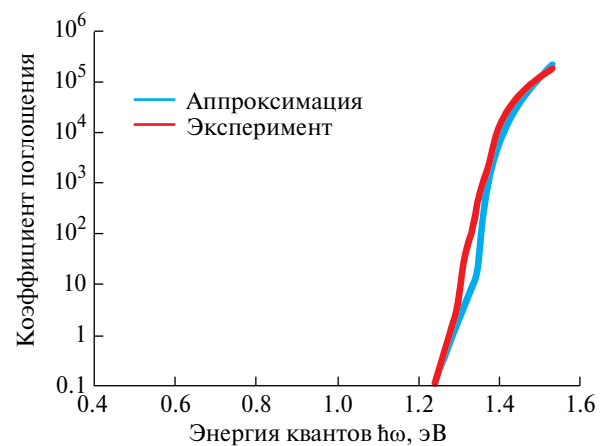


Рис. 5. Аппроксимация коэффициента поглощения InP: Cu для степени “6/2” с допущением в длинноволновой части спектра.



Согласно данным [1], [3–4], [20–34], а также их обобщению (см. введение) можно предположить, что все образцы (разных авторов), поверхность которых была подготовлена (отшлифована и отполирована) не лежали более 2–3 суток. Вероятно, эксперименты были проведены при “активированной поверхности”. Иными словами, такая поверхность создает эффект дополнительного участка поглощения, и именно это значение было принято авторами за истинную ширину запрещенной зоны.

Однако, по прошествии 2–3 суток очувствление коротковолновой области релаксирует и остается стабильный во времени участок поглощения вблизи значения энергии 1,30 эВ.

Таким образом, для аппроксимации целесообразно использовать еще один член, зависящий от  $E_g = 1,30$  эВ. Иными словами, будем рассуждать, что в “активированном (очувствленном) состоянии” образец сочетает свойства сразу двух материалов с ширинами запрещенных энергий 1,30 эВ и 1,34 эВ. Тогда зависимость примет следующий вид (см. рис. 6):

$$\alpha(\hbar\omega) = C_0(\hbar\omega - E_{g0})^{3/2} C_1(\hbar\omega - E_{g1})^{3/2} + C_2(\hbar\omega - E_{yp})^{80/2}, \quad (8)$$

где  $C_0 = \text{const} = 13000$ ,

$C_1 = \text{const} = 1800\ 000$ ,

$C_2 = \text{const} = 11000$ ,

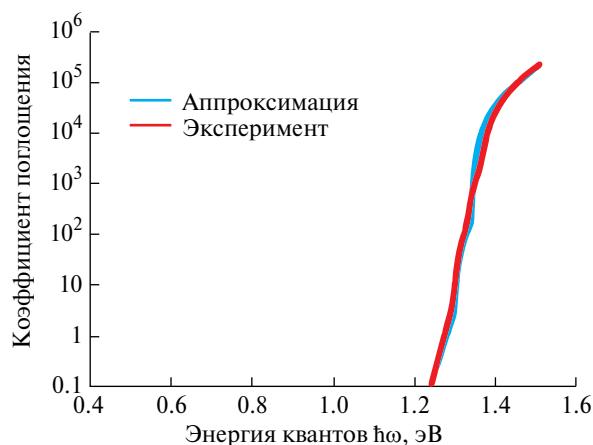
$E_{g0} = 1.300$  эВ,

$E_{g1} = 1.346$  эВ,

$E_{yp} = 0.49$  эВ,

$\lg(\sigma) = 7.066$ .

Как видим, такой подход дает ощутимо лучшие результаты.



**Рис. 6.** Аппроксимация коэффициента поглощения InP: Si для двух областей поглощения (1.3 эВ и 1.346 эВ) с допущением в длинноволновой части спектра.

Неплохие результаты дает также предположение о наличии еще одной полосы поглощения около 1.25 эВ. Можно предположить, что здесь происходит слабое, но быстрорастущее поглощение за счет, например, переходов электронов из валентной зоны на мелкие примесные донорные уровни, или же вероятен более сложный механизм поглощения с участием глубоких уровней. В этом случае, будем отталкиваться от 3-х линий поглощения: 1.25; 1.3 и 1.36 эВ, тогда (см. рис. 7):

$$\alpha(\hbar\omega) = C_{00}(\hbar\omega - E_{00})^{3/2} C_0(\hbar\omega - E_{g0})^{3/2} + C_0(\hbar\omega - E_{g1})^{3/2}, \quad (9)$$

где  $C_{00} = \text{const} = 700$ ,

$C_0 = \text{const} = 38000$ ,

$C_1 = \text{const} = 2200\ 000$ ,

$E_{00} = 1.25$  эВ,

$E_{g0} = 1.30$  эВ,

$E_{g1} = 1.36$  эВ,

$\lg(\sigma) = 7.683$ .

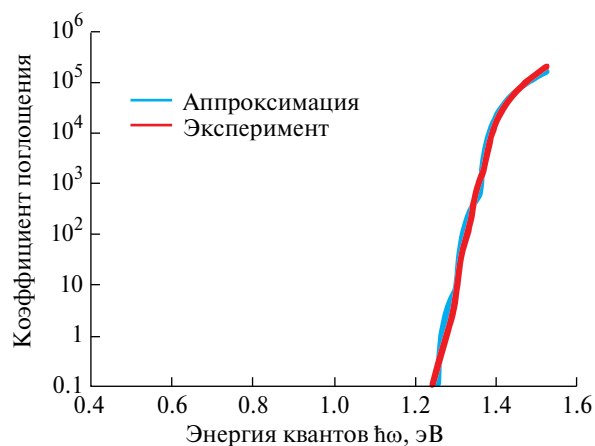
Кроме визуального сравнения, для понимания качества аппроксимации, нами использовался параметр десятичный логарифм от среднеквадратического отклонения, определяемый по формуле:

$$\lg(\sigma) = \lg \left[ \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\alpha_{\text{эксп.}i} - \alpha_{\text{анпр.}i})^2}{N}} \right], \quad (10)$$

где  $\lg(\sigma)$  — десятичный логарифм  $\sigma$ ,

$\sigma$  — среднеквадратическое отклонение,

$\alpha_{\text{эксп.}i}$  —  $i$ -ое экспериментальное значение коэффициента поглощения,



**Рис. 7.** Аппроксимация коэффициента поглощения InP: Si для линий (1.25; 1.3 и 1.36 эВ).

$\alpha_{\text{аппр.}i}$  —  $i$ -ое аппроксимированное значение коэффициента поглощения,

$N$  — количество экспериментальных значений коэффициента поглощения, в нашем случае равно 88.

Предпочтение параметра  $\lg(\sigma)$  вместо самого  $\sigma$ , связано с тем фактом, что коэффициент поглощения  $\alpha$  меняется очень резко более чем на 6 порядков при изменении энергии квантов ( $\hbar\omega$ ) всего на 0,3 эВ. По этой же причине в графиках (на рис. 3–7) применяется логарифмическая шкала для оси ординат.

Отметим, также, что при построении графиков формул 5, 6, 8, 9 бралась только действующая часть (Re) комплексного числа. Иными словами, для случая, когда энергия излучения  $\hbar\omega \leq E_g$  (формулы 5–6), а также,  $\hbar\omega \leq E_{g0}$  и  $\hbar\omega \leq E_{g1}$  (формула 8), ставилось условие, что  $(\hbar\omega - E_g) = 0$ ,  $(\hbar\omega - E_{g0}) = 0$ ,  $(\hbar\omega - E_{g1}) = 0$ , соответственно. (Для формулы 9, ситуация аналогичная). Собственно говоря, такое же условие ставилось и для формулы 7, с целью отсечки отрицательных значений.

### 3. ПРИМЕНЕНИЕ АППРОКСИМИРОВАННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПОГЛОЩЕНИЯ ПРИ ПОСТРОЕНИИ СПЕКТРА СОБСТВЕННОЙ ФОТОПРОВОДИМОСТИ InP: Cu

В работах [1], [3–4] описывалась аппроксимация спектра фотопроводимости InP: Cu в области фундаментальных поглощений с ее особенностью, проявляющейся в виде двойного максимума зависимости. Формула [3–4] опиралась на эмпирическую спектральную зависимость поглощения. Для получения полной аналитической формулы имеет смысл перенести вышеполученную нами аппроксимацию и проанализировать полученные результаты.

В нашем случае [1], [3–4]:

$$I_{\Phi}(\alpha(\hbar\omega)) = Q_1 \cdot [1 - \exp(-\alpha t_1)] + Q_2 \cdot \exp(-\alpha t_1) \cdot [1 - \exp(-\alpha t_2)] + Q_3 \cdot \exp(-\alpha t_1) \cdot \exp(-\alpha t_2) \cdot [1 - \exp(-\alpha t_3)] + Q_4 \cdot \exp(-\alpha t_1) \cdot \exp(-\alpha t_2) \cdot \exp(-\alpha t_3) \times [1 - \exp(-\alpha(d - t_1 - t_2 - t_3))], \quad (11)$$

где  $I_{\Phi}(\alpha)$  — фотопроводимость исследуемого образца InP: Cu [1], [3–4], как функция от коэффициента поглощения;

$\alpha(\hbar\omega)$  — коэффициент поглощения, как функция от энергии фотонов подаваемого на образец излучения;

$Q_i$  — коэффициент, пропорциональный времени жизни для каждого слоя;

$i$  — номер слоя ( $i$  принимает значения: 1,2,3,4);

$t_i$  — толщина слоя;

$d$  — толщина образца ( $d = 1775$  мкм).

Таблица 1.

Рис.	$Q_1$ норм	$Q_2$ норм	$Q_3$ норм	$Q_4$ норм	$t_1$ , мкм	$t_2$ , мкм	$t_3$ , мкм
8	13.23	41.818	7.378	143.598	0.03327	0.8347	200
9–12	13.23	41.818	7.378	143.598	0.1943	21.43	200

Теперь подставим 5 аналитических зависимостей (формулы 5–9) в выражение 11. Представим поочередно полученные зависимости (рис. 8–12).

Параметры аппроксимации представлены в табл. 1.

Отметим, что, в данном случае, нами была применена программа согласно [1], [3–4], [20]. За основу были взяты параметры аппроксимации для эмпирически полученного коэффициента поглощения InP, но с заменой на представленные выше четыре аналитических варианта. Все коэффициенты менялись в ручном режиме (автоматическая подгонка была отключена, т.к. цель состояла в том, чтобы качественно показать наличие двух максимумов, при этом не меняя коэффициентов, или почти не меняя). Изменение значений параметров  $t_1$  и  $t_2$  пришлось сделать только для самой первой и неудачной аппроксимации (рис. 3). Тем не менее, даже для этого допущения толщины слоев составляют 332.7 Å и 8347 Å, что имеет физический смысл и не противоречит модели [1], [3–4]. Результаты аппроксимации полностью укладываются в рамки положения экспериментальных спектров согласно [1].

В рисунки 8–12 был добавлен нормированный экспериментальный результат спектра фотопроводимости InP: Cu, полученный [1], [3–4]. Для каждого из четырех случаев, аналогично самому коэффициенту поглощения (рис. 3–7) было определено среднее квадратичное отклонение по формуле 12

$$\sigma_{\Phi} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^M (I_{\Phi, \text{экс.}j} - I_{\Phi, \text{аппр.}j})^2}{M}}, \quad (12)$$

где  $\sigma_{\Phi}$  — среднее квадратичное отклонение,

$I_{\Phi, \text{экс.}j}$  —  $j$ -ое экспериментальное нормированное значение фотопроводимости InP: Cu,

$I_{\Phi, \text{аппр.}j}$  —  $j$ -ое аппроксимированное нормированное значение фотопроводимости InP: Cu,

$M$  — количество экспериментальных значений фотопроводимости InP: Cu, в нашем случае равно 1132.

Среднее квадратичное отклонение при полной аппроксимации фотопроводимости составило: 20.525; 19.623; 21.597; 9.029 и 12.042 соответственно.

Как видим, из рисунков 6 и 10, и на основании сравнения среднее квадратичных отклонений, наше предположение о “двойственности” области

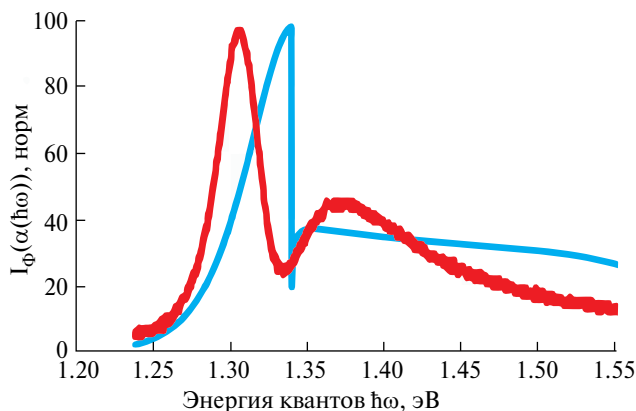


Рис. 8. Аналитический спектр фотопроводимости образца InP: Cu исходя из представления “Прямых разрешенных переходов”.

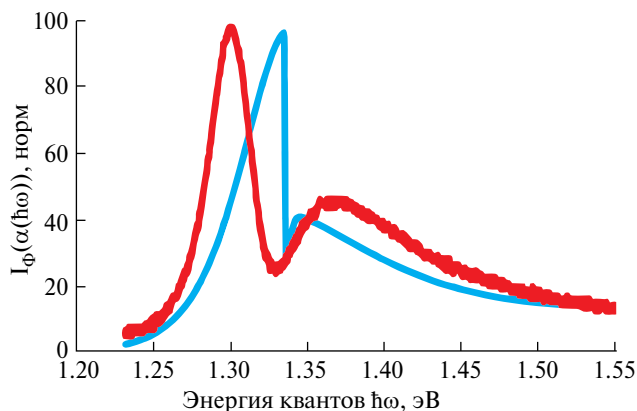


Рис. 9. Аналитический спектр фотопроводимости образца InP: Cu исходя из представления “Прямых запрещенных переходов”.

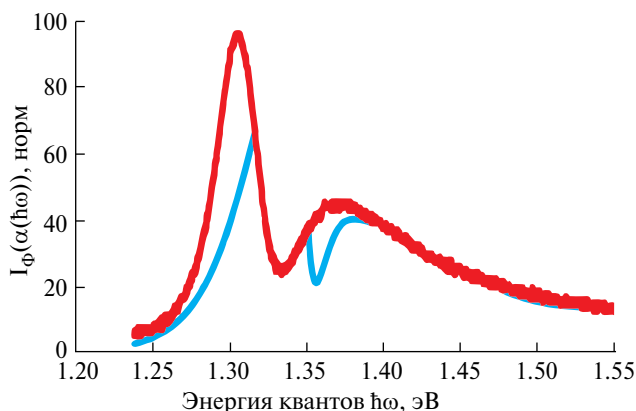


Рис. 10. Аналитический спектр фотопроводимости образца InP: Cu для степени “6/2”.

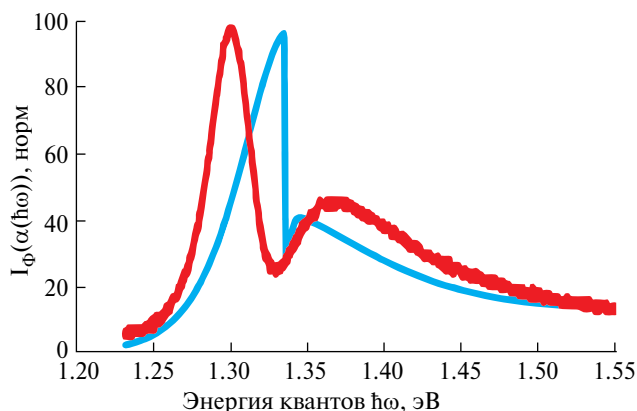


Рис. 11. Аналитический спектр фотопроводимости образца InP: Cu для двух областей поглощения (1.3 эВ и 1.346 эВ).

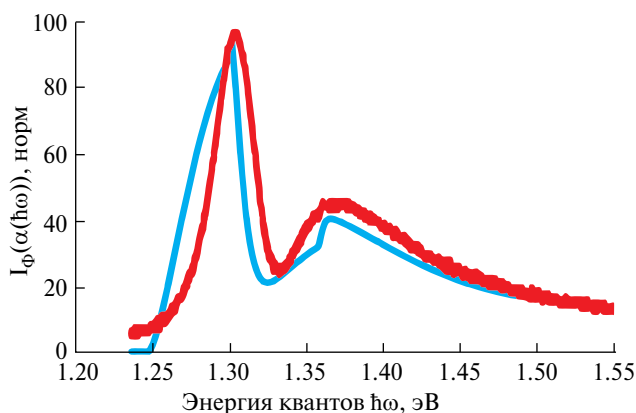


Рис. 12. Аналитический спектр фотопроводимости образца InP: Cu для линий (1.25; 1.3 и 1.36 эВ).

фундаментального поглощения оправдано, и дает наиболее точные результаты аппроксимации.

#### 4. МОДЕЛИРОВАНИЕ СПОСОБНОСТИ СОХРАНЕНИЯ ЭФФЕКТА ОЧУВСТВЛЕНИЯ INP: CU

Согласно источникам [1], [3–4] после механического воздействия абразивом эффект очувствления (образование дополнительного высокоэнергетического максимума 1.35–1.36 эВ) сохраняется до двух суток. Однако процесс является сложным, состоящим из двух экспонент, и описывается следующим выражением

$$I_{\Phi}(t) = A \cdot e^{-t/\alpha} + B \cdot e^{-t/\beta}, \tag{13}$$

где  $I_{\Phi}(t)$  — фотопроводимость (вблизи дополнительного высокоэнергетического максимума), как функция от времени состаривания образца;

$t$  — время, ч.,

$A, B$  — коэффициенты перед экспонентами, отн.ед.,  
 $\alpha, \beta$  — времена релаксации, ч.

Времена релаксаций  $\alpha, \beta$  составили, согласно [1], 2,63 и 50 ч, соответственно.

При аппроксимации всех экспериментальных результатов исследуемого образца был сделан вывод, что при релаксации мех. напряжений со временем меняются только два коэффициента (см. формулу 10)  $Q_1$  и  $Q_2$ . Иными словами только  $Q_1(t)$  и  $Q_2(t)$  являются функциями времени.  $Q_3$  и  $Q_4$  — константы.

Закон изменения аналогичен:

$$Q_1(t) = Q_{01} \times (C \cdot e^{-t/\gamma} + D \cdot e^{-t/\xi}), \quad (14)$$

$$Q_2(t) = Q_{02} \times (G \cdot e^{-t/\chi} + H \cdot e^{-t/\varsigma}), \quad (15)$$

где  $Q_1(t)$  — коэффициент, пропорциональный времени жизни носителей заряда в слое № 1 образца (как функция от времени состаривания образца);

$Q_2(t)$  — коэффициент, пропорциональный времени жизни носителей заряда в слое № 2 образца (как функция от времени состаривания образца);

$Q_{01}$  — начальное нулевое значение, соответствующее результатам аппроксимации ( $Q_{1норм}$ , табл. 1);

$Q_{02}$  — начальное нулевое значение, соответствующее результатам аппроксимации ( $Q_{2норм}$ , табл. 1);

$t$  — время, ч;

$C, D$  — коэффициенты (для слоя № 1) перед экспонентами (нормированы таким образом, что их сумма в начальный момент времени равна 1);

$G, H$  — коэффициенты (для слоя № 2) перед экспонентами (нормированы таким образом, что их сумма в начальный момент времени равна 1);

$\gamma, \xi$  — времена релаксации (для слоя № 1), ч;

$\chi, \varsigma$  — времена релаксации (для слоя № 2), ч.

Приведем в табл. 2 и 3 необходимые для вычисления константы.

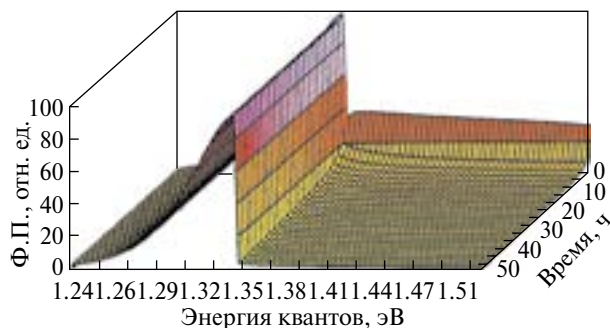
**Таблица 2.**

$Q_{01}$	$C$	$D$	$\gamma$	$\xi$
13.23	0.742564	0.257436	2.63	32.26

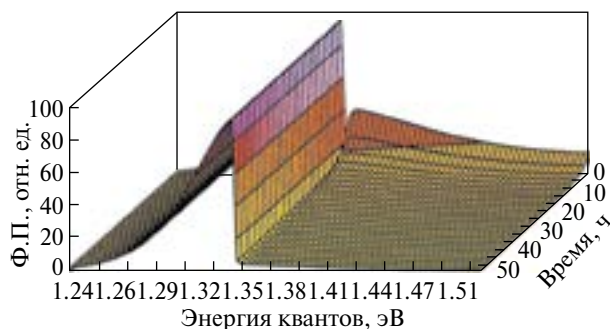
**Таблица 3.**

$Q_{02}$	$G$	$H$	$\chi$	$\varsigma$
41.818	0.646752	0.353248	2.63	40

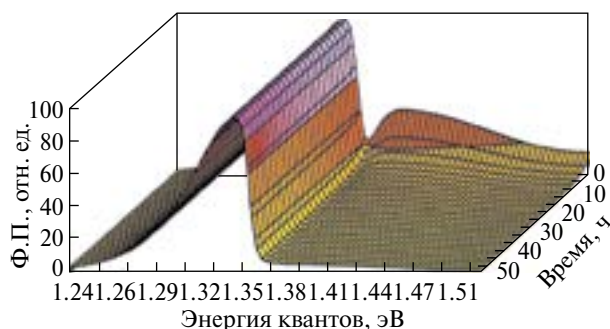
Таким образом, можно подставить зависимости 14 и 15 в формулу 11. Получим следующее.



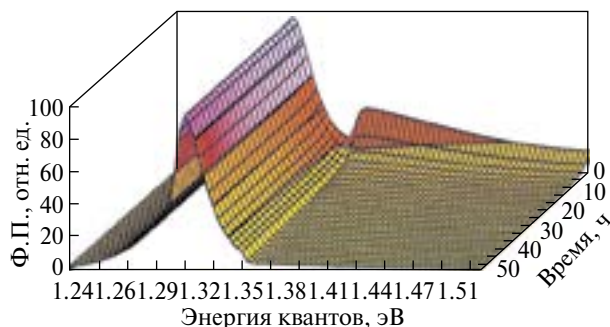
**Рис. 13.**  $I_F(\alpha(\hbar\omega), t)$  InP: Си исходя из представления “Прямых разрешенных переходов”.



**Рис. 14.**  $I_F(\alpha(\hbar\omega), t)$  InP: Си исходя из представления “Прямых запрещенных переходов”.



**Рис. 15.**  $I_F(\alpha(\hbar\omega), t)$  для степени “6/2”.



**Рис. 16.**  $I_F(\alpha(\hbar\omega), t)$  InP: Си для двух областей поглощения (1.3 эВ и 1.346 эВ).

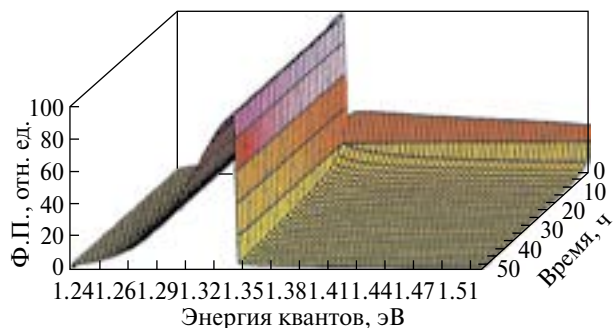


Рис. 17.  $I_{\Phi}(\alpha(\hbar\omega), t)$  InP: Cu для линий (1.25; 1.3 и 1.36 эВ).

$$\begin{aligned}
 I_{\Phi}(\alpha(\hbar\omega), t) = & Q_{01} \times (C \cdot e^{-t/\gamma} + D \cdot e^{-t/\xi}) \times \\
 & \times [1 - \exp(-\alpha t_1)] + \\
 + Q_{02} \times & (G \cdot e^{-t/\lambda} + H \cdot e^{-t/\zeta}) \cdot \exp(-\alpha t_1) \cdot [1 - \exp(-\alpha t_2)] + \\
 + Q_{03} \times & \exp(-\alpha t_1) \cdot \exp(-\alpha t_2) \cdot [1 - \exp(-\alpha t_3)] + \\
 + Q_{04} \times & \exp(-\alpha t_1) \cdot \exp(-\alpha t_2) \cdot \exp(-\alpha t_3) \times \\
 & \times [1 - \exp(-\alpha(d - t_1 - t_2 - t_3))]. \quad (16)
 \end{aligned}$$

Аналогично графикам на рис. 8–12 построим функции двух переменных (см. рис. 13–17) для 5 вариантов аппроксимации  $\alpha(\hbar\omega)$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализируя полученные результаты, отметим, что вариант аппроксимации фотопроводимости InP: Cu, как функции от спектральной зависимости коэффициента поглощения (от энергии фотонов излучения), полагая, что последний, определяющийся двойным механизмом: фундаментального ( $\approx 1,30$  эВ) и квазифундаментального ( $\approx 1,35$  эВ), наиболее предпочтителен с точки зрения физического понимания механизмов поглощения световой энергии (механическое воздействие создает временный (до 2-х суток) эффект “увеличения” зоны запрещенных энергий в поверхностном слое (до 21 мкм), что ощутимо для коротковолновой части излучения, и сохраняется классический стационарный механизм поглощения света объемом кристалла), а также, дает наиболее точные математические результаты (для коэффициента поглощения логарифмическая зависимость среднеквадратичного отклонения  $\lg(\sigma)$  минимальна и равна 7.066; и для описания фотопроводимости среднеквадратичное отклонение  $\sigma_{\Phi}$  минимально и равно 9.029).

Как видим, следующие изыскания могут быть направлены на объяснение высокой степени нарастания фотопроводимости в коротковолновой области, а также исследования способов воздействия на поверхностный слой InP: Cu, с целью ее очувствления.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Настоящая статья посвящается светлой памяти д.ф.-м.н. Прибылову Николаю Николаевичу.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Макаренко Ф.В. Особенности спектров собственной фотопроводимости в высокоомном фосфиде индия с примесями Cu и Fe [Текст]: дис. ... канд. физ. — мат. наук: 01.04.07: защищена 23.12.08 / Ф.В. Макаренко. Воронеж, 2008. 161 с. Библиогр.
2. Мельник В.А. Влияние комбинированного возбуждения на фотопроводимость фосфида индия, компенсированного медью [Текст]: дис. ... канд. физ. — мат. наук: 01.04.07: защищена 02.12.08 / В.А. Мельник. Воронеж, 2008. 127 с. Библиогр.
3. Особенности спектров собственной фотопроводимости в фосфиде индия, компенсированном медью / Ф.В. Макаренко, Н.Н. Прибылов, С.И. Рембеза, В.А. Мельник // ФТП. 2008. Т. 42. № 5. С. 542–545.
4. Specific features of intrinsic photoconductivity spectra of coopeg-compensated indium phosphide / Ph.V. Makarenko, S.I. Rembeza, V.A. Mel'nik, N.N. Pribylov // Semiconductors. 2008. Т. 42. № 5. С. 528–530.
5. Прибылов Н.Н., Рембеза С.И., Сустретов А.А. Амфотерное поведение меди в фосфиде индия. // ФТП. 1994. Т. 28. Вып. 3. С. 467–471.
6. Ковалевская Г.Г., Клотыньш Э.Э., Наследов Д.Н., Слободчиков С.В. Некоторые электрические и фотоэлектрические свойства InP, легированного медью. // ФТТ, 1966. Т. 8. Вып. 8. С. 2415–2419.
7. Ковалевская Г.Г., Наследов Д.Н., Сиукаев Н.В., Слободчиков С.В. Спектральная fotocувствительность InP n-типа. // ФТТ, 1966. Т. 8. Вып. 2. С. 475–477.
8. Кирсон Я.Э., Клотыньш Э.Э., Крумина Р.К. Компенсация доноров в фосфиде индия медью // ФТП, 1988. Т. 22. Вып. 3. С. 565. Деп. в ВНИИ-ТИ, № Р-4319/87.
9. Негрескул В.В., Руссу Е.В., Радауцан С.И., Чебан А.Г. Излучательная рекомбинация в легированных кристаллах фосфида индия // ФТП, 1975. Т. 9. Вып. 5. С. 893–900.
10. Дахно А.Н., Емельяненко О.В., Лагунова Т.С., Метревели С.Г. Влияние компенсации на проводимость по примесям в n-InP при промежуточном легировании. // ФТП. 1976. Т. 10. Вып. 4. С. 677–682.
11. Витовский Н.А., Лагунова Т.С., Рахимов О. Взаимодействие точечных собственных дефектов в фосфидах индия n-типа со скоплениями акцепторов. // ФТП. 1984. Т. 18. Вып. 9. С. 1624–1628.
12. Ковалевская Г.Г., Алюшина В.И., Слободчиков С.В. О низкочастотных колебаниях тока в In P. // ФТП. 1975. Т. 9. Вып. 11. С. 2125–2128.
13. Kullendorff N., Jansson L., Ledebor L.-A. Copper-related deep level defects in III–V semiconductors // J. Appl. Phys. 1983. V. 56. N 6. P. 3203–3212.
14. Skolnick M.S., Dean P.J., Pitt A.D., Uihlein Ch., Krath H., Deveaud B., Foulkes E.J. Optical properties of copper-related centers in In P. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1983. V. 16. P. 1967–1985.

15. *Jyh-Chwen Lee, Milnes A.G., Schlesinger T.E.* Quenching of band-edge photoluminescence in InP by Cu. // *Phys. Rev.B.* 1986. V. 34. N 10. P. 7385–7387.
16. *Сушков С.А.* Примесные состояния меди в фосфиде индия. Автореф. канд. дисс. Воронеж, 1999.
17. *Москвичев А.В.* Эффекты инфракрасного гашения и сенсibilизации собственной фотопроводимости в фосфидах галлия и индия, легированных медью. Автореф. канд. дисс. Воронеж, 2002.
18. *Курносое А.И., Юдин В.В.* Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных микросхем: Учеб. пособие для студентов вузов. 2-е изд., переаб. и доп. М.: Высш. школа, 1979. 367 с., ил.
19. *Мельник В.А., Прибылов Н.Н., Макаренко Ф.В., Рембеза С.И.* Влияние примесного излучения на собственную фотопроводимость фосфида индия, компенсированного медью // О 62 Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы: Труды X международной конференции. Ульяновск: УлГУ, 2008. С. 52
20. Анализ спектров фотопроводимости полупроводниковых соединений  $A^{III}B^V$  / Ф.В. Макаренко, К.В. Зольников, В.А. Скляр, А.В. Ачкасов // Моделирование систем и процессов. Воронеж, Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова, 2015. Т. 8. № 2. С. 17–18.
21. Исследование влияния силы тока на изменение длины волны, соответствующей максимуму излучения индикатора красного цвета свечения / Ф.В. Макаренко, М.И. Черных, К.В. Зольников, В.Н. Макаренко // Моделирование систем и процессов. Воронеж, Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова. 2018. Т. 11. № 3. С. 39–44.
22. Сужение спектра излучения GaAs светодиода за счет применения светофильтра InP (Ag) / Ф.В. Макаренко, А.В. Арсентьев, К.В. Зольников // Моделирование систем и процессов. Воронеж, Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова. 2020. Т. 13. № 4. С. 32–38.
23. Механизмы удаления оксидов с поверхности InP при прогреве в потоке мышьяка / Д.В. Дмитриев, Д.А. Колосовский, А.И. Торопов, К.С. Журавлев // *Автоматрия.* 2021. Т. 57, № 5. С. 11–17.
24. *Агаев В.В.* Электрические свойства эпитаксиальных пленок InP, выращенных на полуизолирующих подложках / В.В. Агаев, Г.И. Яблочкина, Ф.К. Агаева // Труды СКГМИ (ГТУ). 2022. № 29. С. 23–26.
25. *Дрейманис Э.А., Кирсон Я.Э., Клотынш Э.Э., Круминя Р.К.* Изучение влияния меди на электрофизические свойства фосфида индия. // *Изв. АН Латв.ССР: Сер. физ. и техн. н.* 1986. № 2. С. 19–25.
26. Substitution of Phosphorus at the InP(001) Surface Upon Annealing in an Arsenic Flux / D.V. Dmitriev, D.A. Kolosovsky, E.V. Fedosenko [et al.] // *Semiconductors.* 2022.
27. TO-phonon anisotropies in a highly doped InP (001) grating structure / L.D. Espinosa-Cuellar, L.F. Lastras-Martínez, R.E. Balderas-Navarro [et al.] // *Applied Physics Letters.* 2021. V. 119. No. 14. P. 141102.
28. *Chen P.R.* Roles of alcohols and existing metal ions in surface chemistry and photoluminescence of InP cores / P.R. Chen, K.Y. Lai, H.S. Chen // *Materials Advances.* 2021. V. 2. No. 18. P. 6039–6048.
29. InP nanowire light-emitting diodes with different pn-junction structures / S. Kimura, H. Gamo, Y. Katsumi [et al.] // *Nanotechnology.* 2022. V. 33, No. 30. P. 305204.
30. Nanoengineering InP Quantum Dot-Based Photoactive Biointerfaces for Optical Control of Neurons / O. Karatum, R. Melikov, S.B. Srivastava [et al.] // *Frontiers in Neuroscience.* 2021. V. 15. No. APR. P. 652608.
31. Ультрамягкая рентгеновская эмиссионная и инфракрасная спектроскопии в исследовании функциональных наноразмерных пленок на InP / И.Я. Миттова, К.А. Барков, В.А. Терехов [и др.] // *Неорганические материалы.* 2021. Т. 57, № 12. С. 1330–1336.
32. Новые материалы на основе систем InP-CdTe, CdS-CdTe. Их сравнительные свойства / И.А. Кировская, П.Е. Нор, А.О. Эккерт [и др.] // *Материаловедение.* 2023. № 1. С. 21–27.
33. Изготовление электрооптических модуляторов на основе InP для ВОЛС и проведение автоматизированного визуального контроля их поверхности на предмет наличия дефектов / Ю.А. Шурыгин, С.В. Иштуткин, Б.В. Ширияев, Ю.С. Жидик // Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. 2022. Т. 25, № 3. С. 21–27.
34. Определение потока и энергии активации десорбции фосфора при отжиге в потоке мышьяка подложки InP(001) в условиях молекулярно-лучевой эпитаксии / Д.А. Колосовский, Д.В. Дмитриев, С.А. Пономарев [и др.] // *Физика и техника полупроводников.* 2022. Т. 56. № 7. С. 646–650.
35. Мощные СВЧ-фотодиоды на основе гетероструктур InAlAs/InGaAs, синтезируемых методом молекулярно-лучевой эпитаксии / К.С. Журавлев, А.М. Гилинский, И.Б. Чистохин [и др.] // *Журнал технической физики.* 2021. Т. 91, № 7. С. 1158–1163.
36. Оптические и электронные свойства пассивированных поверхностей InP(001) / П.А. Дементьев, Е.В. Дементьева, Т.В. Львова [и др.] // *Физика и техника полупроводников.* 2021. Т. 55, № 8. С. 644–648.
37. Особенности спектров собственной фотопроводимости в фосфиде индия, легированном железом / Ф.В. Макаренко, Н.Н. Прибылов, В.А. Мельник // *Вестник ВГТУ.* 2007. Т. 3. № 11. С. 137–138.
38. Влияние обработки поверхности на фотопроводимость InP: Si в собственной области / Ф.В. Макаренко, С.И. Рембеза, Н.Н. Прибылов, В.А. Мельник / Тез. докл. международной научной конф. “Актуальные проблемы физики твердого тела”, 23–26 октября 2007 г. Минск.: Изд-во БГУ, 2007. С. 85–86.
39. Моделирование релаксации дополнительного пика фотопроводимости InP: Cu / Ф.В. Макаренко, В.А. Мельник, А.А. Кожевников // Тез. докл. международной научной конф. “Компьютерные технологии в технике и экономике”, 21–22 мая 2007. Воронеж.: Изд.-во Междунар. ин-та компьютер. технологий, 2007. С. 58–62.
40. Обработка спектров поглощения полупроводников, полученных на спектрометре СДЛ-2 / Плотникова Е.Ю., Макаренко Ф.В. // 49 научно-техническая конференция преподавателей и студентов ВГТУ “Микроэлектроника” Секция № 1 “Физические

- свойства материалов и элементов электронной техники” Воронеж 20–23 апреля 2009 г. С. 16.
41. С. Зи. Физика полупроводниковых приборов (М., Мир, 1984) кн. 2, с. 341
  42. Суэмацу Я., Катаока С., Кисино К., Кокубун Я., Судзюки Т., Исии О., Энэдава С. Основы оптоэлектроники: Пер. с яп. — М.: Мир, 1988. О75288 с., ил. с. 89
  43. Потапович Н.С. Фотоэлектрические преобразователи узкополосного излучения на основе гетероструктур InGaAsP/InP / Н.С. Потапович, М.В. Нахимович, В.П. Хвостиков // Физика и техника полупроводников. 2021. Т. 55, № 11. С. 1091–1094.
  44. Взаимосвязь электронной и атомной структуры пассивированных поверхностей n-InP(100) / М.В. Лебедев, Т.В. Львова, А.Н. Смирнов [и др.] // Физика и техника полупроводников. 2022. Т. 56, № 7. С. 659–666.
  45. Мордвинова Н.Е. Коллоидные квантовые точки фосфида индия, легированные цинком [Текст]: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01: защищена 03.03.17 / Н.Е. Мордвинова. Москва, 2017. 158 с. Библиогр.
  46. Moss T.S. Semiconductor Opto-Electronics [Текст]: учеб.-моногр. пособие (исправленное) / T.S. Moss, G.J. Burrell, B. Ellis. Оксфорд, 2013. 454 с.
  47. Агекян В.Ф. Основы фотоники полупроводниковых кристаллов и наноструктур [Текст]: учеб.-мет. пособие / В.Ф. Агекян; Санкт-Петербургский гос. ун-т, Физ. фак., Каф. физики твердого тела. Санкт-Петербург: Соло, 2007. 132 с.
  48. Ансельм А.И. Введение в теорию полупроводников [Текст]: учебное пособие для студентов высших учебных заведений, обучающихся по физическим и техническим направлениям и специальностям / А.И. Ансельм. Изд. 3-е, стер. Санкт-Петербург [и др.]: Лань, 2008. 618 с.

## Approximation of the Absorption Spectrum of Indium Phosphide in the Context of Simulation of the Process of Sensitivity Enhancement

© 2024 Ph. V. Makarenko\*, V. K. Zolnikov, A. I. Zarevich,  
N. Yu. Zalenskaya, A. V. Poluektov

*Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov (VSUFT), Voronezh, Russia*  
\*E-mail: philipp@mail.ru

Examines the fundamental rights of Phosphide of India, legitimized by Tellur and, in the last resort, compensated for. Data on the composition of four high-quality images of the InP: Cu photoelectronic spectrum are presented in the individual layers. The work is characterized by the semi-empiric approach to photoconduction of InP: Cu oxide films. It is concluded that the photoresistance  $I_{ph}(\alpha(\hbar\omega))$  was analytically approximated as the function of the experimental-complete spectral distribution of the coefficient phosphorus india. It is proposed to use five approximating functions with the aim of analyzing the coefficient of absorption of Indian phosphorus  $\alpha(\hbar\omega)$ . Completed 5 locations with different signs of median isolation. On the basis of analytical amplitudes, the complete analytical amplitude  $I_{ph}(\alpha(\hbar\omega))$  is modelled. Analogously, five conclusions were drawn that indicate a sign of median isolation. Five non-stationary measures of IF photometry have been taken (as two functions: co-efficiency of exposure, as photo energy functions, and time-consuming observations) in normal situations. The answer to the question is the most mathematical and physical solution of the proximate function  $\alpha(\hbar\omega)$ . Obviously, it shows that this the degree of variance is optimal for its implementation (inclusion of this degree of variance in the structure  $I_{ph} = f(\alpha)$  and  $\alpha = f(\hbar\omega)$ ) of the complete analytical description of the process photoconductivity. It should be noted that subsequent research may be based on the establishment of physical bases of photoconductivity in the short wave of fundamental transfers of phosphorus from India, as well as research into the properties of air on the high InP: Cu layer, with its stability and stability.

*Keywords:* Phosphorus from India, aproximity, coefficient of concentration, photoconductivity, deep effects, powerful effects, medial isolation, spectacular maxima, dispersion

## REFERENCES

1. *Makarenko, Ph.V.* Characteristics of the species of congeneric photodetector in the highly concentrated form of India with the help of Su and Fe [Text]: dis. ...cand. phys. — mat. science: 01.04.07: protected 23.12.08 / Ф.В. Макаренко. Voronezh, 2008. 161 p. Bibliographer.
2. *Melnik, V.A.* Description of the combined exhibition on the photometry of phosphite from India, composed of metal [Text]: dis. ...cand. phys. mat. science: 01.04.07: protected 02.12.08 / V.A. Melnik. Voronezh, 2008. 127 p. Bibliographer.
3. Characteristics of the observations of the individual photometry in Phosphide India, compensated by the media / Ф.В. Макаренко, N.N. Pribylov, S.I. Rembessa, V.A. Melnik // FTP. 2008. T. 42. No. 5. C. 542–545.
4. Specific features of intrinsic photoconductivity spectra of cooper-compensated indium phosphide / Ph.V. Makarenko, S.I. Rembeza, V.A. Mel'nik, N.N. Pribylov // Semiconductors. 2008. T. 42. No. 5. C. 528–530.
5. *Subjects N.N., Rembesa S.I., Sustretov A.A.* Amphoteric medicine presentation in Phosphide India. // FTTP. 1994. T. 28. Vyp. 3. C. 467–471.
6. *Kovalevskaya G.G., Clotynsh E.E., Nasledov D.N., Slobodchikov S.V.* Some electric and photoelectric components of the InP alloy. // FT. 1966. T. 8 Volume 8. P. 2415–2419.
7. *Kovalevskaya G.G., Nasledov D.N., Siukaev N.V., Slobodchikov S.V.* Spectral photochromism InP n-type. // FT. 1966. T. 8. Volume 2. P. 475–477.
8. *Kirson Y.E., Clotynsh E.E., Krumina R.K.* Compensation of donors in Phosphide Indian metal // FTP. — 1988. — T.22. — Вып.3. — с. 565. -Deep. in VINNI-TI, No. R-4319/87.
9. *Negrescul V.V., Russu E.V., Radaucan S.I., Cheban A.G.* Exceptional recombination in the legionary crystals of phosphite from India // FTP — 1975 — T.9 — Volume 5 — p. 893–900.
10. *Dahno A.N., Emelyanenko O.V., Lagonova T.S., Metreveli S.G.* Increase in compensation for monthly losses in n-InP during the course of the legation process. // FTTP. — 1976. — T.10. — Вып.4. — с. 677–682.
11. *Vitovsky N.A., Lagonov T.S., Rahimov O.* Integration of point-related defects in the n-type phosphides of India with the help of actors. // FTTP. — 1984. — T. 18 — Volume 9 — с.1624–1628.
12. *Kovalevskaya G.G., Alyushina V.I., Slobodchikov S.V.* On low-frequency voltage conversions in In P. // FTP — 1975 — T.9 — Volume 11 — p. 2125–2128.
13. *Kullendorff N., Jansson L., Ledebö L-A.* Copper-related depp level defects in III–V semiconductors // J. Appl. Phys. — 1983 — Vol.56 — N.6 — p.3203–3212.
14. *Skolnick M.S., Dean P.J., Pitt A.D., Uihlein Ch., Krath H, Deveaud B., Foulkes E.J.* Optical properties of copper-related centers in In P. // J. Phys.C: Sol. St.Phys. — 1983. — Vol.16. — p.1967–1985.
15. *Jyh-Chwen Lee, Milnes A.G., Schlesinger T.E.* Quenching of band-edge photoluminescence in InP by Cu. // Phys. Rev.B — 1986 — Vol.34 — N.10 — p.7385–7387.
16. *Sushkov S.A.* Initial concentrations of medicine in Phosphide India. — Authorref. cand. diss. Voronezh, 1999.
17. *Moskvich A.V.* Effects of infrared sensitisation and sensitivity to infectious photosensitivity in the Phosphides of Gallia and India, legitimized metals. — Authorref. cand. diss. Boronezh, 2002.
18. *Kurnosov A.I., Yudin V.V.* Production technology of semi-conductor and integral microcircuits: University. questions for students of science. 2nd from, pereab. and add. — M.: High. school, 1979. — 367 p., il.
19. *Melnik V.A., Pribylov N.N., Makarenko F.V., Rembes S.I.* The aim of the study is to investigate the photodynamic therapy of phosphorus in India, compensating for the loss of metals \\ Of 62 optics, nanoelectronics, nanotechnology and microsystems: Works X international conference. — Ulyanovsk: ULG, 2008 — p. 52
20. Analysis of photoconductive properties of semi-connected АИІВV units / Ф.В. Макаренко, K.V. Zolnikov, V.A. Sklear, A.V. Akkasov // Modeling of systems and processes. — Voronezh, the Voronezh State Forest Engineering University is located there. Г.Ф. Morozova, — 2015. — T.8. — No. 2. — C. 17–18.
21. The use of voltage fluctuations in wave length, resulting in the maximum illumination of the red color candle indicator / Ф.В. Макаренко, M.I. Chernykh, K.V. Zolnikov, V.N. Makarenko // Modeling of systems and processes. — Voronezh, the Voronezh State Forest Engineering University is located there. Г.Ф. Morozova. — 2018. — T. 11. — No. 3. — C. 39–44.
22. Study of the spectrum of GaAs LEDs compared to the use of InP (Ag) light filters / Ф.В. Макаренко, A.V. Arsentiev, K.V. Zonaldry // Modeling of systems and processes. — Voronezh, the Voronezh State Forest Engineering University is located there. Г.Ф. Morozova. — 2020. — T. 13. — No. 4. — C. 32–38.
23. Mechanisms of removal of oxides from the InP range when heating in a mouse pad / D.B. Dmitriev, D.A. Kolosovsky, A.I. Toropov, K.C. Zhuravlev // Autometry. — 2021. — T. 57, No. 5. — C. 11–17.
24. *Agaeв, V.B.* Electricity of INP epitaxial films grown on semi-insulated surfaces / V.B. Agaeв, Г.И. Yablochkina, F.K. Agaeva // Workers of the SKGMI (GTU). — 2022. — No. 29. — C. 23–26. 25. Dreimanis E.A., Kirson Y.E., Clotynsh E.E., Krumina R.K. Study of the properties of metals in electrophysical systems of phosphorus and
25. *Dreimanis E.A., Kirson J.E., Klotins E.E., Krumina R.K.* Study of the influence of copper on the electrical properties of indium phosphide. // Izv. Academy of Sciences of the Latvian SSR: Ser. physical and tech. n. — 1986. — No. 2 — p. 19–25.
26. Substitution of Phosphorus at the InP(001) Surface Upon Annealing in an Arsenic Flux / D.V. Dmitriev, D.A. Kolosovsky, E.V. Fedosenko [et al.] // Semiconductors. — 2022.
27. TO-phonon anisotropies in a highly doped InP (001) grating structure / L.D. Espinosa-Cuellar, L.F. Lastaras-Martínez, R.E. Balderas-Navarro [et al.] // Applied Physics Letters. — 2021. — Vol. 119, No. 14. — P. 141102.
28. *Chen, P.R.* Roles of alcohols and existing metal ions in surface chemistry and photoluminescence of InP cores / P.R. Chen, K.Y. Lai, H.S. Chen // Materials Advances. — 2021. — Vol. 2, No. 18. — P. 6039–6048.
29. InP nanowire light-emitting diodes with different pn-junction structures / S. Kimura, H. Gamo, Y. Katsumi [et al.] // Nanotechnology. — 2022. — Vol. 33, No. 30. — P. 305204.



30. Nanoengineering InP Quantum Dot-Based Photoactive Biointerfaces for Optical Control of Neurons / O. Karatum, R. Melikov, S.B. Srivastava [et al.] // *Frontiers in Neuroscience*.— 2021.— Vol. 15, No. APR.— P. 652608.
31. Ultrasoft X-ray emission and infrared spectroscopy in the study of functional nano-sized films on InP / I. Ya. Mitova, K.A. Barkov, V.A. Terekhov [et al.] // *Inorganic materials*.— 2021.— T. 57, No. 12.— P. 1330–1336.
32. New materials based on InP-CdTe, CdS-CdTe systems. Their comparative properties / I.A. Kirovskaya, P.E. Nor, A.O. Eckert [et al.] // *Materials Science*.— 2023.— No. 1.— P. 21–27.
33. Manufacturing of electro-optical modulators based on InP for fiber optic links and carrying out automated visual inspection of their surface for defects / Yu.A. Shurygin, S.V. Ishutkin, B.V. Shiryaev, Yu.S. Zhidik // *Reports of the Tomsk State University University of Control Systems and Radioelectronics*.— 2022.— T. 25, No. 3.— P. 21–27.
34. Determination of the flux and activation energy of phosphorus desorption during annealing of an InP(001) substrate in an arsenic flow under molecular beam epitaxy conditions / D.A. Kolosovsky, D.V. Dmitriev, S.A. Ponomarev [etc.] // *Physics and technology of semiconductors*.— 2022.— T. 56, No. 7.— P. 646–650.
35. Powerful microwave photodiodes based on InAlAs/InGaAs heterostructures synthesized by molecular beam epitaxy / K.S. Zhuravlev, A.M. Gilinsky, I.B. Chistokhin [et al.] // *Journal of Technical Physics*.— 2021.— T. 91, No. 7.— P. 1158–1163.
36. Optical and electronic properties of passivated InP(001) surfaces / P.A. Dementyev, E.V. Dementyeva, T.V. Lvova [et al.] // *Physics and technology of semiconductors*.— 2021.— T. 55, No. 8.— P. 644–648.
37. Features of intrinsic photoconductivity spectra in indium phosphide doped with iron / F.V. Makarenko, N.N. Pribylov, V.A. Melnik // *Bulletin of VSTU*.— 2007.— T. 3.— No. 11.— p. 137–138.
38. Effect of surface treatment on the photoconductivity of InP: Cu in its own region / F.V. Makarenko, S.I. Rembeza, N.N. Pribylov, V.A. Melnik // *Tez. report international scientific conference “Current problems of solid state physics”, October 23–26, 2007 — Minsk.: BSU Publishing House, 2007.— p. 85–86.*
39. Modeling of relaxation of an additional peak of photoconductivity of InP: Cu / F.V. Makarenko, V.A. Melnik, A.A. Kozhevnikov // *Abstracts. report international scientific conference “Computer technologies in engineering and economics”, May 21–22, 2007.— Voronezh.: Publishing House International. Institute of Computers. technologies, 2007.— p. 58–62.*
40. Processing of absorption spectra of semiconductors obtained on the SDL-2 spectrometer / Plotnikova E. Yu., Makarenko F.V. // 49 scientific and technical conference of teachers and students of VSTU “Microelectronics” Section No. 1 “Physical properties of materials and elements of electronic equipment” Voronezh April 20–23, 2009 P. 16.
41. *S. Zee. Physics of semiconductor devices (M., Mir, 1984) book. 2, p. 341*
42. *Suematsu Y., Kataoka S., Kishino K., Kokubun Y., Suzuki T., Ishii O., Yonezawa S. Fundamentals of optoelectronics: Trans. from Japanese — M.: Mir, 1988.— O75288 p., ill. With. 89*
43. *Potapovich, N.S. Photoelectric converters of narrowband radiation based on InGaAsP/InP heterostructures / N.S. Potapovich, M.V. Nakhimovich, V.P. Khvostikov // Physics and technology of semiconductors.— 2021.— T. 55, No. 11.— P. 1091–1094.*
44. Relationship between the electronic and atomic structure of passivated n-InP(100) surfaces / M.V. Lebedev, T.V. Lvova, A.N. Smirnov [etc.] // *Physics and technology of semiconductors*.— 2022.— T. 56, No. 7.— P. 659–666.
45. *Mordvinova, N.E. Colloidal quantum dots of indium phosphide doped with zinc [Text]: dis. ...cand. chem. Sciences: 02.00.01: protected 03.03.17 / N.E. Mordvinova.— Moscow, 2017.— 158 p.— Bibliography*
46. *Moss, T.S. Semiconductor Opto-Electronics [Text]: educational monograph. manual (corrected)/ T.S. Moss, G.J. Burrell, B. Ellis.— Oxford, 2013.— 454 p. 47. Agekyan, V.F. Fundamentals of photonics of semiconductor crystals and nanostructures [Text]: textbook. allowance / V. F. A*
47. *Agekyan, V.F. Fundamentals of photonics of semiconductor crystals and nanostructures [Text]: textbook. benefit / V.F. Agekyan; St. Petersburg State University, Phys. Fak., Dept. solid state physics.— St. Petersburg: Solo, 2007.— 132 p.*
48. *Anselm, A.I. Introduction to the theory of semiconductors [Text]: a textbook for students of higher educational institutions studying in physical and technical areas and specialties / A.I. Anselm.— Ed. 3rd, erased — St. Petersburg [and others]: Lan, 2008.— 618 p.*

УДК 621.383.5

## МЕТОДИКА ИЗГОТОВЛЕНИЯ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ PtSi

© 2024 г. Э. А. Керимов\*

*Азербайджанский Государственный Технический Университет,  
Баку, Азербайджан**\*E-mail: E\_Kerimov.fizik@mail.ru*

Поступила в редакцию 20.03.2024 г.

После доработки 25.04.2024 г.

Принята к публикации 25.04.2024 г.

Диоды с барьером Шоттки на основе контакта PtSi-Si могут использоваться в качестве детекторов для регистрации излучения в ИК — области спектра. Однако квантовая эффективность у таких приемников очень мала по сравнению с фотоприемниками на основе узкозонных полупроводников и на p-n переходах. Для увеличения квантовой эффективности Шоттки приемники изготавливаются, как будет показано ниже, в виде так называемой “оптической полости”, причем толщина PtSi не должна превышать  $100 \text{ \AA}$ . С этой целью нами разработан технологический режим многослойной металлизации для получения тонких контактов PtSi-Si.

*Ключевые слова:* Шоттки — приемники, технологический режим, многослойная металлизации, абсолютная шкала

DOI: 10.31857/S0544126924040053

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Создание высококачественных быстродействующих полупроводниковых приборов и интегральных микросхем требует внедрения в технологию их изготовления новых материалов. Наиболее перспективными из них являются силициды — соединения кремния с более электроположительными элементами [1, 2]. Эти соединения могут получаться в результате реакции в твердой фазе при температуре в интервале приблизительно от одной до половины температуре плавления этого металла по абсолютной шкале. Силициды обладают высокой проводимостью металлического характера, высокой температурной стабильностью и превосходят по этим свойствам любой сильнолегированный слой полупроводника [3, 4].

Применения поликремния в качестве материала для затворов и соединительных линий, обеспечивающих слоевое сопротивление  $20 \text{ Ом}/\square$ , позволило уменьшить минимальные размеры элементов приборов до 25 мкм. Были предложены способы образования пленок силицидов, а также технологические прочеры, необходимые для изготовления полупроводниковых приборов и микросхем с их применением, что позволило приступить к разработке приборов с минимальными размерами элементов 1 мкм и начать их промышленный выпуск.

Стабильные и надежные характеристики контактов силицид платины — кремний (PtSi-Si) привели к широкому распространению силицидов в качестве материалов для омических контактов, затворов в метал — окисел — полупроводник (МДП) — транзисторах, материалов для хранения оптической информации, фотоприемников, работающих в ИК — области спектра и т.п. [5].

Как известно, в зависимости от основных физических процессов, лежащих в основе получения тонкопленочных силицидов, существующие в настоящее время методы можно разделить на три группы:

- 1) диффузионное перемешивание;
- 2) ионное перемешивание;
- 3) молекулярно-лучевое и химическое осаждение.

В настоящее время благодаря своей простоте и универсальности, совместимости с базовой технологией изготовления интегральных схем (ИС), широкое распространение получил метод диффузионного синтеза слоев силицида [2]. Диффузионное перемешивание имеет место при термообработке двухкомпонентной смеси металла или пленки металла, осажденной на кремниевую подложку. На поверхности кремния наносится тонкий слой металла толщиной  $100\text{--}600 \text{ \AA}$ , после чего структуру металл — кремний подвергают термическому

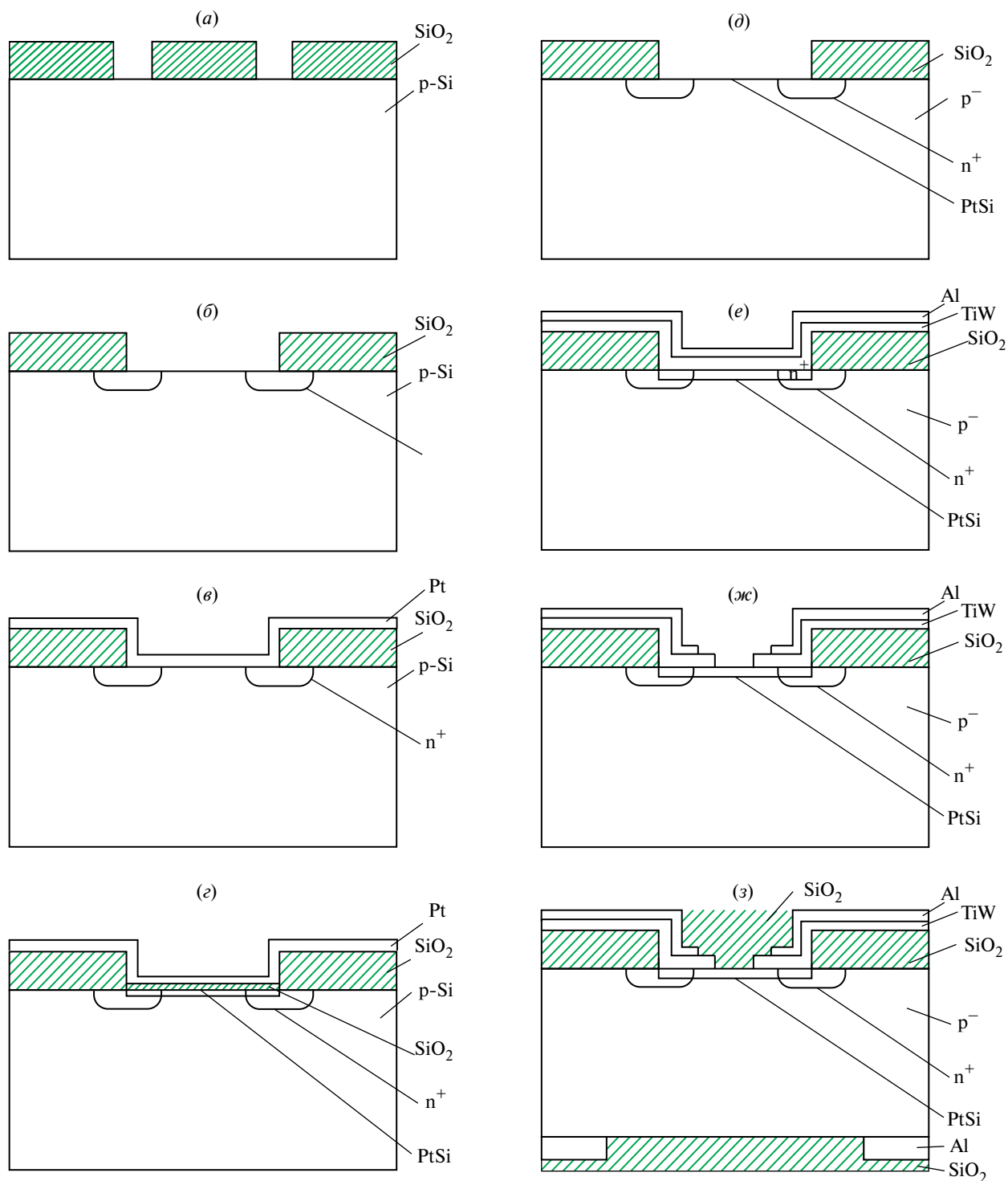
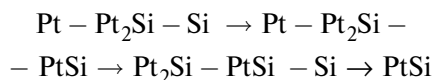


Рис. 1. Технологическая схема изготовления структур с БШ на основе контакта PtSi -Si.

нагреву в вакууме при температурах 473–973 К в течение 10–60 мин. Это приводит к формированию в результате реакции металла с кремнием однородного слоя Pt<sub>2</sub>Si, в промежуточной области между Pt<sub>2</sub>Si и кремниевой подложкой начинается

образование слоя PtSi контакт Pt/Si последовательно проходит через фазы:



Это реакция протекает до тех пор, пока весь слой  $Pt_2Si$  не прореагирует с Si и не превратится в результате такой реакции в PtSi, который остается стабильным в контакте с кремниевой подложкой [6].

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

При формировании силицида путем реакции между пленкой металла и кремнием следует учитывать количества кремния, потребляемого металлической пленкой. Такого рода расчеты представлены в таблице, в ходе которых использовались теоретические значения.

Однако, практическая реализация подобного режима в настоящее время затруднительна в силу несовершенства напылительных установок. Поэтому дальнейшие результаты будут относиться к режиму однослойной металлизации. Сам же процесс изготовления фоточувствительных структур при однослойной металлизации можно описать следующей схемой (рис. 1):

- окисление кремния р- типа (n-типа) (рис. 1),
- открытие окон для формирования охранных n (или р) областей (рис. 1, а),
- диффузия фосфора (или бора) для формирования n- областей (р- областей),
- вскрытие окон для формирования барьерных слоев (рис. 1, б),
- нанесение тонкого слоя металла (Pt) (рис. 1, в),
- отжиг в вакууме и смеси газов для образования слоя PtSi (рис. 1, г),
- снятие непрореагировавшей Pt и  $SiO_2$  слоев (рис. 1, д),
- нанесение диффузионного барьерного слоя TiW и алюминиевого контакта (рис. 1, е),
- удаление сплава TiW и Al в контактном окне до пленки PtSi (рис. 1, ж),
- нанесение просветляющего покрытия (рис. 1, з).

С целью же уменьшения технологических операций предложен новый метод [7] изготовления фотоприемников, работающих в спектральном диапазоне 3–5 мкм, суть которого заключается в следующем: вместо сплава PtSi использовать PtTiW или Ti/PtTiW.

Технологический маршрут по главным направлениям таков:

- окисление пластин,
- открытие окон в окисле,
- напыление PtTiW или Ti/PtTiW,
- отжиг для получения PtSi,
- травление TiW в окне,
- напыление алюминиевого контакта.

**Таблица.** Значения толщин Pt, Si

Толщина I слоя (Pt), $A^0$	75
Толщина II слоя (Si), $A^0$	13.2
Толщина III слоя (Pt), $A^0$	10
Толщина IV слоя (Si), $A^0$	13.2
Толщина V слоя (Pt), $A^0$	10
Толщина VI слоя (Si), $A^0$	13.2
Толщина VII слоя (Pt), $A^0$	10

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе отжига в следствие различных коэффициентов диффузии компонент, составляющих указанные сплавы, происходит фазовое расслоение и платин вступает в реакцию с кремнием, образуя силицид. Оставшийся сплав TiW не стравливается и играет роль диффузионного барьера, который предотвращает деградацию прибора.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. — М.: Техносфера, 2010. 336 с.
2. Шапочкин М.Б. Статистическая физика / М.Б. Шапочкин. М.: Издат. дом Моск. Физ. о-ва, 2004. 85 с.
3. Гольдаде В.А., Пинчук Л.С. Физика конденсированного состояния. Белорусская наука, 2009. 648 с.
4. Парфенов В.В. Квантово-размерные структуры в электронике: оптоэлектроника. Казань: КГУ, 2007. 16 с.
5. Фролов В.Д. Размерный эффект в работе выхода электронов / В.Д. Фролов, С.М. Пименов, В.И. Конов, Е.Н. Лубнин // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. С. 102.
6. Кудрик Я.Я., Шинкаренко В.В., Слепокуров В.С., Бигун Р.И., Кудрик Р.Я. Методы определения высоты барьера Шоттки из вольт-амперных характеристик // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника, 2014. вып. 49. С. 21–28.
7. Шик А.Я., Бакуева Л.Г., Мусихин С.Ф., Рыков С.А. Физика низкоразмерных систем. — СПб.: Наука, 2001. 160 с.

## Methodology of Production of Photo-Sensitive Elements on Ptsi Basis

© 2024 E. A. Kerimov\*

*Azerbaijan State Technical University  
Baku, Azerbaijan*

*\*E-mail: E\_Kerimov.fizik@mail.ru*

Schottky barrier diodes based on PtSi-Si contact can be used as detectors for registration of radiation in the infrared spectral region. However, the quantum efficiency of such receivers is very low compared to photodetectors based on narrow-gap semiconductors and p-n junctions. To increase the quantum efficiency of Schottky receivers, as it will be shown below, they are made in the form of the so-called “optical cavity”, and the thickness of PtSi should not exceed 100 Å. For this purpose we have developed a technological mode of multilayer metallization to obtain thin PtSi-Si contacts.

*Keywords:* Schottky receivers, technological mode, multilayer metallization, absolute scale

### REFERENCES

1. *Poole C., Owens F.* Nanotechnologies. — Moscow: Technosphere, 2010. 336 p.
2. *Shapochkin M.B.* Statistical physics / M.B. Shapochkin. M.: Publishing house of the Moscow Physical Society, 2004. 85 p.
3. *Goldade V.A., Pinchuk L.S.* Physics of condensed state. Belarusian Science, 2009. 648 p.
4. *Parfenov V.V.* Quantum-dimensional structures in electronics: optoelectronics. — Kazan: KSU, 2007. 16 p.
5. *Frolov V.D.* Dimensional effect in the electron yield work / V.D. Frolov, S.M. Pimenov, V.I. Konov, E.N. Lubnin // Russian nanotechnologies. 2008. V. 3. P. 102.
6. *Kudrik Ya.Y., Shinkarenko V.V., Slepokurov V.S., Bigun R.I., Kudrik R.Y.* Methods for Determination of Schottky Barrier Height from Volt-Ampere Characteristics // Optoelectronics and Semiconductor Technology, 2014, issue. 49, p. 21–28.
7. *Shik A. Ya., Bakueva L.G., Musikhin S.F., Rykov S.A.* Physics of Low-Dimensional Systems. — Saint Petersburg: Nauka, 2001. 160 p.

## МИКРОСТРУКТУРА ОСТРОВКОВЫХ ПЛЕНОК Al НА Si(111) ПРИ МАГНЕТРОННОМ НАПЫЛЕНИИ: ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОДЛОЖКИ

© 2024 г. А. А. Ломов<sup>1, \*</sup>, Д. М. Захаров<sup>1</sup>, М. А. Тарасов<sup>2</sup>,  
А. М. Чекушкин<sup>2</sup>, А. А. Татаринцев<sup>1</sup>, А. Л. Васильев<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Физико-технологический институт им. К.А. Валиева Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>3</sup>НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

\*E-mail: lomov@ftian.ru

Поступила в редакцию 05.03.2024 г.

После доработки 25.04.2024 г.

Принята к публикации 25.04.2024 г.

Представлены результаты структурных исследований островковых пленок Al толщиной 20–50 нм, сформированных магнетронным распылением на подложках Si(111) в среде аргона при давлении  $6 \cdot 10^{-3}$  мбар и температуре от 20 до 500°C. Исследования морфологии и микроструктуры пленок проведены методами XRD, SEM, EDS и TEM. Установлено, что большинство островков представляют собой кристаллиты Al {001} и Al {111} с размерами 10–100 нм, по-разному сопряженными с Si(111). При комнатной температуре подложки на ней эпитаксиально формируются только кристаллиты Al {001}. Эпитаксиальный рост кристаллитов Al {111} начинает преобладать с увеличением температуры подложки выше 400°C. Показано влияние температуры подложки Si(111) на процесс эпитаксии кристаллитов, динамику их формы и структурное совершенство. Установлено, что эпитаксиально связанные с подложкой кристаллиты испытывают для Al {001} и Al {111} деформацию  $\varepsilon = 7 \cdot 10^{-3}$  и  $\varepsilon = -2 \cdot 10^{-3}$  соответственно. Показано, что в островковых пленках Al на Si(111) зависимость количества центров кристаллизации и скорость роста частиц от температуры переохлаждения согласуются с Зонной моделью кристаллизации. В то же время наблюдается смещение характерных температур для границ зон из-за свойств подложки. Это надо учитывать при инженерии морфологии поверхности и структурного совершенства кристаллитов в островковых магнетронных пленках Al.

**Ключевые слова:** алюминий, кремний, магнетронное распыление, эпитаксия, морфология, микроструктура, рентгеновская дифракция, РЭМ и ПЭМ микроскопия

DOI: 10.31857/S0544126924040063

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Благодаря своим физическим свойствам алюминий находит применение в различных приложениях оптоэлектроники, микроэлектроники [1–3], солнечной энергетики [4, 5], микро- и наномеханике [6] и сверхпроводящих устройствах [7–9]. Стоит отметить, что интерес представляют не только традиционно используемые наноразмерные пленки алюминия (отражающие покрытия, интегральные цепи, контакты, вентили), а также алюминиевые кристаллиты в качестве затравок для формирования поликремния [10] и наночастицы [11]. Мольденные структуры Al-Si формируют для изучения фундаментальных свойств на границе сверхпроводник-полупроводник [12, 13]. Такое разнообразное применение алюминия требует развитие старых ростовых методов и создание новых методик

для формирования как монокристаллических, так и островковых пленок [10, 11]. Несмотря на уже имеющиеся ростовые модели [14, 15] использование различных термодинамических условий при росте пленок, а также большое количество параметров, не позволяют заранее однозначно предсказать их свойства. Механические, электрические, оптические свойства пленок алюминия определяются их составом, морфологией поверхности и микроструктурой. Среди различных методов получения тонких пленок на различных подложках магнетронное распыление занимает особое место благодаря удобству формирования многослойных систем и приборных структур. Было показано [16], что методом магнетронного распыления можно управлять свойствами пленок алюминия на поверхности подложек Si(111), формируя на их поверхности при температуре 400°C

островковые гомобуферные Al слои. Хорошо известно [17], что при этих температурах предел растворимости и диффузия Si в Al по сравнению с алюминием резко возрастает. Это приводит к потере резкой границы между пленкой и подложкой из-за формирования в пленке пустот и преципитатов (*Kirkedall effect* [18]). Наличие такого слоя повлияет на фундаментальные свойства наноразмерных пленок и структур на их основе. Особенно это важно для сверхпроводящих пленок. Такой неоднородный по плотности переходной слой, например, изменит зарядовую плотность на границе с подложкой и создаст дополнительное рассеяние электронов проводимости. Вопрос о резкости границы между подложкой кремния и кристаллитами алюминия связан с использованием таких структур в различных приложениях: контакты в СБИС, сверхпроводящие высококачественные резонаторы, СВЧ генераторы и усилители, болометры, а также вентили в квантовых устройствах. Естественно, что размытие границы между подложкой кремния и пленкой алюминия и формирование в ней структурных дефектов может снизить эффективность создаваемых приборов.

Возможность эпитаксиальной связи между кремнием и алюминием для получения резкой границы между ними и атомарно гладкой поверхности пленки продолжает оставаться ключевым вопросом в развитии технологии магнетронного распыления. В первую очередь к основным ростовым условиям нужно отнести используемые материалы подложки и пленки, фазовое состояние подложки и ее кристаллографическую ориентацию, температуру подложки, чистота и гладкость поверхности подложки, рабочее давление плазмы, остаточное давление газа в камере, энергия атомов и скорость их осаждения. Большое значение на микроструктуру формируемых пленок будут оказывать поля деформации, создаваемые поверхностными атомами подложки. Наличие такого ориентирующего влияния подложки на адатомы приводит к явлению эпитаксии [19].

Обычно при магнетронном распылении происходит островковый рост поликристаллической пленки алюминия по методу Вольмера-Вебера [20]. На пути достижения основной цели — получение атомарно гладкой пленки алюминия желательнее сформировать хорошо текстурированную квазиэпитаксиальную пленку, состоящую из кристаллитов большого размера. Процесс кристаллизации, как указывал Д.К. Чернов и экспериментально показал Г. Тамман [21], может быть количественно описан через размер кристаллитов  $d \sim V_g/N_n$ , где скорость их роста  $V_g(\Delta T)$  и число зародышей  $N_n(\Delta T)$  определяется величиной переохлаждения подложки относительно температуры плавления  $\Delta T = T_{пл} - T_p$ . Это положение нашло подтверждение в работах Мовчана и Демчишина [22], предложивших на основе анализе экспериментальных данных Зонную модель кристаллизации (ЗМК). В модели ЗМК в зависимости

от отношения величин температур роста и плавления  $T_g/T_m$  вводятся зоны и их границы [15, 22–24]. Согласно ЗМК микроструктура островковых пленок определяется принадлежностью соответствующей зоне. Развивая ЗМК, Thornton [25] добавил четвертую переходную зону “Т”. Температуры границы зон определены на основе анализа реальной структуры сплошных пленок и зависят от метода их формирования [23]. В модели ЗМК пленки с выраженной текстурой формируются во второй зоне, а большие кристаллиты с различной границей в третьей зоне. Значение температуры для границ зон весьма условное. Например, выращенные в равных условиях на подложках Si(111) с различной морфологией поверхности пленки Al имеют отличающуюся текстуру и механические свойства [16] и, в принципе, должны относиться к разным зонам. Несмотря на существующие общие закономерности при формировании кристаллитов процесс их роста с учетом дополнительно вовлекаемых физических явлений не поддается моделированию при формировании сплошных пленок. Зачастую в литературе приводятся результаты исследования пленок с констатацией условий роста, но без анализа их влияния на сам процесс.

При магнетронном распылении металлов и, в частности, алюминия на поверхности подложки формируется поликристаллическая пленка [26]. Для металлов с ГЦК решеткой в большинстве случаев формируются текстурированная пленка, кристаллиты которой преимущественно ориентированы по нормали к поверхности подложки осями [111] [23–26]. Монокристаллические пленки Al(111) на подложке Si(111) авторами [19] были выращены методом МВЕ несмотря на 25.3% различие в параметрах кристаллической решетки Al ( $a = 0.405$  нм) и Si ( $a = 0.543$  нм) при комнатной температуре. Появление такой возможности аккомодации двух структур на границе (111) связывают с совпадением каждого третьего атома кремния с четвертым атомом алюминия. В таком случае “несоответствие” решеток составляет всего 0.6%. Рост эпитаксиальных кристаллитов Al(001) на подложке Si(111) тоже вероятен и наблюдался в [27, 28]. Необходимо отметить, что для элементов с кубической структурой огранка кристаллитов плоскостями {001} на начальных этапах роста является предпочтительной [29]. Формирование структурно совершенных кристаллитов определяется процессами поверхностной и объемной диффузии адатомов. Большая диффузионная длина способствует ступенчатому росту кристаллических плоскостей, заполнению вакансионных потенциальных пустот по мере их образования из остаточных газов, присутствующих в вакуумной системе. За счет объемной диффузии адатомы достигают своего равновесного положения в решетке кристаллита. Рост и ориентация кристаллитов определяется комплексом процессов сопровождающих поверхностную диффузию осаждающихся адатомов.

Отметим, что зарождение и рост кристаллита сопровождается формированием у него, а также на межфазной границе с подложкой различных структурных дефектов. В первую очередь для выбранных материалов диффузия адатомов зависит от их энергии (метод роста), энергии активации поверхности подложки (температура, деформация приповерхностного слоя) [14, 15, 23, 29].

Более глубокое понимание влияния температуры на морфологию и микроструктуру островковых пленок может быть получено при исследовании свободно стоящих кристаллитов на начальном этапе их роста. Настоящая работа посвящена исследованию влияния температуры подложки Si(111) на микроструктуру кристаллитов и межфазных границ тонких островковых пленок Al, полученных при магнетронном распылении.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы тонких островковых пленок Al на стандартных подложках Si(111) толщиной 350 мкм были получены на установке магнетронного распыления (Kurt J. Lesker Company Ltd., Germany) в режиме разряда на постоянном токе и мощности 500 Вт. Отклонение кристаллических плоскостей (111) от поверхности подложки составляло 3.5 градуса. Использовалась мишень алюминия с чистотой 99.995%. Перед нанесением пленок подложки Si(111) подвергались очистке в ультразвуковой ванне в среде ацетона. Остатки загрязнений смывались дистиллированной водой. Затем подложки отправлялись в камеру напыления, где на них осаждалась пленка алюминия. Формирование пленок проходило при различных температурах подложек: 20, 200, 400 и 500°C. Скорость и время осаждения частиц алюминия на подложку составляли 0.2 нм/с и 100 с, соответственно. Остаточное давление газа в ростовой камере зависело от ростовой температуры и равнялось  $(2-4.5) \cdot 10^{-7}$  мбар. Процесс осаждения пленок Al проходил в атмосфере аргона при давлении  $6 \cdot 10^{-3}$  мбар.

Морфология, микроструктура и состав пленок Al были изучены методом электронной микроскопии в режимах SEM, EDS, TEM, STEM, RHEED и рентгеновской дифрактометрии XRD. Кривые дифрактометрии XRD были получены на рентгеновском дифрактометре SmartLab (9 кВт, СВО-оптика, CuK $\alpha$  излучение) в геометрии параллельного пучка. Запись дифрактограмм в режиме  $\omega/2\theta$  сканирования выполнялась с установленной перед окном детектора щелью Соллера 0.114°.

Электронно-микроскопические изображения кристаллитов пленок были получены при ускоряющем напряжении в 200 кВ на просвечивающем/сканирующем электронном микроскопе Osiris (ThermoFisher Scientific, США), оснащенный высокоугловым темнопольным детектором (Fischione,

США) и системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа SuperX (Bruker, США). Изображения поверхности пленок и сколов образцов получены на сканирующем микроскопе – Carl Zeiss Ultra 55, оборудованным энергодисперсионным спектрометром Oxford Instrument INCA X-act (EDS).

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1. SEM микроскопия

Изображения поверхности полученных магнетронных пленок Al/Si(111) в зависимости от температуры подложки в процессе распыления показаны на рис. 1, а–г. Морфология поверхности образцов демонстрирует сильную зависимость от температуры формы, размера и взаимного расположения островков в пленке.

При обсуждении данных электронной микроскопии будем считать, что количество алюминия, распыленного на подложку постоянно и десорбции нет. На рис. 1, а видно, что пленка ТА6–1 толщиной 22 нм (табл. 1), выращенная при комнатной температуре, состоит из плотно прилегающих друг к другу островков. В них присутствуют редкие пустоты в виде отверстий со средним диаметром 20 нм или полосок длиной до 70 нм. Вид пленки показывает, что при выбранных условиях распыления и температуре переохлаждения  $\Delta T = 640^\circ\text{K}$  ( $T_s/T_m = 0.3$ ) атомы малоподвижны, равномерно распределены по поверхности образца и формируют сплошную пленку. Этот вывод находится в соответствии с Зонной моделью кристаллизации при значительном переохлаждении. Большого количества центров кристаллизации и их равномерного роста образованы островки со средним размером 20 нм и разнообразными формами. Форма островков на поверхности пленки каплеобразная. При росте пленки ТА6–2 величина температуры переохлаждения была уменьшена до  $\Delta T = 440^\circ\text{K}$ , что соответствует величине  $T_s/T_m = 0.5$ . Увеличение коэффициента поверхностной диффузии с температурой должно приводить к увеличению скорости роста островков в пленке, что и наблюдается на рис. 1, б. Толщина пленки возросла до  $h_z = 46$  нм. Хорошо видно, что несмотря на стационарный поток ионов алюминия на подложку уменьшилось количество центров кристаллизации при одновременном увеличении размеров островков. Кроме крупных островков наблюдаются островки меньшего размера. Распределение островков по размерам соответствует бимодальному распределению. Вокруг этих основных кристаллитов располагается пустое диффузионное поле, образующее уходом из него адатомов алюминия на растущие грани. Островки с симметричными относительно нормали к поверхности гранями являются отдельными кристаллитами. Подобные результаты роста



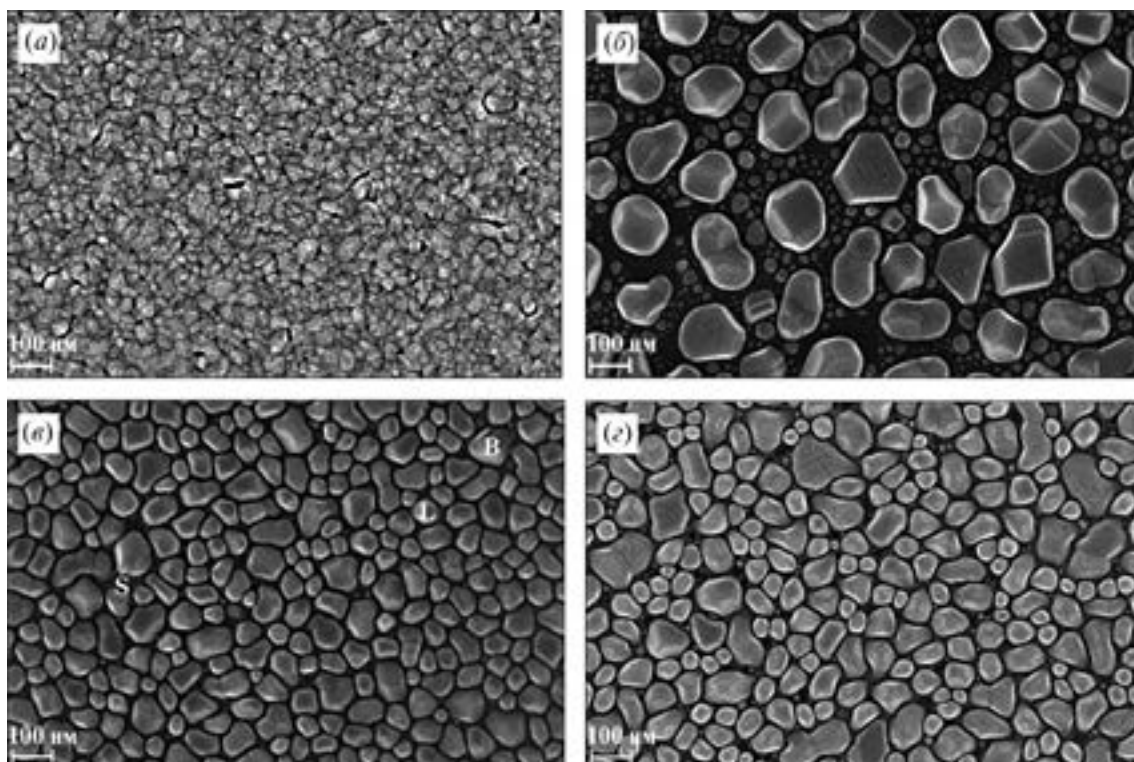
**Таблица 1.** Средние размеры кристаллитов ( $D$ ), островков ( $S_x$ ,  $L_x$ ) и толщины  $h_z$  пленки Al/Si(111) в зависимости от температуры распыления

Образцы, температура роста	Размер кристаллитов $D$ , нм (XRD)			Размер островков, нм (SEM)		
	(111)	(200)	(220)	$\langle S_x \rangle$ , (малые островки)	$\langle L_x \rangle$ , (основные островки)	$\langle h_z \rangle$ (толщина пленки)
ТА6–1, 20°C	8	23	20	15±5	20±10	22±2
ТА6–2, 200°C	14	25	–	30±10	130±30	46±4
ТА6–3, 400°C	18	21	11	15±5	70±20	25±4
ТА6–4, 500°C	19	16	7	13±5	70±25	38±4

больших частиц Al при  $T = 500^\circ\text{K}$  наблюдались в [30]. Ярко выраженные грани этих островков свидетельствуют о достаточно высокой концентрации атомов при их росте. Напротив, вблизи крупных островков с округлостями, по-видимому, концентрация атомов алюминия была недостаточна для роста граней или проходила десорбция атомов с их поверхности. Большой латеральный  $L_x$  размер кристаллитов с пустотами между ними и возросшая толщина  $h_z$  пленки свидетельствует о формировании тонкой пленки с неоднородной плотностью на границе с подложкой. Это обстоятельство должно значительно повлиять на ее физические свойства.

Пленки алюминия образцов ТА6–3 (рис. 1, в) и ТА6–4 (рис. 1, г) распылены при температуре переохлаждения  $260^\circ\text{C}$  ( $T_s/T_m = 0.7$ ) и  $160^\circ\text{C}$  ( $T_s/T_m = 0.8$ ), соответственно. Согласно Зонной модели роста [22–25] островки в этих пленках

должны представлять собой кристаллиты с различно ориентированными и равномерно развитыми гранями. Толстые пленки, выращенные при этих условиях должны быть менее текстурированы. SEM изображения поверхности этих пленок показывают, что распределение их островков по размерам, за небольшим исключением, мало отличается. Толщины пленок ТА6–3 и ТА6–4 равны 25 и 38 нм, соответственно. В этих пленках можно выделить маленькие (S), основные (L) и крупные (B) островки (рис. 1, в). Средний размер L островков равен 70 нм. Детальный анализ изображений на рис. 1, в, г показывает, что пленка образца ТА6–4, распыленная при меньшей температуре переохлаждения, имеет меньшую плотность. На ней повторяется “эффект” формирования диффузионного поля вокруг крупных островков (рис. 1, б). Дополнительным аргументом меньшей плотности



**Рис. 1.** SEM изображения поверхности магнетронных пленок Al со средней толщиной 20–50 нм, сформированных при стационарном режиме на подложке Si(111) при температуре: 20 (а), 200 (б), 400 (в) и 500°C (г). Буквами B, L и S (в) отмечены кристаллиты с характерными размерами.

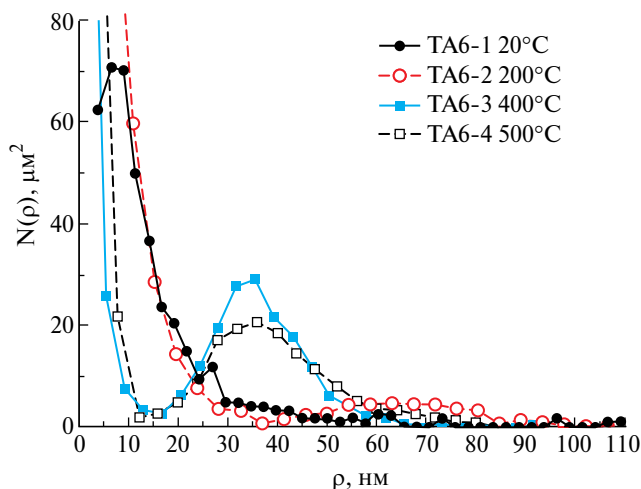


Рис. 2. Распределение числа  $N(\rho)$  островков Al на подложке Si(111) от величины радиуса  $\rho$  круга с площадью, равной площади островка на SEM изображении.

пленки относительно образца TA6–3 может служить увеличение ее толщины в 1.5 раза при сохранении времени распыления.

На рис. 2 представлены латеральные распределения  $N(\rho)$  островков по радиусам  $\rho$  эквивалентных площадей в виде круга. Кривые распределения получены с помощью программы Gwyddion v2.60 (<http://gwyddion.net/>), позволяющей провести статистическую обработку изображений как отдельных островков, так и слипшихся. Для отдельных островков Al в пленках образцов TA6–2, 3 и 4 распределение  $N(\rho)$  формировалось на основе усреднения семейства кривых распределения по “пороговому значению” с шагом 4 нм. Распределение  $N(\rho)$  для пленки образца TA6–1 получено с помощью увеличения контрастности изображения в режиме “сегментации” с шагом 2.5 нм.

### 3.2. Рентгеновская дифрактометрия

Микроструктура пленок исследуемых образцов была изучена на основе рентгеновских дифрактограмм, представленных на рис. 3, а–г. На каждом рисунке представлены две дифрактограммы, записанные без (1) и с учетом точной (2) настройки подложки на дифракционное отражение Si(111). Напомним, что брэгговские пики или  $hkl$  отражения на дифрактограммах появляются только тогда, когда нормаль к кристаллической плоскости островка, матрицы подложки лежит в плоскости дифракции. Плоскость дифракции образуется векторами падающей и отраженной рентгеновской волны. При стандартной схеме  $\omega/2\theta$  записи дифрактограммы в детектор попадает брэгговское отражение от рассеивающей частицы, кристаллические плоскости которой параллельны поверхности образца. При исследовании порошков или обычной поликристаллической пленки всегда находятся удовлетворяющие этому требованию кристаллиты. Если путем

наклона образца вывести нормаль к выбранной кристаллической плоскости частицы из плоскости дифракции, то детектор не зарегистрирует дифракционный сигнал. Такое же рассуждение относится и брэгговскому отражению от кристаллических плоскостей (111), отклоненных от поверхности подложки Si. Положение образца, при котором наблюдается максимальное отражение Si(111) от подложки соответствует его точной настройке (2) или выравниванию (aligning). Поэтому на дифрактограммах в зависимости от степени выравнивания подложки или островков пленки соответствующие брэгговские отражения могут появляться, а также исчезать.

На рис. 3, а–г представлены дифрактограммы от исследуемых образцов в угловом интервале  $2\theta = 35\text{--}70^\circ$ . Брэгговские 111 и 333 отражения от подложки Si (111) при углах  $2\theta = 28.44$  и  $94.94^\circ$  находятся вне выбранной угловой области сканирования и на дифрактограммах не наблюдаются. На дифрактограммах наблюдаются слабые пики вблизи углов  $2\theta = 38.48, 44.73$  и  $65.11^\circ$ , соответствующие отражениям 111, 200 и 220 для ГЦК решетки Al. Видно, что количество брэгговских пиков, а также их интенсивности, угловые положения и полуширины зависят как от температуры роста пленки, так и выравнивания подложки Si(111) (кривые (2) на рис. 3, а–г). Связь между появлением пиков или увеличения их интенсивности при выравнивании подложки показывает наличие эпитаксиальных (111) и (001) кристаллитов. Отметим, что часть кристаллитов располагается на поверхности подложки без эпитаксии — не ориентирована кристаллическими плоскостями подложки (например, параметры пика 111 отражения на рис. 3, а не изменяются). Хорошо видно по дифрактограммам (рис. 3, б), что микроструктура Al пленки, сформированной при температуре  $200^\circ\text{C}$ , принципиально отличается от остальных — при выравнивании подложки пик 002 отражения резко уменьшается. Такая зависимость вида дифрактограмм (рис. 3, б) показывает, что большие кристаллиты с гранями Al(001) предпочитают располагаться параллельными поверхности подложки, а не кристаллическим плоскостям Si(111). Разворот кристаллитов Al(001) от плоскостей подложки Si(111) с разориентацией  $3.5^\circ$  из-за дислокаций на границе наблюдался для пленок толщиной 200 нм [31]. Отметим, что для этого образца интенсивность постоянного сигнала для положения образца без выравнивания более чем в 2 раза превышает уровень фона. Все это свидетельствует об отсутствии эпитаксии кристаллитов (002) и наличии большого количества структурных дефектов (дислокаций) на границе пленка-подложка.

При увеличении температуры подложки до  $400^\circ\text{C}$  на дифрактограммах (рис. 3, в) наблюдается резкое увеличение и сужение пика 111 отражения, а пик отражения 002 раздваивается. Последнее наблюдение иллюстрируется на вставке к рис. 3, в

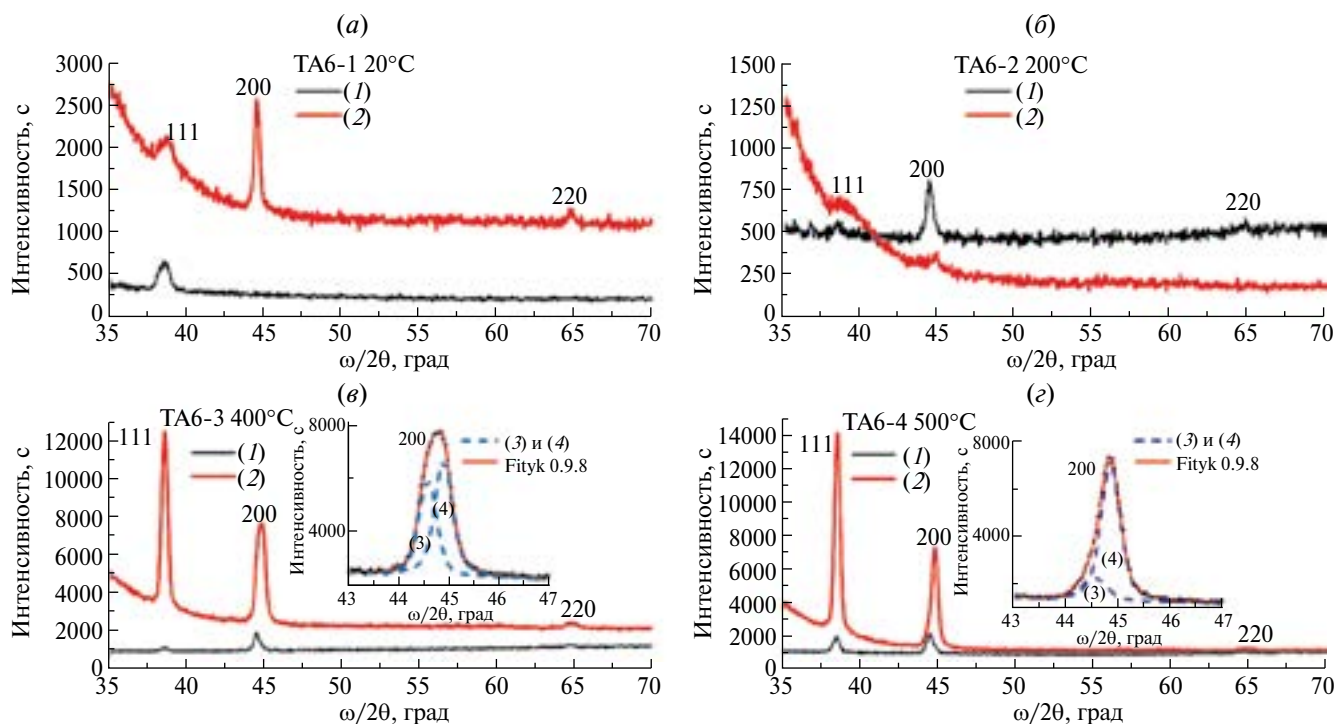


Рис. 3. Дифрактограммы от тонких островковых пленок Al/Si(111), распыленных при разных температурах подложки: 20°C (а), 200°C (б), 400°C (в) и 500°C (г). (1) — без точной настройки подложки Si(111), (2) — с точной настройкой подложки Si(111). На вставках показано моделирование пика 002 отражения двумя кривыми Фойгта при  $2\theta = 44.55^\circ$  (3) и  $44.85^\circ$  (4). CuK $\alpha$  излучение.

моделированием пика дифракционного отражения 002 двумя кривыми Фойгта (Voigt profile) при  $2\theta = 44.57^\circ$  (3) и  $44.89^\circ$  (4). Формирование островковой пленки на подложке с температурой 500°C приводит только к количественным изменениям формы и интенсивности пиков на дифрактограмме (рис. 3, г). Связь ширины дифракционного пика с размером кристаллита  $D$  (табл. 1) без учета микронапряжений выражается через формулу Scherrer [20, 23]:

$$D = \frac{K\lambda}{W(2\theta)\cos(\theta_B)}, \quad (1)$$

где  $W(2\theta)$  — ширина пика на половине его высоты,  $\theta_B$  — угол Брэгга,  $\lambda$  — длина волны излучения,  $K \sim 0.94$ . Значения угловых положений  $2\theta_{hkl}$  пиков на дифрактограммах (рис. 3) представлены в табл. 2. Их величины позволяют оценить деформацию  $\varepsilon = \Delta d/d$  кристаллитов алюминия, обусловленную контактом с подложкой и возможными структурными дефектами в объеме кристаллита и на его границе. Величина деформации  $\varepsilon$  кристаллитов была оценена по формуле:

$$\Delta d/d = -\cot\theta \times (\theta_{hkl} - \theta_0), \quad (2)$$

где  $\theta_0$  — угол Брэгга для соответствующего отражения алюминия с постоянной решетки  $a = 0.40497$  нм (PDXL # 03–065–2869).

Анализ угловых данных в табл. 2 показывает, что положение дифракционных пиков имеет зависимость от ориентации кристаллитов и температуры

подложки при формировании островковой пленки. Наиболее заметные смещения углов Брэгга для 002 отражения относительно табличных значений наблюдаются для эпитаксиально выращенных кристаллитов в диапазоне температур 200–500°C. Эти кристаллиты испытывают растяжение по нормали к поверхности на величину  $\varepsilon \sim 3.2 \cdot 10^{-3}$ . Часть кристаллитов, по-видимому, испытывавшая релаксацию напряжений и потерявшая упругую связь с подложкой, имеет уменьшенное межплоскостное расстояние и деформацию сжатия  $\varepsilon \sim -3.2 \cdot 10^{-3}$ . Это эффект может быть связан как с наличием вакансий в объеме кристаллита алюминия [32], так и с проявлением эффекта Киркедалла — формированием пустот в пленке на границе с подложкой кремния [18, 23]. Кристаллиты, не имеющие связи с подложкой и хаотически расположенные относительно кристаллических плоскостей S(111) (рис. 3, а), имеют брэгговский угол равный табличному значению для порошков. По-видимому, эти кристаллиты плохо связаны с решеткой кремния и могут увеличивать электрическое сопротивление на межфазной границе. При формировании пленки Al на нагретой подложке при 400°C появляется эпитаксия кристаллитов 111 (рис. 3, в, г). Увеличение угла Брэгга для 111 отражения (табл. 2) соответствует сжатию решетки кристаллита по нормали к поверхности и величине деформации  $\varepsilon \sim -1.9 \cdot 10^{-3}$ . Более детальный анализ структурных

**Таблица 2.** Значения двойных брэгговских углов  $2\theta_{hkl}$  отражений от кристаллитов тонких островковых пленок Al/Si(111) в зависимости от выравнивания подложки при дифракционном эксперименте

Образцы, температура роста	XRD		XRD с настройкой подложки		XRD (PDXL # 03–065–2869)	
	$2\theta_{111}$ , deg	$2\theta_{200}$ , deg	$2\theta_{111}$ , deg	$2\theta_{200}$ , deg	$2\theta_{111}$ , deg	$2\theta_{200}$ , deg
ТА6–1, 20°C	38.46(5)	–	38.66	44.47	38.47	44.72
ТА6–2, 200°C	38.52(5)	44.45/44.80	38.86(5)	44.84	–	–
ТА6–3, 400°C	38.52(5)	44.49	38.55	44.57/44.89	–	–
ТА6–4, 500°C	38.52(5)	44.53	38.54	44.53/44.85	–	–

дефектов в островковых пленках алюминия на кремнии и влияния их на свойства формируемых структур требует дополнительных исследований.

Анализ рентгеновских дифрактограмм и углов Брэгга для 111 и 002 отражений от кристаллитов Al (табл. 2) показывает, что на начальном этапе магнетронного распыления на подложке Si(111) формируются кристаллиты с ориентацией (111) и (001). Первыми эпитаксиально связываются с подложкой кристаллиты (001). По мере увеличения температуры подложки появляются эпитаксиальные кристаллиты (111). Их количество начинает преобладать из-за меньшего (4:3) несоответствия параметров кристаллических решеток кремния и алюминия.

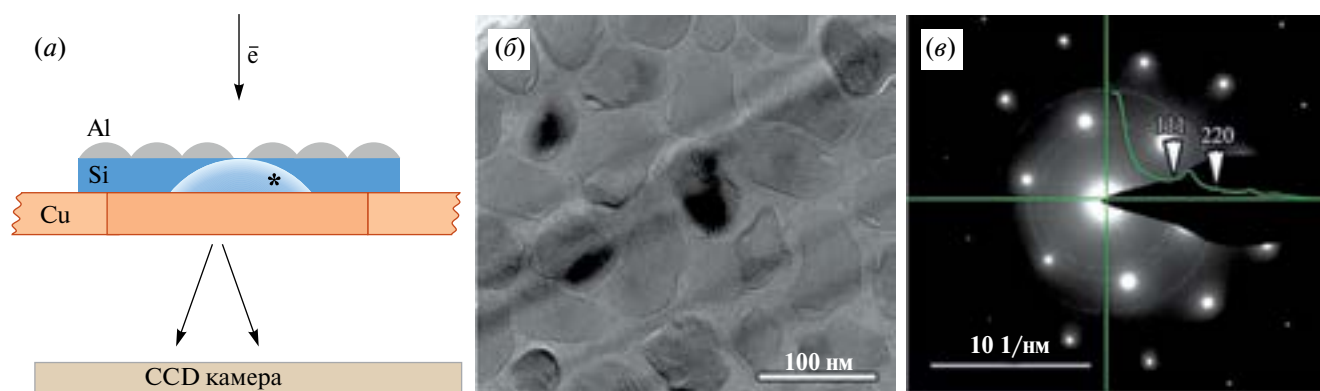
**3.3. TEM, STEM, RHEED микроскопия**

Для исследований были подготовлены два типа образцов: “в плане” и поперечные срезы. Схема TEM эксперимента образца “в плане” показана на рис. 4, а. Образец готовился классическим методом ионного травления в установке Gatan PIPS (Gatan, США). Для проведения исследований от образца подложки кремния с алюминиевой пленкой отделялась часть размером ~1 мм. Затем подложечная часть образца утонялась с тыльной стороны механической шлифовкой до толщины ~100 мкм. На подготовленную таким образом обратную сторону образца эпоксидной смолой приклеивалось медное кольцо диаметром 3 мм и толщиной 100 мкм. Процесс ионного травления образца осуществлялся пучками ионов  $Ag^+$  с ускоряющим напряжением 5 кВ под углами

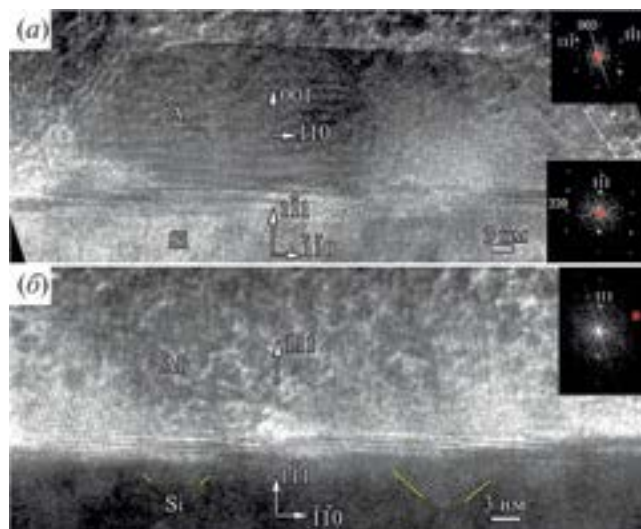
10–150 градусов со стороны подложки. После образования сквозного отверстия в алюминиевой пленке проводилась очистка при ускоряющем напряжении 1.5 кВ. Поперечные срезы были приготовлены стандартным методом фокусированного ионного пучка в двухлучевом электронно-ионном микроскопе Versa (Thermofisher Scientific, США). Перед началом процедуры на поверхность образца был напылен слой Pt.

Светлопольное TEM изображение “в плане” Al пленки образца ТА6–3 представлено на рис. 4, б. На нем видны отдельные островки-частицы с размером 50–70 нм, а также сростки из двух островков длиной ~100 нм. Сростки образуются из-за эффекта поверхностной рекристаллизации различно ориентированных островков. Изображение подтверждает островковый механизм формирования пленки Al. Островки расположены хаотически. Боковые стороны островков имеют либо округлую форму, либо состоят из прямолинейных участков. Несмотря на нерегулярность расположения островков хорошо видно, что их стороны с прямолинейными участками приблизительно параллельны вдоль определенных направлений с углом 120 градусов между ними.

На рис. 4, в показана электронограмма полученная от образца ТА6–3. Отчетливо видны рефлексы от кремниевой подложки с осью зоны [111] и ряд слабых колец от островков. Кольца для отражений 111 и 220 обозначены стрелками на кривой распределения интенсивности дифракционного отражения. Анализ электронограммы показывает несоответствие интенсивностей колец (см. радиально усредненную



**Рис. 4.** Схема ПЭМ эксперимента (а), светлопольное ПЭМ изображение “в плане” пленки Al (образец ТА6–3) (б) и ее электронограмма (в).



**Рис. 5.** (а) Светлопольные STEM изображения высокого разрешения поперечных срезов островковой пленки Al толщиной 23 нм на подложке Si(111) (рост при 400°C): (а) островок Al с ориентацией [001] вдоль [111] нормали к поверхности подложки; (б) островок Al с ориентацией [111] вдоль [111] нормали к поверхности подложки. Справа на вставках приведены двумерные спектры Фурье от соответствующих кристаллических решеток островков Al (сверху) и подложки (снизу).

двумерную картину на рис. 4, в) структурному фактору пиков ГЦК-Al. Интенсивность пика 111 ниже интенсивностей пиков 200 и 220. Этот эффект подтверждает наличие выделенной ориентации кристаллитов — азимутальной текстуры пленки алюминия. Отсутствие эллипсовидных искажений формы и вариаций интенсивности рассеяния вдоль колец доказывает отсутствие упорядочения для массива кристаллитов в азимутальной плоскости и соответствует модели [33]. Представленные на рис. 4 данные показывают, что пленка алюминия, выращенная при температуре 400°C, является мозаичной несмотря на присутствие в ней индивидуально ориентированных островков.

Для проверки влияния подложки на формирование островков Al был подготовлен и исследован поперечный срез образца ТА6–3 (рис. 5). На STEM изображении (рис. 5, а) наблюдается островок-кристаллит толщиной ~22 нм с боковой гранкой, близкой к плоскостям алюминия {111}. Ориентационные соотношения для этого островка следующие:  $[001]_{\text{Al}} // [1\bar{1}1]_{\text{Si}}$ ,  $[110]_{\text{Al}} // [\bar{1}\bar{1}0]_{\text{Si}}$ .

Пример STEM изображения соседнего островка показан на рис. 5, б). Достоверно определяется только одно ориентационное соотношение:  $[111]_{\text{Al}} // [1\bar{1}1]_{\text{Si}}$ . Второе ориентационное соотношение для этой ориентации не определено из-за значительного отклонения кристаллической решетки Al от низкоиндексной оси зоны.

Исследования ТЕМ показывают, что большинство крупных островков в пленке алюминия образца ТА6–3 являются кристаллитами с гранями (001) и (111) параллельными поверхности подложки

**Таблица 3.** Состав исследуемых образцов Al/Si(111) по данным рентгеноспектрального микроанализа РСМА (EDS)

Образец	ат.% С	ат.% О	ат.% Al	ат.% Si
ТА6–1	7.55	2.64	5.66	84.15
ТА6–2	7.62	2.53	6.37	83.48
ТА6–3	7.91	3.12	6.57	82.39
ТА6–4	7.88	3.14	6.82	82.16

Si(111). Промежуточных слоев других фаз (например, естественных окислов и т.п.) на границе между кристаллитами и плоскостями кремния не наблюдается. Эти результаты подтверждают эпитаксиальное сращивания кристаллитов алюминия с кремнием при температурах ниже точки эвтектики равной 577°C. Известно [23], что термический отжиг структур Al/Si в диапазоне температур 400–500°C создает через микросплав хороший омический контакт металла с полупроводником. При плавлении происходит растворение остатков оксидного слоя. Этот эффект наблюдался ранее [27] и для Al(111)/Si(001) после термического отжига при температуре 450°C. Недостатком термического отжига является жидкофазная эпитаксия в кремнии, приводящая к формированию “шипов” Si(Al) в матрице подложки на границе пленкой [23]. Присутствие муара на границе раздела и особенности контраста на рис. 5, б) показывает формирование твердого раствора Si(Al) в форме шипов-пирамид (отмечено косыми маркерами) размером 3–5 нм в матрице подложки.

Методом рентгеновского энергодисперсионного микроанализа (EDS) были получены данные по составу исследуемых образцов, полученные при энергии пучка электронов 5 кэВ. Данные количественного EDS анализа образцов, усредненные по 5 точкам поверхности пленок, представлены табл. 3.

Из приведенных данных видно, что состав приповерхностных слоев образцов, включающий в себя тонкие островковые пленки Al на Si(111) подложке, одинаков в пределах погрешности измерений. Увеличенный на 0.6% состав кислорода в пленках образцов ТА6–3 и ТА6–4, выращенных при 400 и 500°C, связан с повышенным из-за температуры величиной остаточного давления газа в напылительной камере.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты комплексных исследований влияния температуры кремниевой подложки Si(111) на морфологию поверхности и микроструктуру тонких островковых пленок алюминия толщиной 20–50 нм, выращенных методом магнетронного распыления при давлении  $6 \cdot 10^{-3}$  мбар в среде аргона. Эксперименты были выполнены методами рентгеновской дифрактометрии, растровой и просвечивающей электронной микроскопии. Определены размеры кристаллитов алюминия, их структурное

совершенство и последовательность эпитаксии и релаксации напряжений от температуры подложки. Установлено, что при комнатной температуре подложки Si(111) эпитаксиальное наращивание островков алюминия начинается с кристаллитов Al {001}. Эпитаксиальный рост кристаллитов Al {111} начинает преобладать с увеличением температуры подложки выше 400°C благодаря изменению термодинамических условий. Подтверждено, что при температуре 400–500°C формирование кристаллитов Al приводит к “размытию” естественного окисного слоя на границе с подложкой Si(111) и появлению в ней ~5 нм дендритного переходного слоя твердого раствора.

Установлено, что в островковых пленках Al на Si(111) зависимость количества центров кристаллизации и скорость роста частиц от температуры переохлаждения качественно согласуется с моделью кристаллизации металлических частиц из расплава [21]. Большое влияние на Зонную модель кристаллизации островков оказывает температурно-зависимый параметр кристаллической решетки подложки. При температуре подложки 200°C ( $T_s/T_m = 0.5$ ) несоответствие структурных параметров кремния и алюминия [32] в соотношении 4 : 3 составляет 0.13%. Это привело к формированию островков со средним размером 130 нм, против 70 нм для температуры более 400°C ( $T_s/T_m = 0.7$ ). Такие большие островки теряют эпитаксиальную связь с подложкой из-за большого количества структурных дефектов (преположительно дислокаций несоответствия), возникающих при охлаждении образца до комнатной температуры. При  $T_s/T_m \geq 0.7$  эпитаксиальная связь островков (111) и (001) с подложкой сохраняется при частичной релаксации напряжений в первую очередь для островков Al(001).

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме № FFNN-2022-0019. Разработка и исследование образцов выполнена в ИРЭ РАН за счет гранта Российского научного фонда РФ № 23-7900022, <https://rscf.ru/project/23-79-00022/>.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют отсутствие конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ж.И. Алферов*. УФН, 172, 1068. 2002.  
DOI: 10.3367/UFNr.0172.200209e.1068
2. *S. Saini, P. Ashok, A. Verma*. Appl. Phys. Lett., 124, 011105. 2024.  
DOI: 10.1063/5.0175803
3. *G. Hass, M.H. Francombe, J.L. Vossen*. Physics of Thin Films. Advances in Research and Development. (Academic Press, NY, USA. 1982.
4. *B.S. Sunil, P. Bellanger, S. Roques, A. Slaoui, A.G. Ulyashin, C. Leuvrey, A.R. Borge*. 2016 International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC). Marrakech, Morocco. 2016. P. 214–219.  
DOI: 10.1109/IRSEC.2016.7983910
5. *W.-S. Liao, Si-Ch. Lee*. J. Appl. Phys., 81, 7793. 1997.  
DOI: 10.1063/1.365389
6. *U. Barajas-Valdes, O. Marcelo Suárez*. Crystals, 11(5), 492. 2021.  
DOI: 10.3390/cryst11050492
7. *T. Greibe, M. Stenberg, C. Wilson, T. Bauch, V. Shumeiko, P. Delsing*. Phys. Rev. Lett., 106, 097001. 2011.
8. *M. Tarasov, L. Kuzmin, N. Kaurova*. Instrum. Exp. Tech., 52(6), 877. 2009.  
DOI: 10.1134/S0020441209060220
9. *L. Olausson, P. Olausson, E. Lind*. Appl. Phys. Lett., 124, 042601. 2024.  
DOI: 10.1063/5.0182485
10. *I.E. Merkulova*. J. Phys.: Conf. Ser., 2119, 012121. 2021.  
DOI: 10.1088/1742-6596/2119/1/012121
11. *S.E. Booth, C.D. Marsh, Kanad Mallik, V. Baranauskas, J.M. Sykes, P.R. Wilshaw*. J. Vac. Sci. Technol. B, 21, 316. 2003.  
DOI: 10.1116/1.1532025
12. *E.A. Khramtsova, A.V. Zotov, A.A. Saranin, S.V. Ryzhkov, A.B. Chub, V.G. Lifshits*. Appl. Surf. Sci., 82/83, 576. 1994.  
DOI: 10.1016/0169-4332(94)90278-X
13. *C. Grupp, A. Taleb-Ibrahimi*. J. Vac. Sci. Technol. A, 16, 2683. 1998.  
DOI: 10.1116/1.581400
14. *I.V. Markov*. Crystal Growth for beginners. 2nd Ed. World Scientific Publishing Co. Pte.Ltd., New Jersey, London, Singapore. 2003.
15. *C. Eisenmenger-Sittner*. Growth Control and Thickness Measurement of Thin Films, Encyclopedia of Applied Physics. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2019.  
DOI: 10.1002/3527600434.eap809
16. *A.A. Lomov, D.M. Zakharov, M.A. Tarasov, A.M. Chekushkin, A.A. Tatarintsev, D.A. Kiselev, T.S. Ilyina, A.E. Seleznev*. Tech. Phys., 68(7), 833. 2023.  
DOI: 10.61011/TP.2023.07.56624.83-23
17. *J.M. Poate, K.N. Tu, J.W. Mayer*. Thin Films—Interdiffusion and Reactions. John Wiley and Sons, Inc. New York, Chichester, Toronto. 1978.
18. *R.E. Reed-Hill*. Physical Metallurgy Principles. 2-nd Edition. Van Nostrand, New York, USA. 1981.
19. *A.W. Fortuin, P.F.A. Alkemade, A.H. Verbruggen, A.J. Steinfort, H. Zandbergen, S. Radelaar*. Surface Science, 366(2), 285. 1996.  
DOI: 10.1016/0039-6028(96)00824-2
20. *K. Barmak, K. Coffey*. Metallic films for electronic, optical and magnetic applications. Woodhead Publishing Lim., Cambridge, UK. 2013.
21. *A.E. Лейкин, Б.И. Родин*. Материаловедение. Высшая школа, М. 1971.
22. *B.A. Movchan, and A.V. Demchishin*. Phys. Met. Metallogr. 28, 83. 1969.

23. *M. Ohring*. Materials Science of Thin Films. Deposition and Structure. Academic Press, Hoboken, NJ, USA. 2002.
24. *André Anders*. Thin Solid Films, 518(15), 4087. 2010. DOI: 10.1016/j.tsf.2009.10.145
25. *J.A. Thornton*. Ann. Rev. Mater. Sci., 7, 239. 1977. DOI: 10.1146/annurev.ms.07.080177.001323
26. *N. Kaiser*. Appl. Opt., 41(16), 3053. 2002. DOI: 10.1364/AO.41.003053
27. *C. D'Anterrosches*. Microscopy of Semiconducting Materials 1983, Third Oxford Conference on Microscopy of Semiconducting Materials. St Cathernine's College, Oxford, 1983. P. 95. DOI: 10.1201/9781003069614
28. *M.-A. Hasan, G. Radnoczi, J.-E. Sundgren*. Vacuum, 41(4–6), 11221. 1990. DOI: 10.1016/0042–207X(90)93886-N
29. *S.C. Tjong, H. Chen*. Mater. Sci. and Eng.: R, 45(1), 1. 2004. DOI: 10.1016/j.mser.2004.07.001
30. *H.J. Wen, M. Dahne-Prietsch, A. Bauer, M.T. Cuberes, I. Manke, G. Kaindl*. J. Vac. Sci. Techn. A, 13, 2399. 1995. DOI: 10.1116/1.579480
31. *M. Sosnowski, S. Ramac, W.L. Brown, Y.O. Kim*. Appl. Phys. Lett., 65, 2943. 1994. DOI: 10.1063/1.112541
32. *P.N.H. Nakashima*. The Crystallography of Aluminum and Its Alloys in Encyclopedia of Aluminum and Its Alloys ed. by G.E. Totten, M Tiryakioğlu, O. Kessler. Boca Raton: CRC Press, 2018. P. 488–586. DOI: 10.1201/9781351045636-140000245
33. *Y. Horio*. Jpn. J. Appl. Phys., 38, 4881. 1999. DOI: 10.1143/JJAP.38.4881

## Al islands on Si(111): Growth Temperature, Morphology and Strain

© 2024 A. A. Lomov<sup>1, \*</sup>, D. M. Zakharov<sup>1</sup>, M. A. Tarasov<sup>2</sup>, A. M. Chekushkin<sup>2</sup>,  
A. A. Tatarintsev<sup>1</sup>, A. L. Vasiliev<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Valiev Institute of Physics and Technology, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

<sup>2</sup>Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

<sup>3</sup>NRC “Kurchatov Institute”, Moscow, Russia

\*E-mail: apbblinov@yandex.ru

The comprehensive structural studies of thin island Al films with a thickness of 20–50 nm deposited by magnetron sputtering on Si(111) substrates in an argon plasma at a pressure of  $6 \cdot 10^{-3}$  mbar and a temperature from 20 to 500°C are presented. Studies of the morphology and microstructure of the films were carried out using XRD, SEM, EDS and TEM methods. It has been found that most of the islands are Al {001} and Al {111} crystallites with lateral sizes of 10–100 nm, differently conjugated with Si(111) substrate. At room temperature of the substrate, only Al {001} crystallites are epitaxially formed on it. The Al {111} crystallites epitaxially grown on the substrate dominate as the substrate temperature increases about 400°C. The influence of the temperature of the Si(111) substrate on the process of epitaxial growth of crystallites, the dynamics of their shape and structural perfection is shown. It has been found that crystallites epitaxially connected to the substrate experience deformation  $\varepsilon = 7 \times 10^{-3}$  and  $\varepsilon = -2 \times 10^{-3}$  for Al {001} and Al {111}, respectively. It has been shown that for thin island Al films on Si(111), the dependence of the number of crystallization centers and the particle growth rate on the supercooling temperature is consistent with the band model of crystallization. At the same time, a shift in the characteristic temperatures for the zone boundaries is observed due to the properties of the substrate. This must be taken into account when engineering the surface morphology and structural perfection of crystallites in Al island magnetron films.

**Keywords:** aluminum, silicon, magnetron sputtering, epitaxy, morphology, microstructure, X-ray diffraction, SEM and TEM microscopy

### REFERENCES

1. *Alferov Zh.I.* Double heterostructures: concept and applications // Uspehy fizicheskikh nauk. 2002. T. 172, No 9. P. 1068–1086. (Russian). <https://doi.org/10.3367/UFNR.0172.200209e.1068>
2. *Saini S., Ashok P.A. Verma.* Dynamic multi-color switching using ultrathin vanadium oxide on aluminum-based asymmetric Fabry–Pérot resonant structure // Appl. Phys. Lett. 2024. V. 124. P. 011105. <https://doi.org/10.1063/5.0175803>
3. *Hass G., Francombe M.H., Vossen J.L.* Physics of Thin Films—Advances in Research and Development. Academic Press, New York, NY, USA, 2013, ISBN: 9781483144993

4. Sunil B.S., Bellanger P., Roques S., Slaoui A., Ulyashin A.G.; Leuvrey C., Bjorge A.R. Formation of microcrystalline silicon layer for thin films silicon solar cells on aluminium substrates // IEEE2016 International Renewable and Sustainable Energy Conference — Marrakech, Morocco (2016.11.14–2016.11.17). P. 214–219. <https://doi.org/10.1109/IRSEC.2016.7983910>
5. Liao W.-S., Lee Si-Ch. Interfacial interaction between Al-1%Si and phosphorus-doped hydrogenated amorphous Si alloy at low temperature // J. Appl. Phys. 1997. V. 81. P. 7793. <https://doi.org/10.1063/1.365389>
6. Barajas-Valdes U., Suárez O.M. Morphological and Structural Characterization of Magnetron-Sputtered Aluminum and Aluminum-Boron Thin Films // Crystals. 2021. V. 11. No 5. P. 492. <https://doi.org/10.3390/cryst11050492>
7. Greibe T., Stenberg M., Wilson C., Bauch T., Shumeiko V., Delsing P., Are “pinholes” the cause of excess current in superconducting tunnel junctions? // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 106. P. 097001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.097001>
8. Tarasov M., Kuzmin L., Kaurova N., Thin multilayer aluminum structures for superconducting devices // Instrum. Exp. Tech. 2009. V. 52. No 6. P. 877. <https://doi.org/10.1134/S0020441209060220>
9. Olausson L., Olausson P., Lind E. Gate-controlled near-surface Josephson junctions // Appl. Phys. Lett. 2024. V. 124. P. 042601. <https://doi.org/10.1063/5.0182485>
10. Merkulova I.E., Influence of synthesis parameters and thermal annealing on grain size of polycrystalline aluminum thin film // Journal of Physics: Conference Series. 2021. V. 2119. P. 012121. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2119/1/012121>
11. Booth S.E., Marsh C.D., Mallik K., Baranaukas V., Sykes J.M., Wilshaw P.R. Fabrication of nanocrystalline aluminium islands using double-surface anodization // J. Vac. Sci. and Tech. B. 2003. V. 21. P. 316. <https://doi.org/10.1116/1.1532025>
12. Khramtsova E.A., Zotov A.V., Saranin A.A., Ryzhkov S.V., Chub A.B., Lifshits V.G. Growth of extra-thin ordered aluminum films on Si(111) surface // Applied Surface Science. 1994. V. 82/83. P. 576–582. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(94\)90278-X](https://doi.org/10.1016/0169-4332(94)90278-X)
13. Grupp C., Taleb-Ibrahimi A. Hydrogen passivation at the Al/H: Si(111)-(1×1) interface // Journal of Vacuum Science & Technology A. 1998. V. 16. P. 2683. <https://doi.org/10.1116/1.581400>
14. Markov I.V. Crystal Growth for beginners (2nd edn). World Scientific Press. New Jersey, London, Singapore 586, 2003, ISBN981-238-245-3.
15. Eisenmenger-Sittner C. Growth Control and Thickness Measurement of Thin Films. Encyclopedia of Applied Physics, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. 2019. <https://doi.org/10.1002/3527600434.eap809>
16. Lomov A.A., Zakharov D.M., Tarasov M.A., Chekushkin A.M., Tatarintsev A.A., Kiselev D.A., Ilyina T.S., Seleznev A.E. Influence of the homobuffer layer on the morphology, microstructure, and hardness of Al/Si(111) films // Tech. Phys. 2023. V. 68. No 7. P. 833–842. <https://doi.org/10.61011/TP.2023.07.56624.83-23>
17. Poate J.M., Tu K.N., Mayer J.W. Thin Films—Interdiffusion and Reactions. John Wiley and Sons, Inc. New York, Chichester, Toronto 578, 1978, ISBN: 9780471022381.
18. Reed-Hill R.E. Physical Metallurgy Principles (2nd edn). Van Nostrand. USA 920, 1973. ISBN: 9780442268688.
19. Fortuin A.W., Alkemade P.F.A., Verbruggen A.H., Steinfurt A.J., Zandbergen H., Radelaar S. Characterization of single-crystalline Al films grown on Si(111) // Surface Science. 1996. V. 366. No 2. P. 285–294. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(96\)00824-2](https://doi.org/10.1016/0039-6028(96)00824-2)
20. Barmak K., Coffey K. Metallic films for electronic, optical and magnetic applications. Woodhead Publishing Lim., Cambridge, UK, 2013, ISBN978-0-85709-057-7.
21. Leikin A.E., Rodin B.I. Materialovedenie. M.: Vishaya Shkola, 416 P. 1971. (Russian)
22. Movchan B.A., Demchishin A.V. Study of the structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminum oxide and zirconium oxide // Phys. Met. Metallogr. 1969. V. 28. No 4. P. 653–660. (Russian)
23. Ohring M. Materials Science of Thin Films. Deposition and Structure (2nd edn). Academic Press, Hoboken, NJ, USA 794, 2002, ISBN978-0-12-524975-1.
24. Anders A., A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching // Thin Solid Films. 2010. V. 518. No 15. P. 4087–4090. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.10.145>
25. Thornton J.A. High Rate Thick Film Growth / Ann. Rev. Mater. Sci. 1977. V. 7. P. 239–260. <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.07.080177.001323>
26. Kaiser. N. Review of the fundamentals of thin-film growth // Applied Optics. 2002. V. 41. No 16. P. 3053–3060. <https://doi.org/10.1364/AO.41.003053>
27. D’Anterroches C. High resolution TEM study of Al-Si 1% /Si interface (Microsc. Semicond. Mater. Conf., Oxford, 21–23 March, 1983) // Inst. Phys. Conf. Ser. 1983. V. 67: Section 2, 95–102.
28. Hasan M.-A., Radnoczi G., Sundgren J.-E. Epitaxial growth of Al on Si (100) and Si (111) by evaporation in uhv // Vacuum. 1990. V. 41. No 4–6. P. 11221–11223. [https://doi.org/10.1016/0042-207X\(90\)93886-N](https://doi.org/10.1016/0042-207X(90)93886-N)
29. Tjong S.C., Chen H. Nanocrystalline materials and coatings // Materials Science and Engineering. 2004. V. R45. No 1–2. P. 1–88. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2004.07.001>
30. Wen H.J., Dahne-Prietsch M., Bauer A., Cuberes M.T., Manke I., Kaindl G. Thermal annealing of the epitaxial Al/Si(111)737 interface: Al clustering, interfacial reaction, and Al-induced p+ doping // J. Vac. Sci. Techn. A. 1995. V. 13. P. 2399–2406. <https://doi.org/10.1116/1.579480>
31. Sosnowski M., Ramac S., Brown W.L., Kim Y.O. Importance of steps in heteroepitaxy: The case of aluminum on silicon // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 65. P. 2943–2945. <https://doi.org/10.1063/1.112541>
32. Nakashima P.N.H. The Crystallography of Aluminum and Its Alloys // Encyclopedia of Aluminum and Its Alloys ed. G.E. Totten, M Tiryakioğlu, O. Kessler. Boca Raton: CRC Press, 16 Nov 2018, P. 488–586. <https://doi.org/10.1201/9781351045636-140000245>
33. Horio Y. Different Growth Modes of Al on Si(111)7 × 7 and Si(111) √3 × √3 –Al Surfaces // Jpn. J. Appl. Phys. 1999. V. 38. No 8. P. 4881–4886. <https://doi.org/10.1143/JJAP.38.4881>



УДК 537. 525

## ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ И РЕАКТИВНО-ИОННОЕ ТРАВЛЕНИЕ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ В СРЕДЕ ДИФТОРДИХЛОРМЕТАНА С ГЕЛИЕМ

© 2024 г. Д. Б. Мурин\*, И. А. Чесноков, И. А. Гоголев, А. Л. Анохин, А. Е. Молоскин

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия**\*E-mail: dim86@mail.ru*

Поступила в редакцию 15.02.2024 г.

После доработки 25.03.2024 г.

Принята к публикации 25.03.2024 г.

Экспериментально исследована кинетика взаимодействия высокочастотной плазмы дифтордихлорметана и его смеси с гелием, поверхностью арсенида галлия. Установлено, что в исследованном диапазоне условий происходит полное разложение исходной молекулы дифтордихлорметана до атомарного углерода. Подтверждено, что основными химически активными частицами, обеспечивающими травление, являются химически активные атомы хлора. Показано, что процесс травления протекает в режиме ионно-стимулированной химической реакции, где существенную роль в очистке поверхности играет десорбция продуктов под действием ионной бомбардировки. Проанализированы эмиссионные спектры излучения плазмы в присутствии полупроводниковой пластины арсенида галлия. Выбраны контрольные линии и полосы для контроля скорости процесса травления по интенсивности излучения линий и полос продуктов травления.

*Ключевые слова:* травление, плазма, кинетика, интенсивности излучения, арсенид галлия, дифтордихлорметан, гелий

DOI: 10.31857/S0544126924040078

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Плазмохимические и реактивно-ионные процессы с использованием плазмы фтор- и хлорсодержащих газов активно применяются в технологии современной электроники для очистки и “сухого” травления поверхности полупроводниковых пластин и функциональных слоев интегральных микросхем. Процесс “сухого” травления является одним из основных процессов при формировании топологического рельефа на поверхности полупроводниковой структуры, например, на арсениде галлия. Арсенид галлия (GaAs) из-за своих физико-химических свойств в настоящее время является одним из наиболее востребованных материалов современной микро- и нанoeлектроники. Например, данный материал обладает большой шириной запрещенной зоны и высокой подвижности носителей заряда. Сочетание последних двух свойств позволяет создавать на основе GaAs широкий спектр высокочастотных быстродействующих приборов и фотоэлектронных устройств. В технологии производства микросхем на основе арсенида галлия используются процессы плазмохимического и ионнохимического травления, для чего применяются, как правило, хлорсодержащие газы, такие как  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  и другие [1]. Использование

хлорсодержащих газовых сред связано с тем, что основными продуктами травления арсенида галлия в хлорсодержащей плазме в диапазоне температур 300–600 К являются ненасыщенные хлориды галлия и мышьяка ( $\text{GaCl}_x$ ,  $\text{AsCl}_x$  при  $x \leq 3$ ) [2, 3–6], которые обладают высоким давлением насыщенных паров ( $1 \div 100$  кПа в диапазоне 300 ÷ 400 К для  $\text{AsCl}_3$  и  $0,1 \div 100$  кПа в диапазоне 300 ÷ 470 К для  $\text{GaCl}_3$ ), что обеспечивает переход этих соединений с поверхности материала в газовую фазу уже при температурах, незначительно превышающих комнатную.

Одним из газов, который может использоваться при травлении арсенида галлия является дифтордихлорметан ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ). Поскольку связь C–F является более прочной, чем C–Cl, преобладающим процессом диссоциации молекулы  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  в плазме является ее распад с образованием атома хлора [7]. На практике часто используют многокомпонентные газовые смеси такие как, например, смесь  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ -He, которая обладает комбинированными свойствами травления поверхности химически активными частицами молекулярного газа и эффективным физическим распылением обрабатываемого материала в гелии. Условия получения оптимального выхода атомов хлора, которые обеспечивают травление арсенида галлия, могут быть

найлены из анализа эмиссионных спектров плазмы дифтордихлорметана с гелием.

Целью данной работы являлось исследование кинетических закономерностей плазмохимического травления GaAs в смеси  $\text{CCl}_2\text{F}_2/\text{He}$  переменного состава и исследование спектров излучения плазмы указанных плазмообразующих газов, а также контроль поверхности образцов GaAs после травления посредством атомно-силовой микроскопии.

## 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для исследования процессов травления арсенида галлия в высокочастотной плазме смеси  $\text{CCl}_2\text{F}_2/\text{He}$  использовалась установка Платран-100ХТ. Данная установка предназначена для плазмохимического и реактивно-ионного травления объемных проводниковых, полупроводниковых и диэлектрических материалов, а также тонких функциональных слоев. Установка обеспечивает возможность обработки пластин диаметром до 10 см. Откачка плазмохимического реактора осуществлялась механическим пластинчато-роторным (Leybold VCS) и турбомолекулярным (TMP 803 LMTC) насосами до предельного давления остаточных газов порядка  $10^{-6}$  Тор. Контроль рабочего давления в реакторе осуществлялся баратроном (Baratron 626B). Измерение и контроль расхода дифтордихлорметана и гелия проводились при помощи расходомеров (SEC-E440J) с верхним пределом  $200 \text{ см}^3/\text{мин}$ . Для возбуждения высокочастотной плазмы использовались ВЧ генератор (COMDEL CX-1250S, 13.56 МГц) с автоматическим устройством согласования (MATCHPRO SRMX-2500). Система контроля температуры предусматривает возможность автоматической стабилизации температуры подложки за счет регулирования скорости потока охлаждающей жидкости ( $\text{H}_2\text{O}$ ). В качестве компонентов газовой смеси в работе использовались дифтордихлорметан и гелий. Дифтордихлорметан и гелий брали из баллонов с маркой “чистый” (МРТУ 51-77-66), содержание основного газа не менее 99.985%.

Подвергаемые травлению образцы представляли собой фрагменты полированных пластин GaAs (толщина 400 мкм, площадь  $1 \text{ см}^2$ ). Скорость травления арсенида галлия определялась гравиметрическим методом, путем взвешивания образцов до и после обработки в плазме на аналитических весах WA-34 с точностью  $\pm 5 \times 10^{-5}$  г. Спектральные измерения проводились с использованием оптоволоконных спектрометров AvaSpec-2048 и AvaSpec-3648 с фотоэлектрической системой регистрации сигнала и накоплением данных на ПК в диапазоне длин волн 200–1000 нм, отбор излучения для анализа проводился через кварцевое окно плазмохимического реактора. При расшифровке спектров использовались справочники [8, 9].

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование эмиссионных спектров плазмы смеси  $\text{CCl}_2\text{F}_2-\text{He}$  показало наличие в них излучения как атомарных, так и молекулярных компонентов (рис. 1 и 2). Излучение атомарных компонентов представлено: двумя группами линий атомарного хлора, в области 430–460 и 700–900 нм. Причем наиболее интенсивными линиями являются 438, 452, 460, 725, 837 нм. Также можно отметить линии атомарного углерода 247 нм, фтора 685, 690 и 703 нм. Спектр излучения гелия представлен группой атомарных линий в диапазоне от 350 до 750 нм, среди которых можно отметить 388, 447, 471, 587, 667, 706 нм.

Излучение молекулярных компонентов представлено полосами  $\text{CF}$  209,  $\text{CF}_2$  262,  $\text{Cl}_2$  256,  $\text{CCl}$  277,  $\text{F}_2$  388 нм. Излучение молекулярного углерода представлено системой полос Свана в диапазоне 466–563 нм. Наиболее интенсивными, стабильно проявляющимися и свободными от перекрытия с соседними максимумами являются линии: Cl (438, 452, 725, 837 нм), C (247 нм), F (685 нм), He (587 нм) и полосы:  $\text{Cl}_2$  (256.4 нм),  $\text{CCl}$  (277 нм).

На рис. 3 и 4 показаны зависимости интенсивностей излучения линий атомарного хлора и полос

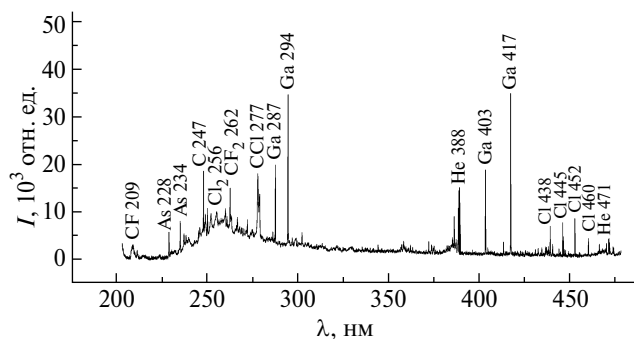


Рис. 1. Спектр излучения ВЧ разряда смеси  $\text{CCl}_2\text{F}_2-\text{He}$  при травлении арсенида галлия ( $W = 1150 \text{ Вт}$ ,  $U_{\text{dc}} = -200 \text{ В}$ , состав смеси 90/10%, общее давление газа 2.4 мТор,  $\lambda = 200 \div 480 \text{ нм}$ ).

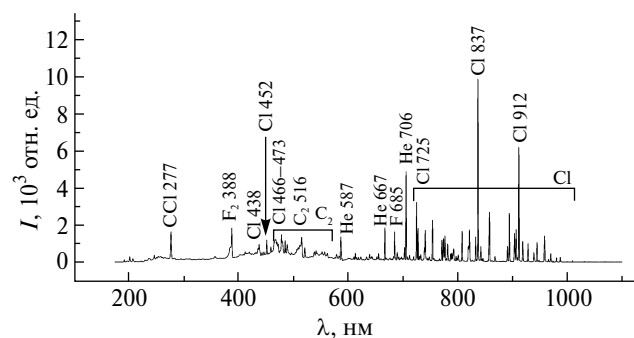
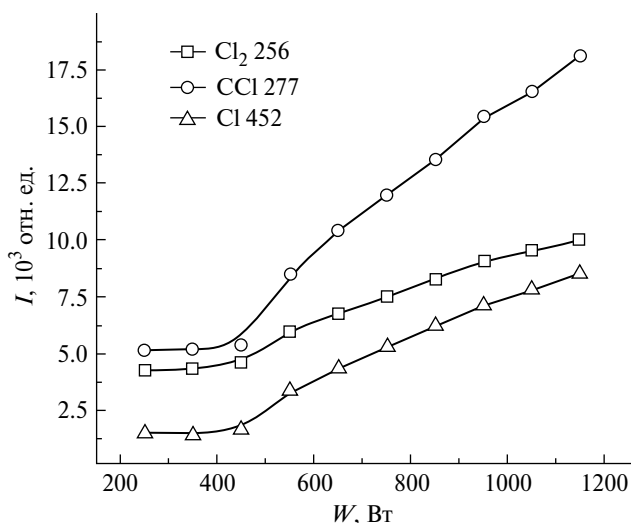
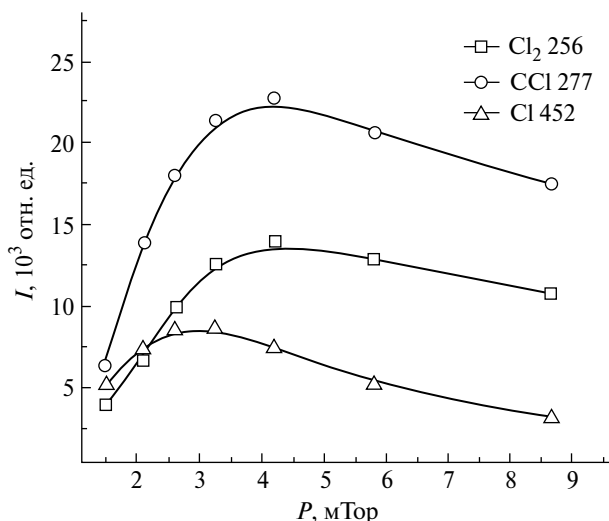


Рис. 2. Общий спектр излучения ВЧ разряда смеси  $\text{CCl}_2\text{F}_2-\text{He}$  при травлении арсенида галлия ( $W = 1150 \text{ Вт}$ ,  $U_{\text{dc}} = -200 \text{ В}$ , состав смеси 90/10%, общее давление газа 2.4 мТор,  $\lambda = 200 \div 1000 \text{ нм}$ ).



**Рис. 3.** Зависимость интенсивности излучения от вкладываемой мощности, смесь  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ -He ( $W=1150$  Вт,  $U_{\text{dc}}=-200$  В, состав смеси 50/50%, общее давление газа 2.4 мТор).



**Рис. 4.** Зависимость интенсивности излучения от давления газа, смесь  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ -He ( $W=1150$  Вт,  $U_{\text{dc}}=-200$  В, состав смеси 50/50%, общее давление газа 2.4 мТор).

молекул хлора и радикала CCl от ВЧ мощности и давления газа. Интенсивности излучения линий и полос хлорсодержащих компонентов, а, следовательно, и их относительные концентрации возрастают с увеличением мощности вкладываемой в разряд и не зависят от напряжения смещения. Влияние давления и скорости потока газа на интенсивности излучения характеризуется наличием максимумов при давлении 3–6 мТор и расходах газа порядка 60–100 см<sup>3</sup>/мин. Последнее связано с тем, что при малых давлениях преобладающим фактором является увеличение концентрации исходных молекул, а при высоких давлениях основным фактором становится уменьшение энергии электронов и, следовательно, убыль константы скорости процесса возбуждения.

В целом плазма дифтордихлорметана является весьма сложным объектом исследования. По данным работ [7, 10, 11] ее состав включает значительное число нейтральных компонент (молекул, атомов и радикалов), столько же положительных ионов, а список процессов с участием электронов, ионов и нейтральных частиц достигает двухсот различных наименований. Механизмы образования и гибели каждой частицы, включающие более десятка различных процессов, могут быть выявлены лишь при детальном математическом моделировании плазмы дифтордихлорметана, но некоторые предположения, вытекающие из данных по влиянию параметров разряда на интенсивность излучения линий и полос, могут быть сделаны. Данные предположения необходимо учитывать при анализе механизмов травления:

1. В исследованном диапазоне условий имеет место полное разложение исходной молекулы до атомарного углерода. Об этом свидетельствует

не только излучение атомарного и молекулярного углерода, но и радикала CCl. Известно, что доминирующим механизмом распада молекулы  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  при электронном ударе являются процессы с отрывом атомов хлора [7, 11], в следствии этого можно предположить, что образование радикалов CCl обусловлено только реакциями вида  $\text{C} + \text{Cl} \rightarrow \text{CCl}$ , протекающими в объеме плазмы и на поверхности реактора.

2. Наличие в плазме радикалов CF и  $\text{CF}_2$  будет способствовать образованию фторуглеродной полимерной пленки на поверхностях, контактирующих с плазмой. Это явление обсуждалось в большом количестве работ, посвященных исследованию плазмы фреонов, например,  $\text{CF}_4$  [12–14].

Наиболее однозначные корреляции между концентрацией невозбужденного компонента в газовой фазе и интенсивностью излучения соответствующих возбужденных частиц наблюдаются, если образование возбужденного состояния происходит прямым электронным ударом, а дезактивация является чисто излучательным процессом. В таком случае заселенность возбужденного состояния частицы и интенсивность излучения ( $I$ ) пропорциональны скорости возбуждения ( $R_{\text{ex}}$ ):  $I \sim R_{\text{ex}} = k_{\text{ex}} n_e N$ , где  $k_{\text{ex}}$  — коэффициент скорости возбуждения,  $n_e$  — концентрация электронов,  $N$  — концентрация частиц в основном состоянии. Если пороговая энергия возбуждения  $\epsilon_{\text{th}}$  превышает среднюю энергию электронов в разряде, коэффициент скорости возбуждения, становится зависимым от внешних параметров разряда. Появление такой зависимости ведет к нелинейной связи интенсивности излучения с концентрацией соответствующих невозбужденных частиц.

Также известно, что увеличение мощности, вкладываемой в разряд, вызывает незначительные изменения коэффициент скорости возбуждения, поэтому основным фактором, определяющим характер соответствующей зависимости, будет являться концентрация электронов. Так как образование возбужденного состояния любого из анализируемых частиц протекает как минимум в две стадии, можно ожидать несколько более быстрого по сравнению с линейным роста интенсивности излучения с мощностью разряда.

Кроме ранее упомянутых излучательных состояний в спектрах излучения плазмы  $\text{CCl}_2\text{F}_2\text{-He}$  в присутствии арсенида галлия появляются линии и полосы продуктов травления: As (228 и 234 нм), Ga (287, 294, 403 и 417 нм) и полосы: GaCl (248, 251 нм), GaF (211 нм). В качестве контрольной была выбрана резонансная линия галлия 417 нм. Энергия возбуждения данной линии составляет 3.07 эВ, что существенно ниже средней энергии электронов в плазме. Это предполагает низкую чувствительность коэффициента скорости возбуждения к изменению параметров плазмы, при этом можно ожидать, что при постоянных мощности, вкладываемой в разряд, и давлении газа интенсивность излучения линии Ga 417 нм пропорциональна концентрации соответствующих частиц в газовой фазе, а, следовательно, и скорости травления. Кроме этого, линия Ga 417 нм является наиболее интенсивной среди эмиссионных максимумов, принадлежащих продуктам реакции и не перекрывается излучением других компонентов плазмы.

Эксперименты [7, 15] показали, что длительная (> 20 мин) выдержка GaAs в атмосфере дифтордихлорметана без разряда при температурах 573–623 К не приводит к химическому взаимодействию на поверхности. Поэтому исходные молекулы  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  могут быть исключены из набора химически активных частиц и в условиях плазмохимического травления. По данным работ [7, 15] также известно, что при плазмохимическом травлении широкого круга неорганических материалов химическая активность радикалов  $\text{CF}_x$  ( $x = 1-3$ ) и  $\text{CCl}_x$  ( $x = 1-3$ ) пренебрежимо мала по сравнению с активностью (вероятностью взаимодействия с поверхностью) атомов F или Cl. В таком случае, в качестве основных химически активных частиц при травлении GaAs в плазме дифтордихлорметана следует рассматривать только атомы фтора и хлора. Причем доминирующая роль будет отводиться атомам хлора: 1) механизм диссоциации вида  $\text{CF}_n\text{Cl}_m + e \rightarrow \text{CF}_n\text{Cl}_{m-1} + \text{Cl} + e$  при близких константах скоростей рекомбинации атомов [7, 11] неизбежно приведет к диспропорционированию их концентраций в плазме с выполнением условия  $n(\text{Cl}) \gg n(\text{F})$ ; 2) фториды галлия являются значительно менее летучими соединениями, чем хлориды. Например, температура плавления  $\text{GaCl}_3$

составляет менее 80°C, в то время как аналогичная величина для  $\text{GaF}_3$ , по данным работы [11] превышает 1000°C. Таким образом, взаимодействие GaAs с атомами фтора не обеспечивает развития процесса травления из-за пассивации поверхности нелетучими фторидами галлия.

На рис. 5 и рис. 6 приведены зависимости убыли массы от времени травления в смеси  $\text{CCl}_2\text{F}_2\text{-He}$ , скорости травления арсенида галлия и интенсивности излучения линий атомарного галлия от давления газа в смеси  $\text{CCl}_2\text{F}_2\text{-He}$ , соответственно.

Кинетические зависимости (рис. 5) в пределах погрешности эксперимента линейно возрастают, что соответствует процессам первого кинетического порядка. При смещении, равном нулю,

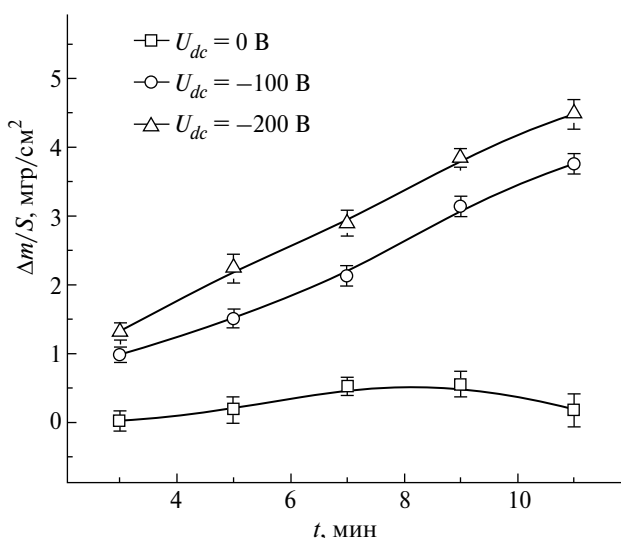


Рис. 5. Зависимость убыли массы от времени травления, смесь  $\text{CCl}_2\text{F}_2\text{-He}$  ( $W=1150$  Вт,  $T=100$  °С, состав смеси 50/50%, общее давление газа 2.4 мТор).

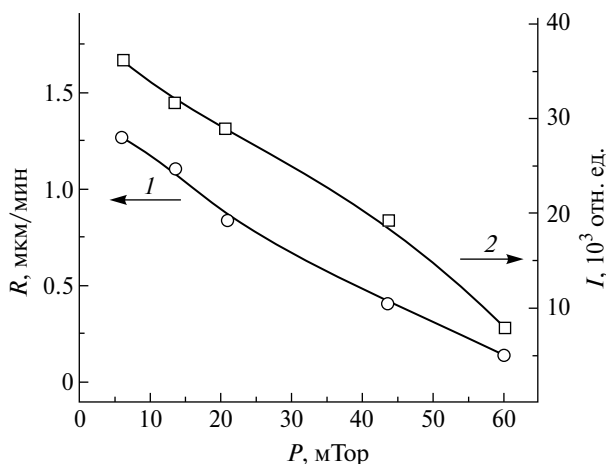


Рис. 6. Зависимости: 1 — скорости травления арсенида галлия от давления газа, 2 — интенсивности излучения линии атомарного Ga (417 нм) от давления газа, смесь  $\text{CCl}_2\text{F}_2\text{-He}$  ( $U_{dc} = -200$  В,  $T=100$ °С,  $t_{\text{трав}} = 5$  мин, состав смеси 50/50%, общее давление газа 2.4 мТор).

травление практически отсутствует, что характерно для процессов с участием ионной бомбардировки. Незначительные скорости травления арсенида галлия в отсутствие ионной бомбардировки позволяют заключить, что ионная составляющая процесса травления в данном случае является доминирующей.

Скорость травления арсенида галлия и интенсивность излучения атомов галлия с увеличением давления газа монотонно уменьшаются (рис. 6), что связано с уменьшением энергии ионов, бомбардирующих катод, а, следовательно, и с уменьшением вклада ионной составляющей в суммарную скорость процесса. Таким образом, можно полагать, что лимитирующей стадией травления в данном случае являются процессы взаимодействия ионов с поверхностью.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована кинетика и режимы плазмохимического травления GaAs в условиях индукционного ВЧ разряда в смеси  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ -He. Проведен анализ основных излучательных компонентов плазмы смеси  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ -He. Выяснено, что в исследованном диапазоне условий имеет место полное разложение исходной молекулы до атомарного углерода. Наличие в плазме радикалов CF и  $\text{CF}_2$  способствует образованию фторуглеродной полимерной пленки на поверхности, находящейся в зоне плазмы. Подтверждено, что основными химически активными частицами, обеспечивающими травление GaAs, являются атомы хлора. Показано, что процесс травления протекает в режиме ионно-стимулированной химической реакции, где существенную роль в очистке поверхности играет десорбция продуктов под действием ионной бомбардировки. Решающую роль при выборе режима травления в исследуемой системе играют электрофизические параметры разряда.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Данилин Б.С., Киреев В.Ю. Применение низкотемпературной плазмы для травления и очистки материалов. Москва: Энергоатомиздат, 1987. С. 264.
2. Дунаев А.В., Ситанов Д.В., Мурин Д.Б. Закономерности взаимодействия меди с хлорсодержащими

- газами // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 3. С. 239–243.
3. Franz G., Kelp A., Messerer P. Analysis of chlorine-containing plasmas applied in III/V semiconductor processing // J. Vac. Sci. Technol. 2000. V. 18. № 5. P. 2053–2061.
4. Ibbotson D.E. Plasma and gaseous etching of compounds of Groups III–V // Pure and Appl. Chem. 1988. V. 60. № 5. P. 703–708.
5. Ефремов А.М., Светцов В.И., Пивоваренок С.А., Дунаев А.В. Кинетика травления GaAs в хлорной плазме // Изв ВУЗов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 53–56.
6. Grigonis A. The surface composition of GaAs affected by reactive plasma // Surf. Coat. Technol. 1998, V. 110. № 1–2. P. 31–34.
7. Ефремов А.М., Мурин Д.Б., Левенцов А.Е. Кинетика и режимы плазмохимического травления GaAs в условиях индукционного ВЧ разряда в  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  // Микроэлектроника. 2014. Т. 43. № 6. С. 429–434.
8. Pearse R.W.B., Gaydon A.G. The identification of molecular spectra. Fourth edition. New York: John Wiley & Sons, inc. 1976. P. 407.
9. Стриганов А.Р., Свентицкий Н.С. Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизированных атомов. Москва: Атомиздат., 1966. С. 899.
10. Wang Y.F., Lee W.J., Chen C.Y. Reaction Mechanisms in Both a  $\text{CCl}_2\text{F}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$  and a  $\text{CCl}_2\text{F}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$  RF Plasma Environment // Plasma Chem. and Plasma Proces. V. 20. No 4. 2000. P. 469–494.
11. Stoffels W. W., Stoffels E., Haverlag M. The chemistry of a  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  radio frequency discharge // J. Vac. Sci. Technol. A. V. 13. No 4. 1995. P. 2058–2066.
12. Glauco F. Bauerfeldt and Graciela Arbilla. Kinetic analysis of the chemical processes in the decomposition of gaseous dielectrics by a non-equilibrium plasma — Part 1:  $\text{CF}_4$  and  $\text{CF}_4/\text{O}_2$  // J. Braz. Chem. Soc. 2000. V. 11. No. 2. P. 121.
13. Efremov A. M., Kim D.P., Kim C.I. Effect of gas mixing ratio on gas-phase composition and etch rate in an inductively coupled  $\text{CF}_4/\text{Ar}$  plasma // Vacuum. 2004. V. 75. № 2. P. 133–142.
14. Zhang D., Kushner M.J. Mechanisms for  $\text{CF}_2$  radical generation and loss on surfaces in fluorocarbon plasmas // Journal of Vacuum Science & Technology A.: Vacuum, Surfaces, and Films. 2000. V. 18. № 6. P. 2661–2668.
15. Пивоваренок С.А., Дунаев А.В., Мурин Д.Б. Кинетика взаимодействия высокочастотного разряда  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  с арсенидом галлия // Микроэлектроника. 2016. Т. 45. № 5. С. 374–378.

## Plasmochemical and Reactive Ion Etching of Gallium Arsenide in Difluorodichloromethane with Helium

© 2024 D. B. Murin\*, I. A. Chesnokov, I. A. Gogulev,  
A. L. Anokhin, A. E. Moloskin

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education  
"Ivanovo State Chemical-Technological University",  
Ivanovo, Russia  
\*E-mail: dim86@mail.ru

The kinetics of interaction of high-frequency plasma of difluorodichloromethane and its mixture with helium with the surface of gallium arsenide was experimentally studied. It was established that in the studied range of conditions, complete decomposition of the original difluorodichloromethane molecule to atomic carbon occurs. It has been confirmed that the main chemically active particles responsible for etching are reactive chlorine atoms. It has been shown that the etching process occurs in the mode of an ion-stimulated chemical reaction, where the desorption of products under the influence of ion bombardment plays a significant role in surface cleaning. The emission spectra of plasma radiation in the presence of a gallium arsenide semiconductor wafer are analyzed. Control lines and stripes were selected to control the speed of the etching process based on the emission intensity of the lines and stripes of the etching products.

*Keywords:* etching, plasma, kinetics, radiation intensity, gallium arsenide, difluorodichloromethane, helium

### REFERENCES

1. Danilin B.S., Kireev V.Yu. Application of low-temperature plasma for etching and cleaning of materials. Moscow: Energoatomizdat, 1987. P. 264.
2. Dunaev A.V., Sitanov D.V., Murin D.B. General features of interaction between copper and chlorine-containing gases // High Energy Chemistry. 2017. V. 51. No. 3. P. 239–243.  
<https://doi.org/DOI: 10.1134/S0018143917030031>
3. Franz G., Kelp A., Messerer P. Analysis of chlorine-containing plasmas applied in III/V semiconductor processing // J. Vac. Sci. Technol. 2000. V. 18. No. 5. P. 2053–2061.  
<https://doi.org/10.1116/1.1286072>
4. Ibbotson D.E. Plasma and gaseous etching of compounds of Groups III–V // Pure and Appl. Chem. 1988. V. 60. No. 5. P. 703–708.  
<https://doi.org/10.1351/pac198860050703>
5. Efremov A.M., Svetsov V.I., Pivovarenok S.A., Dunaev A.V. Kinetics of GaAs etching in chlorine plasma // Izv. VUZov. Chemistry and chem. technology. 2010. V. 53. No. 5. P. 53–56.
6. Grigonis A. The surface composition of GaAs affected by reactive plasma // Surf. Coat. Technol. Vol. 1998. V. 110. No. 1–2. P. 31–34.  
[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(98\)00551-9](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(98)00551-9)
7. Efremov A.M., Murin D.B., Leventsov A.E. Kinetics and modes of plasmachemical etching of GaAs under conditions of induction HF discharge in CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> // Microelectronics. 2014. V. 43. No. 6. P. 429–434.  
<https://doi.org/DOI: 10.1134/S1063739714060031>
8. Pearse R.W.B., Gaydon A.G. The identification of molecular spectrum. Fourth edition. New York: John Wiley & Sons, inc. 1976. P. 407. ISBN: 978-94-009-5760-2
9. Striganov A.R., Sventitsky N.S. Tables of spectral lines of neutral and ionized atoms. Moscow: Atomizdat. 1966. P. 899.  
<https://doi.org/10.1007/978-1-4757-6610-3>

10. Wang Y.F., Lee W.J., Chen C.Y. Reaction Mechanisms in Both a  $\text{CCl}_2\text{F}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$  and a  $\text{CCl}_2\text{F}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$  RF Plasma Environment // *Plasma Chem. and Plasma Proceedings*. V. 20. No. 4. 2000. P. 469–494  
<https://doi.org/DOI.10.1023/A:1007027805680>
11. Stoffels W.W., Stoffels E., Haverlag M. The chemistry of a  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  radio frequency discharge // *J. Vac. Sci. Technol. A*. V. 13. No. 4. 1995. P. 2058–2066.  
<https://doi.org/10.1116/1.579652>
12. Glauco F. Bauerfeldt and Graciela Arbillá. Kinetic analysis of the chemical processes in the decomposition of gaseous dielectrics by a non-equilibrium plasma — Part 1:  $\text{CF}_4$  and  $\text{CF}_4/\text{O}_2$  // *J. Braz. Chem. Soc.* 2000. V. 11. No. 2. P. 121.  
<https://doi.org/10.1590/S0103-50532000000200004>
13. Efremov A.M., Kim D.P., Kim C.I. Effect of gas mixing ratio on gas-phase composition and etch rate in an inductively coupled  $\text{CF}_4/\text{Ar}$  plasma // *Vacuum*. 2004. V. 75. No. 2. P. 133–142.  
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2004.01.077>
14. Zhang D., Kushner M.J. Mechanisms for  $\text{CF}_2$  radical generation and loss on surfaces in fluorocarbon plasmas // *Journal of Vacuum Science & Technology A.: Vacuum, Surfaces, and Films*. 2000. V. 18. No. 6. P. 2661–2668.  
<https://doi.org/> <https://doi.org/10.1116/1.1319816>
15. Pivovarenok S.A., Dunaev A.V., Murin D.B. Kinetics of the interaction between a  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  radio-frequency discharge and gallium arsenide // *Microelectronics*. 2016. V. 45. No. 5. P. 374–378.  
<https://doi.org/DOI:10.1134/S1063739716040089>