

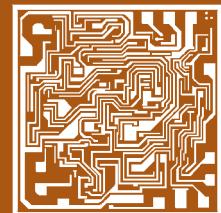
Том 53, Номер 6

ISSN 0544-1269

Ноябрь–Декабрь 2024



# МИКРОЭЛЕКТРОНИКА



# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 53, номер 6, 2024

---

---

## ДИАГНОСТИКА

Состав газовой фазы и кинетика атомов фтора в плазме  $SF_6$   
*А. В. Мяконьких, В. О. Кузьменко, А. М. Ефремов, К. В. Руденко*

459

## КВАНТОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Влияние дефектов изготовления и электрических шумов на эволюцию зарядового кубита с оптическим управлением

*А. В. Цуканов, И. Ю. Катеев*

469

## МЕМРИСТОРЫ

Моделирование особенностей работы мемристивного кроссбар-массива в нейроморфных электронных модулях

*А. П. Дудкин, Е. А. Рындин, Н. В. Андреева*

483

Краткий обзор типологии нейронов и анализ использования мемристорных кроссбаров  
*А. А. Токарев, И. А. Хорин*

496

## МОДЕЛИРОВАНИЕ

Моделирование структурных свойств и явления переноса в легированных многокомпонентных 2D полупроводниках

*С. М. Асадов, С. Н. Мустафаева, А. Н. Маммадов, В. Ф. Лукичев*

513

## ПРИБОРЫ

III-нитридные НЕМТ гетероструктуры с ультратонким барьером  $AlN$ :  
получение и экспериментальное применение

*А. С. Гусев, А. О. Султанов, Р. В. Рыжук, Т. Н. Неволина,  
Д. Цунваза, Г. К. Сафарлиев, Н. И. Каргин*

539

Биполярный транзистор с туннельным пробоем

*С. Ш. Рехвиашвили, Д. С. Гаев*

553

## ТЕХНОЛОГИИ

Параметры плазмы и кинетика травления  $Si/SiO_2$  в смесях фторуглеродных газов с аргоном и гелием

*А. М. Ефремов, В. Б. Бетелин, К.-Н. Kwon*

559

Исследование проводимости углеродных нанотрубок, осажденных на подложку на основе силицида иридия-кремний

*Э. А. Керимов*

570

# CONTENTS

---

---

No. 6, 2024

---

---

## DIAGNOSTICS

Composition of the gas phase and kinetics of fluorine atoms in SF<sub>6</sub> plasma

*A. V. Myakonikh, V. O. Kuzmenko, A. M. Efremov, K. V. Rudenko*

459

---

## QUANTUM TECHNOLOGIES

The influence of manufacturing defects and electrical noise on the evolution of a charge qubit with optical control

*A. V. Tsukanov, I. Yu. Kateev*

469

---

## MEMRISTORS

Modeling of the features of the memristive crossbar array in neuromorphic electronic modules

*A. P. Dudkin, E. A. Ryndin, N. V. Andreeva*

483

---

A brief overview of the typology of neurons and an analysis of the use of memristor crossbars

*A. A. Tokarev, I. A. Khorin*

496

---

## MODELING

Modeling of structural properties and transfer phenomena in doped multicomponent 2D semiconductors

*C. M. Asadov, S. N. Mustafayeva, A. N. Mammadov, V. F. Lukichev*

513

---

## INSTRUMENTATION

III-nitride HEMT heterostructures with an ultrathin AlN barrier: preparation and experimental application

*A. S. Gusev, A. O. Sultanov, R. V. Ryzhuk, T. N. Nevolina, D. Tsunvaza, G. K. Safarliev, N. I. Kargin*

539

---

Bipolar transistor with tunnel breakdown

*S. Sh. Rekhviashvili, D. S. Gaev*

553

---

## TECHNOLOGIES

Plasma parameters and kinetics of Si/SiO<sub>2</sub> etching in mixtures of fluorocarbon gases with argon and helium

*A. M. Efremov, V. B. Betelin, K.-H. Kwon*

559

---

Investigation of the conductivity of carbon nanotubes deposited on a substrate based on iridium silicide-silicon

*E. A. Kerimov*

570

## СОСТАВ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ И КИНЕТИКА АТОМОВ ФТОРА В ПЛАЗМЕ SF<sub>6</sub>

© 2024 г. А. В. Мяконьких<sup>1,\*</sup>, В. О. Кузьменко<sup>1</sup>, А. М. Ефремов<sup>1, 2</sup>, К. В. Руденко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Физико-технологический институт им. К. А. Валиева РАН,  
Москва, Россия

<sup>2</sup>АО «НИИ Молекулярной электроники», Зеленоград, Россия  
\*E-mail: miakonkikh@ftian.ru

Поступила в редакцию 26.07.2024 г.  
После доработки 20.09.2024 г.  
Принята к публикации 20.09.2024 г.

Проведено модельное исследование состава нейтральной и заряженной компонент плазмы SF<sub>6</sub> в широком диапазоне концентраций электронов. Выявлены ключевые плазмохимические процессы, формирующие стационарные концентрации атомов фтора в условиях плазмы низкой и высокой плотности. Показано, что оптимизированные (сокращенные за счет не эффективных реакций) кинетические схемы обеспечивают удовлетворительное согласие результатов расчета с экспериментальными данными из литературных источников.

**Ключевые слова:** SF<sub>6</sub>, плазма, моделирование, кинетическая схема, диссоциация, ионизация

DOI: 10.31857/S0544126924060019

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Фторсодержащие газы находят широкое применение в технологии микро- и нано-электроники при проведении процессов «сухого» травления кремния, материалов кремниевой группы (SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC), а также ряда металлов и их оксидов [1–6]. Исторически, основную нишу здесь занимают соединения вида C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>F<sub>z</sub>, общей особенностью которых является высаживание фторуглеродной полимерной пленки на контактирующих с плазмой поверхностях [7–9]. Кроме очевидного загрязнения обрабатываемой поверхности, толстая сплошная пленка снижает плотность потока атомов фтора на границе полимер/поверхность, что приводит к значительному уменьшению скорости травления [7, 8]. Положительными эффектами полимеризации являются высокие значения анизотропии процесса (из-за маскирования полимером боковых стенок формируемого рельефа) [3, 9, 10] и селективности в паре SiO<sub>2</sub>/Si (из-за меньшей толщины полимерной пленки на поверхности диоксида кремния) [10, 11]. В то же время, существует достаточно широкий круг задач, в которых в качестве источника атомов фтора предпочтительно использование неполимеробразующего газа. Так, например, гексафторид серы (SF<sub>6</sub>) находит применение в Bosch-процессах (совместно с C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>) и процессах криогенного (совместно с O<sub>2</sub>)

травления, обеспечивающих глубокое анизотропное структурирование кремния при изготовлении микро-электро-механических систем (МЭМС) [7, 12, 13]. Кроме этого, плазмообразующие смеси на основе SF<sub>6</sub> используются и в обычных процессах реактивно-ионного травления (РИТ) при комнатной температуре, сочетающих высокие требования к скорости травления и чистоте поверхности, но низкие – к анизотропии [14]. Таким образом, исследование взаимосвязей между условиями проведения РИТ, физико-химическими свойствами плазмы SF<sub>6</sub> и кинетикой целевых гетерогенных процессов является важной задачей, обеспечивающей понимание механизма травления и, следовательно, эффективную оптимизацию его выходных характеристик. Принимая во внимание сложный состав нейтральной и ионной компонент плазмы SF<sub>6</sub>, одним из действенных методов исследования является сочетание методов диагностики плазмы и моделирования кинетики плазмохимических процессов.

В настоящее время имеется несколько работ, посвященных исследованию электрофизических параметров и состава плазмы SF<sub>6</sub> [15–17], SF<sub>6</sub> + Ar [16–18] и SF<sub>6</sub> + O<sub>2</sub> [19, 20] в характерном диапазоне условий РИТ (давление  $p < 20$  мтор, удельная мощность  $w > 0.01$  Вт/см<sup>3</sup>). По результатам этих работ а) выявлены механизмы и сформированы реакционные схемы, формирующие стационарные

концентрации нейтральных и заряженных частиц в объеме плазмы; б) проведены модельные исследования влияния условий возбуждения плазмы (давление, вкладываемая и доля газа-добавки) на ее состав; и в) проведена верификация моделей при сравнении расчетных концентраций атомов фтора с результатами независимого эксперимента. Особенностью ситуации здесь является то, что все авторы использовали практически идентичный набор реакций, при этом расчет констант скоростей процессов под действием электронного удара проводился с использованием единого источника по их сечениям [21]. Соответственно, в упомянутых работах практически отсутствуют (с учетом различий в исследованных диапазонах условий) различия, как по типам доминирующих частиц, так и по характеру зависимостей их концентраций от давления и вкладываемой мощности. В то же время, анализ имеющихся данных позволяет выделить несколько недостатков, определяющих направления для дальнейших исследований. Во-первых, каждый из расчетов «привязан» к реактору конкретной конфигурации, при этом исследованные диапазоны входных параметров соответствуют изменению концентрации электронов менее чем на порядок величины. Таким образом, нет понимания того, как изменяется состав газовой фазы и какие концентрации активных частиц в принципе достижимы при переходе от плазмы низкой ( $N_e < 10^9 \text{ см}^{-3}$ ) к плазме высокой ( $N_e > 10^{10} \text{ см}^{-3}$ ) плотности. Фактически, такая ситуация не обеспечивает условий для выбора оптимальной системы и/или условий возбуждения плазмы для целей конкретного процесса. И, во-вторых, все авторы используют заведомо избыточные кинетические схемы, включающие высокопороговые ( $\varepsilon_{th} > 15 \text{ эВ}$ ) процессы с пренебрежимо малым влиянием как на химический состав, так и на параметры электронной компоненты плазмы в типичном диапазоне условий РИТ. К таким процессам, в частности, относятся реакции диссоциации и диссоциативной ионизации молекул  $\text{SF}_x$  с изменением параметра « $x$ » на две единицы и более. И хотя на точности расчетов такая ситуация явно не отражается, работа с более простыми (сокращенными за счет исключения неэффективных процессов) кинетическими схемами, на наш взгляд, облегчает понимание взаимосвязей между условиями возбуждения плазмы и концентрациями активных частиц.

С учетом вышесказанного, целью настоящей работы являлся модельный анализ состава нейтральной и заряженной компонент плазмы  $\text{SF}_6$  в широком диапазоне концентрации электронов. Основное внимание было уделено а) выявлению процессов, не оказывающих принципиального влияния на кинетику и концентрации отдельных групп частиц (исходные молекулы, нейтральные продукты плазмохимических реакций, положительные и отрицательные ионы); б) определению

типов доминирующих нейтральных и заряженных частиц в условиях плазмы низкой и высокой плотности; и в) анализу кинетики атомов фтора, как основного типа химически активных частиц в процессах РИТ.

## 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для получения информации по составу газовой фазы и анализа кинетики плазмохимических процессов использовалась 0-мерная модель, оперирующая величинами, усредненными по объему плазмы. Кинетическая схема (набор реакций и соответствующих констант скоростей, см. Табл. 1 и 2) была сформирована на основе предшествующих работ по моделированию плазмы  $\text{SF}_6$  и  $\text{SF}_6 + \text{Ar}$  [15–17]. Алгоритм моделирования базировался на совместном решении уравнений химической кинетики для нейтральных ( $\text{SF}_x$  при  $x = 0–6$ ,  $\text{F}$  и  $\text{F}_2$ ) и заряженных ( $\text{SF}_x^+$  при  $x = 0–5$ ,  $\text{SF}_x^-$  при  $x = 2–6$ ,  $\text{F}^+$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{F}_2^+$  и  $\text{F}_2^-$ ) частиц в квазистационарном приближении при задаваемых параметрах электронной компоненты плазмы. В качестве последних выступали температура электронов ( $T_e = 3 \text{ эВ}$ ) и их концентрация ( $N_e = 10^9–10^{11} \text{ см}^{-3}$ ). Абсолютные значения и диапазоны изменения данных величин являются характерными для плазмы индукционного ВЧ (13.56 МГц) разряда низкого ( $p < 20 \text{ мтор}$ ) давления, возбуждаемой в типовых реакторах реактивно-ионного травления кремния и его соединений [2, 3, 7]. Общепринятая система допущений при создании простейших моделей плазмы в таких условиях [7, 15, 17] предполагает, что:

1) Функция распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) при высоких степенях ионизации плазмообразующего газа формируется при значительном вкладе равновесных электрон-электронных соударений. Это обуславливает применимость Максвелловской ФРЭЭ для расчета констант скоростей процессов R1–R6 и R13–R28.

2) Рекомбинация атомов и радикалов на стенах разрядной камеры (R9–R12) протекает по первому кинетическому порядку с постоянной вероятностью  $\gamma$ . Константы скоростей рекомбинации могут быть найдены как  $k \approx \gamma v_T (r + l) / 2rl$  [22], где  $v_T = (8k_B T_{gas} / \pi m)^{1/2}$ . В наших расчетах величина  $T_{gas}$  полагалась постоянной и равной 400 К.

3) Суммарная концентрация положительных ионов  $N_+$  при заданном значении  $N_e$  определяется условием квазинейтральности плазмы и кинетическим уравнением отрицательных ионов, устанавливающим равенство суммарных скоростей диссоциативного прилипания (R21–R28) и ион-ионной рекомбинации (R29–R34). Определение  $N_+$  при этом сводится к нахождению положительного корня квадратного уравнения  $k_{ii} N_+^2 - k_{ii} N_e N_+ - v_{da} N_e = 0$ , где

Таблица 1. Кинетическая схема процессов с участием нейтральных частиц

Reaction		x	$\varepsilon_{th}$ , eV	A, $\text{cm}^3/\text{s}$	B	C
R1	$\text{SF}_x + \text{e} \rightarrow \text{SF}_{x-1} + \text{F} + \text{e}$	6	9.6	$1.50 \times 10^{-7}$	0	8.10
		5	5.0	$1.46 \times 10^{-7}$	0	9.00
		4	8.5	$6.20 \times 10^{-8}$	0	9.00
		3	5.0	$8.60 \times 10^{-8}$	0	9.08
		2	8.2	$4.54 \times 10^{-8}$	0	9.00
		1	7.9	$6.20 \times 10^{-8}$	0	5.00
R2	$\text{SF}_x + \text{e} \rightarrow \text{SF}_{x-2} + 2\text{F} + \text{e}$	6	12.4	$9.00 \times 10^{-9}$	0	13.40
R3	$\text{SF}_x + \text{e} \rightarrow \text{SF}_{x-3} + 3\text{F} + \text{e}$	6	16.0	$2.50 \times 10^{-8}$	0	33.50
R4	$\text{SF}_x + \text{e} \rightarrow \text{SF}_{x-4} + \text{F}_2 + 2\text{F} + \text{e}$	6	18.6	$2.30 \times 10^{-8}$	0	23.90
R5	$\text{SF}_x + \text{e} \rightarrow \text{SF}_{x-5} + \text{F}_2 + 3\text{F} + \text{e}$	6	22.7	$1.50 \times 10^{-9}$	0	26.00
R6	$\text{F}_2 + \text{e} \rightarrow 2\text{F} + \text{e}$	—	4.3	$1.18 \times 10^{-8}$	0	5.77
R7	$\text{SF}_x + \text{F} \rightarrow \text{SF}_{x+1}$	0	—	$2.00 \times 10^{-16}$	0	0
		1	—	$2.90 \times 10^{-14}$	0	0
		2	—	$2.60 \times 10^{-12}$	0	0
		3	—	$1.60 \times 10^{-11}$	0	0
		4	—	$1.70 \times 10^{-12}$	0	0
		5	—	$1.00 \times 10^{-11}$	0	0
R8	$\text{SF}_x + \text{SF}_x \rightarrow \text{SF}_{x-1} + \text{SF}_{x+1}$	1	—	$2.50 \times 10^{-11}$	0	0
		3	—	$2.50 \times 10^{-11}$	0	0
		5	—	$2.50 \times 10^{-11}$	0	0
R9	$\text{F} \rightarrow \text{F}(\text{s.})$ $\text{F}(\text{s.}) + \text{F} \rightarrow \text{F}_2$ $\text{F}(\text{s.}) + \text{SF}_x \rightarrow \text{SF}_{x+1}$	—	—	$f(\gamma, T_{\text{gas}})$ , $\gamma = 0.20$		
		—	—	$f(\gamma, T_{\text{gas}})$ , $\gamma = 0.50$		
		0–5	—	$f(\gamma, T_{\text{gas}})$ , $\gamma = 1.00$		
R10	$\text{SF}_x \rightarrow \text{SF}_x(\text{s.})$	0	—	$f(\gamma, T_{\text{gas}})$ , $\gamma = 1.00$		
		1–5	—	$f(\gamma, T_{\text{gas}})$ , $\gamma = 0.08$		
R11	$\text{SF}_x(\text{s.}) + \text{F} \rightarrow \text{SF}_{x+1}(\text{s.})$	0	—	$f(\gamma, T_{\text{gas}})$ , $\gamma = 1.00$		
		1	—	$f(\gamma, T_{\text{gas}})$ , $\gamma = 0.70$		
		2	—	$f(\gamma, T_{\text{gas}})$ , $\gamma = 0.60$		
		3	—	$f(\gamma, T_{\text{gas}})$ , $\gamma = 0.50$		
		4	—	$f(\gamma, T_{\text{gas}})$ , $\gamma = 0.20$		
		5	—	$f(\gamma, T_{\text{gas}})$ , $\gamma = 0.03$		
R12	$\text{SF}_x(\text{s.}) + \text{F} \rightarrow \text{SF}_{x+1}$	0–5	—	$f(\gamma, T_{\text{gas}})$ , $\gamma = 1.00$		

(Примечание: серым цветом выделены неэффективные процессы, не оказывающие принципиального влияния на стационарные концентрации исходных и результирующих частиц)

$k_{ii}$  – усредненная по группе процессов R29–R34 константа скорости ион-ионной рекомбинации, а  $v_{da}$  – частота прилипания, как сумма произведений констант скоростей R21–R28 на концентрации соответствующих частиц.

Использование концентрации электронов в качестве свободного параметра модели мотивировано следующими причинами. Во-первых, широкий диапазон варьирования  $N_e$  позволяет отследить особенности состава газовой фазы в плазме низкой

Таблица 2. Кинетическая схема процессов с участием заряженных частиц

Reaction		x	$\varepsilon_{th}$ , eV	A, $\text{cm}^3/\text{s}$	B	C
R13	$\text{SF}_x + e \rightarrow \text{SF}_x^+ + 2e$	5	11.0	$1.00 \times 10^{-7}$	0	17.80
		4	13.0	$4.77 \times 10^{-8}$	0	16.35
		3	11.0	$1.00 \times 10^{-7}$	0	18.90
		2	10.8	$1.96 \times 10^{-7}$	0	18.90
		1	10.3	$1.93 \times 10^{-7}$	0	18.20
		0	10.0	$1.40 \times 10^{-7}$	0	9.00
R14	$\text{SF}_x + e \rightarrow \text{SF}_{x-1}^+ + F + 2e$	6	16.0	$1.19 \times 10^{-7}$	0	18.10
		5	15.0	$9.40 \times 10^{-8}$	0	22.20
		4	14.5	$5.31 \times 10^{-8}$	0	17.67
R15	$\text{SF}_x + e \rightarrow \text{SF}_{x-2}^+ + 2F + 2e$	6	20.0	$8.40 \times 10^{-9}$	0	19.90
R16	$\text{SF}_x + e \rightarrow \text{SF}_{x-3}^+ + 3F + 2e$	6	20.5	$3.20 \times 10^{-8}$	0	26.00
R17	$\text{SF}_x + e \rightarrow \text{SF}_{x-4}^+ + F_2 + 2F + 2e$	6	28.0	$7.60 \times 10^{-9}$	0	24.40
R18	$\text{SF}_x + e \rightarrow \text{SF}_{x-5}^+ + F_2 + 3F + 2e$	6	37.5	$1.20 \times 10^{-8}$	0	26.00
R19	$F_2 + e \rightarrow F_2^+ + 2e$	—	15.7	$3.37 \times 10^{-8}$	0	21.17
R20	$F + e \rightarrow F^+ + 2e$	—	17.4	$1.30 \times 10^{-8}$	0	16.50
R21	$F_2 + e \rightarrow F + F^-$	—	0	$3.05 \times 10^{-9}$	0.87	0
R22	$\text{SF}_x + e \rightarrow \text{SF}_x^-$	6	0	$2.45 \times 10^{-10}$	1.49	0
R23	$\text{SF}_x + e \rightarrow \text{SF}_{x-1}^- + F$	6	0	$2.02 \times 10^{-11}$	1.46	0
R24	$\text{SF}_x + e \rightarrow \text{SF}_{x-2}^- + 2F$	6	5.4	$3.90 \times 10^{-12}$	0.45	0.04
R25	$\text{SF}_x + e \rightarrow \text{SF}_{x-3}^- + 3F$	6	11.2	$1.20 \times 10^{-13}$	0.70	0.05
R26	$\text{SF}_x + e \rightarrow \text{SF}_{x-4}^- + 4F$	6	12.0	$5.40 \times 10^{-15}$	0.77	0.05
R27	$\text{SF}_x + e \rightarrow \text{SF}_{x-2}^- + F + F^-$	6	5.4	$3.40 \times 10^{-11}$	0.46	0.04
R28	$\text{SF}_x + e \rightarrow \text{SF}_{x-2}^- + F_2^-$	6	5.4	$2.20 \times 10^{-13}$	0.71	0.05
R29	$\text{SF}_x^+ + \text{SF}_x^- \rightarrow \text{SF}_x + \text{SF}_x$	0–6	—	$1.00 \times 10^{-7}$	0	0
R30	$\text{SF}_x^+ + F^- \rightarrow \text{SF}_x + F_x$	0–6	—	$1.00 \times 10^{-7}$	0	0
R31	$\text{SF}_x^+ + F_2^- \rightarrow \text{SF}_x + F_2$	0–6	—	$1.00 \times 10^{-7}$	0	0
R32	$F^+ + \text{SF}_x^- \rightarrow \text{SF}_x + \text{SF}_x$	0–6	—	$1.00 \times 10^{-7}$	0	0
R33	$F^+ + F^- \rightarrow 2F$	—	—	$1.00 \times 10^{-7}$	0	0
R34	$F^+ + F_2^- \rightarrow F + F_2$	—	—	$1.00 \times 10^{-7}$	0	0
R35	$\text{SF}_x^+ \rightarrow \text{SF}_x$	0–5	—	$f(m_i, T_e)$		
R36	$F^+ \rightarrow F$	—	—	$f(m_i, T_e)$		
R37	$F_2^+ \rightarrow F_2$	—	—	$f(m_i, T_e)$		

(Примечание: серым цветом выделены неэффективные процессы, не оказывающие принципиального влияния на стационарные концентрации исходных и результирующих частиц)

и высокой плотности, характерной, соответственно, для разрядов емкостного и индукционного типов. По нашему мнению, наличие такой информации позволяет более осознанно подойти к выбору системы травления и условий возбуждения плазмы для целей конкретного процесса. И, во-вторых, величина  $N_e$  однозначно связана с уровнем удельной электрической мощности, рассеиваемой в плазме [7, 15, 16]. Таким образом, с достаточной степенью уверенности можно полагать, что полученные зависимости адекватно отражают изменение состава плазмы при варьировании вкладываемой мощности в условиях  $p = \text{const}$ .

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены расчетные данные по влиянию температуры электронов на константы скоростей процессов, приводящих к распаду молекул  $\text{SF}_6$ . В предшествующих работах [15, 16] было показано, что характерные значения  $T_e$  в плазме  $\text{SF}_6$  в условиях индукционного (13.56 МГц) разряда при  $p < 20$  мбар не выходят за границы диапазона 2–4 эВ. На основании этого можно сделать следующие выводы о механизмах диссоциации  $\text{SF}_6$  в рассматриваемом диапазоне условий:

1) *Основным механизмом распада* молекул  $\text{SF}_6$  на нейтральные фрагменты является реакция R1 ( $k_1 \sim 10^{-8} \text{ см}^3/\text{с}$  при  $T_e = 3$  эВ), при этом вклад ближайшего «конкурента» R2 ( $k_2 \sim 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$  при  $T_e = 3$  эВ) не превышает нескольких процентов

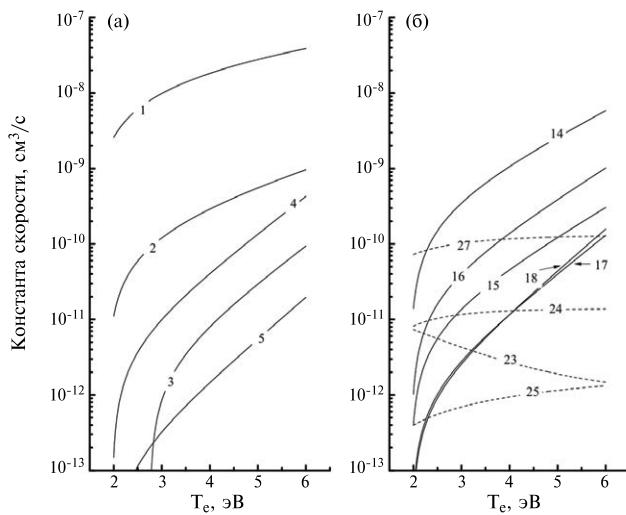


Рис. 1. Константы скоростей реакций под действием электронного удара с участием молекул  $\text{SF}_6$ , приводящие к образованию нейтральных (а) и заряженных (б) продуктов. На рис. б): сплошные линии – ионизация, пунктир – прилипание. Числовые метки на сплошных кривых соответствуют номеру реакции в табл. 1 и 2.

(рис. 1(а)). Константы скоростей реакций R3–R5 ниже по сравнению с  $k_1$  на три и более порядка величины ( $k_1 / k_3 \sim 28600$ ,  $k_1 / k_4 \sim 1270$  и  $k_1 / k_5 \sim 39100$  при  $T_e = 3$  эВ) из-за высоких пороговых энергий, определяемых разрывом нескольких химических связей в элементарном акте процесса. Поэтому даже их совокупный эффект не оказывает заметного влияния на кинетику диссоциации  $\text{SF}_6$ .

2) В группе процессов диссоциативной ионизации R14–R18 (рис. 1(б)) наиболее эффективной является реакция R14, которая характеризуется минимальной пороговой энергией ~16 эВ. В то же время, сравнение констант скоростей R1 и R14 показывает, что вклад последней в общую скорость диссоциации  $\text{SF}_6$  не превышает 3% при  $T_e = 3$  эВ и достигает лишь 10% при  $T_e = 5$  эВ. Константы скоростей R15–R18 ниже по сравнению с  $k_{14}$  как минимум на порядок величины и лежат в диапазоне  $10^{-11}$ – $10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$ . Фактически это означает, что процессы диссоциативной ионизации не оказывают принципиального влияния на формирование стационарных концентраций нейтральных продуктов плазмохимических реакций.

3) В группе процессов диссоциативного прилипания R23–R28 (рис. 1(б)) наиболее эффективными являются R24 ( $k_{24} \sim 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$  при  $T_e = 3$  эВ) и R27 ( $k_{27} \sim 9 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$  при  $T_e = 3$  эВ), при этом соответствующие константы скорости более чем в 100 раз ниже по сравнению с  $k_1$ . Таким образом, фрагментация молекул  $\text{SF}_6$  по этим механизмам также не составляет конкуренции R1. Отметим, что аналогичная ситуация является характерной для многих электроотрицательных газов, например для  $\text{Cl}_2$  [23, 24],  $\text{O}_2$  [23, 25] и  $\text{CF}_4$  [26, 27]. Универсальной причиной здесь является низкая абсолютная величина сечений прилипания в области максимума ФРЭЭ.

Резюмируя вышесказанное можно заключить, что особенностью плазмы  $\text{SF}_6$  в рассматриваемом диапазоне условий являются слабые, фактически отсутствующие, обратные связи между подсистемами ионной и нейтральной компонент плазмы. Это позволяет оперировать локальными (с существенно сокращенным набором процессов) моделями, описывающими только кинетику нейтральных частиц, а также реализовывать простейшие алгоритмы расчета, основанные на последовательной схеме «ФРЭЭ – нейтральные частицы – ионы».

Расчеты состава нейтральной компоненты плазмы показали, что увеличение плотности плазмы вызывает рост степени диссоциации исходных молекул (16–77% при  $N_e = 10^9$ – $10^{11} \text{ см}^{-3}$ ) и сопровождается сменой доминирующего типа частиц с  $\text{SF}_6$  на  $\text{F}$  и  $\text{SF}_4$  (рис. 2(а)). Аналогичные результаты для области  $N_e > 10^{10} \text{ см}^{-3}$  были получены в работе [15] при варьировании вкладываемой мощности при постоянном давлении газа. Относительно

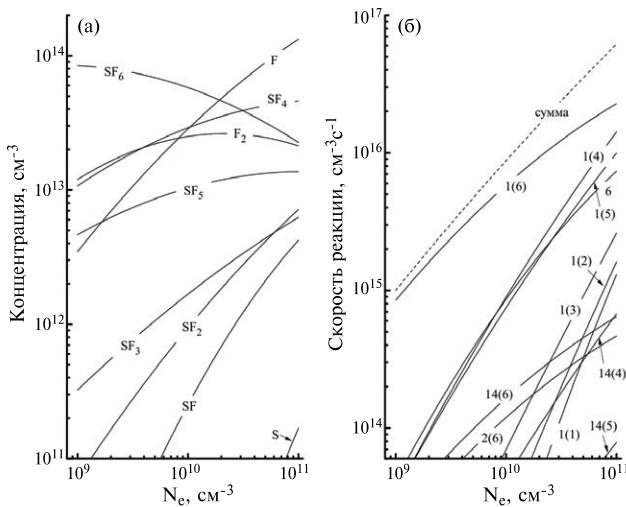


Рис. 2. Концентрации нейтральных частиц (а) и кинетика образования атомов фтора (б) при  $T_e = 3$  эВ. Числовые метки на сплошных кривых рис. б) соответствуют номеру реакции в табл. 1 и 2, при этом число в скобках отражает значение параметра « $x$ » в формуле  $SF_x$ . Пунктирная линия показывает суммарную скорость образования атомов.

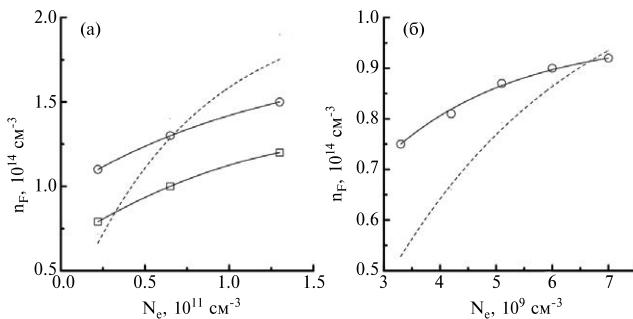


Рис. 3. Сравнение расчетных (пунктир) и экспериментальных (сплошная линия + символы) концентраций атомов фтора из работ [15] (а) и [16] (б). Обе экспериментальные кривые на рис. а) соответствуют одинаковым условиям возбуждения плазмы, но получены при различных значениях актинометрического коэффициента.

высокие концентрации молекул F<sub>2</sub> также согласуются с данными других авторов [15–17] и обусловлены эффективным образованием этих частиц по R9, при рекомбинации атомов фтора на стенках разрядной камеры. Соответственно, наличие максимума на зависимости  $n_{F_2} = f(N_e)$  является следствием опережающего, по сравнению с R9, роста скорости диссоциации F<sub>2</sub> по R6. При анализе кинетики атомов фтора было найдено, что основной (более 85%) вклад в суммарную скорость их образования у нижней границы исследованного диапазона N<sub>e</sub> вносит диссоциация SF<sub>6</sub> по механизму

R1 (рис. 2(б)). Увеличение концентрации электронов приводит к более медленному (в ~27 раз при  $N_e = 10^9$ – $10^{11}$  см<sup>-3</sup>) росту скорости R1 для  $x = 6$  из-за снижения концентрации SF<sub>6</sub>, но ускоряет аналогичные процессы для основных молекулярных продуктов диссоциации – SF<sub>4</sub> и SF<sub>5</sub>. Совместно с ростом скорости диссоциации молекул F<sub>2</sub>, совокупный эффект от R1 ( $x = 4, 5$ ) и R6 увеличивается до ~30% от общей скорости образования атомов при  $N_e = 10^{10}$  см<sup>-3</sup> и достигает ~50% при  $N_e = 10^{11}$  см<sup>-3</sup>. Напротив, из рис. 2(б) можно видеть, что суммарный вклад диссоциации SF<sub>x</sub> с изменением параметра « $x$ » более чем на единицу (R2–R5) и диссоциативной ионизации (R14–R18) не превышает нескольких процентов во всем исследованном диапазоне N<sub>e</sub>. Поэтому исключение этих реакций при моделировании плазмы SF<sub>6</sub> в типичном диапазоне условий РИТ не приведет к значимым погрешностям расчетных данных по составу плазмы. Фактически это означает, что набор процессов из табл. 1 без учета R2–R5 является достаточным для описания кинетики нейтральных частиц при известных (например, по результатам зондовой диагностики) параметрах электронной компоненты плазмы. Косвенным подтверждением этого предположения служит рис. 3, на котором представлены расчетные концентрации атомов фтора, определенные с использованием температуры и концентрации электронов из работ [15, 16], в сравнении с экспериментальными данными из этих же работ, полученными методом оптической актинометрии. Хотя формально согласие расчета с экспериментом не является идеальным, такая ситуация может быть объективно обусловлена суммацией погрешностей входных параметров модели и метода измерения. Во-первых, использованные нами значения  $T_e$  и N<sub>e</sub> также являются расчетными, определенными авторами работ [15, 16] при решении уравнений баланса вкладываемой мощности и образования/гибели заряженных частиц. Таким образом, наши концентрации атомов фтора несут на себе совокупную погрешность таких расчетов, обусловленную, как минимум, неопределенностью данных по сечениям упругих и неупругих процессов для всех компонентов плазмы. И, во-вторых, количественная интерпретация актинометрического эксперимента зависит от актинометрического коэффициента, определяемого отношением констант скоростей возбуждения использованных аналитических линий [28], в нашем случае – F 703.8 нм и Ar 750.4 нм. В работе [29] отмечается, что многовариантность данных по сечениям возбуждения приводит к практически равновероятному нахождению актинометрического коэффициента в диапазоне 0.6–2.0. С учетом высказанных, качество оптимизированной (упрощенной за счет не эффективных реакций) модели химии нейтральных частиц представляется нам вполне приемлемым.

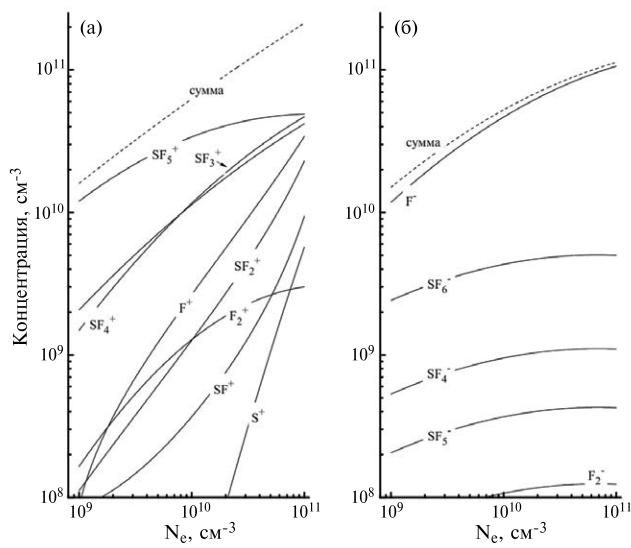


Рис. 4. Концентрации положительных (а) и отрицательных (б) ионов при  $T_e = 3$  эВ. Пунктирная линия показывает суммарную концентрацию.

На рис. 4 представлены расчетные данные по составу ионной компоненты плазмы. Из данных рис. 4(а) можно заключить, что распределение концентраций положительных ионов в группе  $\text{SF}_x^+$  характеризуется снижением параметра « $x$ » на единицу относительно нейтральных частиц, что отвечает доминированию (или, как минимум, существенно му вкладу) диссоциативного механизма ионизации. Так, максимальная концентрация  $\text{SF}_5^+$  обусловлена образованием этого иона по R14 ( $x = 6$ ), при этом участок насыщения в области  $N_e > 10^{10}$  см $^{-3}$  отражает снижение концентрации  $\text{SF}_6$ , отмеченное на рис. 2(а). Хотя конкурирующий процесс прямой ионизации R13 ( $x = 5$ ) имеет близкую константу скорости, его вклад в суммарную скорость генерации  $\text{SF}_5^+$  не превышает 15% при  $N_e = 10^{10}$  см $^{-3}$  и 35% при  $N_e = 10^{11}$  см $^{-3}$  из-за  $n_{\text{CF}_5} \ll n_{\text{CF}_6}$ . Аналогичная ситуация имеет место и для  $\text{SF}_3^+$ , образование которого в области  $10^{10} < N_e < 10^{11}$  см $^{-3}$  более чем на 70% обеспечивается процессом R14 ( $x = 5$ ). У нижней границы исследованного диапазона  $N_e$  примерно равный вклад вносит R16 ( $x = 6$ ), низкая константа скорости которого компенсируется условием  $n_{\text{CF}_4} \ll n_{\text{CF}_6}$ . Напротив, стационарная концентрация  $\text{SF}_4^+$  более чем на 70% формируется за счет прямого процесса R13 ( $x = 4$ ) за счет существенного преимущества как в константе скорости, так и в концентрации исходных частиц. Отметим, что тенденция к росту фракций более легких ионов приводит к заметному изменению их эффективной (усреднённой по типам частиц) массы, которая снижается в диапазоне 111–34. Последнее означает снижение интенсивности ионной бомбардировки (а, следовательно, и эффективности

ионно-стимулированных гетерогенных процессов) даже в условиях постоянного потенциала смещения на подвергаемой травлению поверхности.

В группе отрицательных ионов (рис. 4(б)) доминирующей частицей является  $\text{F}^-$  (78–94% в составе  $N_-$ ) по причине максимальных констант скоростей и скоростей образования этих частиц в реакциях R21 и R27 ( $x = 6$ ). Заметный, 16%, вклад  $\text{SF}_6^-$  в области низких концентраций электронов обусловлен эффективным протеканием беспорогового недиссоциативного процесса R22. Аналогичные диссоциативные механизмы R23–R26, продуктами которых являются  $\text{SF}_x^-$  ( $x = 5–2$ ), характеризуются высоким пороговыми энергиями и меньшими, на порядок величины и более, константами скоростей по сравнению с  $k_{22}$ . Поэтому исключение этих процессов и соответствующих ионов из баланса заряженных частиц не приводит к заметным различиям при определении как суммарной абсолютной ( $N_-$ ), так и относительной ( $\alpha = N_- / N_e$ ) концентрации отрицательных ионов. В частности, расчеты с использованием сокращенной кинетической схемы показали, что относительная концентрация отрицательных ионов снижается в диапазоне 15.5–1.1 при  $N_e = 10^9–10^{11}$  см $^{-3}$ , что соответствует переходу от сильно- к умеренно-электроотрицательной плазме. Аналогичные результаты были получены в работах [15] ( $\alpha \sim 5$  при  $N_e = 2 \times 10^{10}$  см $^{-3}$  и  $\sim 1$  при  $N_e = 10^{11}$  см $^{-3}$ ) и [17] ( $\alpha \sim 12$  при  $N_e = 10^9$  см $^{-3}$  и  $\sim 6$  при  $N_e = 10^{10}$  см $^{-3}$ ) на основе полной кинетической схемы, учитывающей указанные выше не эффективные процессы. Таким образом, предложенная в данной работе сокращенная кинетическая схема обеспечивает адекватное описание стационарного состава плазмы  $\text{SF}_6$  в типичном диапазоне условий РИТ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поведены расчеты состава нейтральной и заряженной компонент плазмы  $\text{SF}_6$  в диапазоне концентраций электронов  $10^9–10^{11}$  см $^{-3}$  с использование кинетической схемы (набора реакций и констант скоростей), скомпилированной по результатам предшествующих работ. Определены доминирующие компоненты газовой фазы и ключевые плазмохимические процессы, формирующие стационарные концентрации атомов фтора в условиях плазмы низкой и высокой плотности при характерном значении температуры электронов 3 эВ. Показано, что в области  $N_e < 10^{10}$  см $^{-3}$  единственно значимый вклад в суммарную скорость образования атомов вносит реакция  $\text{SF}_x + e \rightarrow \text{SF}_{x-1} + \text{F} + e$  ( $x = 6$ ), при этом диссоциация с изменением параметра « $x$ » более чем на единицу и диссоциативная ионизация не «работают» вплоть до верхней границы исследованного диапазона  $N_e$ . В то же время, диссоциативная ионизация  $\text{SF}_x$  ( $x = 4, 6$ ) составляет реальную конкуренцию процессам вида

$SF_x + e \rightarrow SF_x^+ + 2e$  по вкладу в суммарную скорость ионизации. Установлено, что сокращенные за счет неэффективных реакций кинетические схемы обеспечивают а) однозначную качественную корреляцию с расчетными данными других авторов по типам доминирующих нейтральных частиц и ионов; и б) удовлетворительное количественное согласие с имеющимися в литературе экспериментальными данными по концентрации атомов фтора.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда № 24–69–00039, <https://rscf.ru/project/24–69–00039/>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wolf S., Tauber R. N.*, Silicon Processing for the VLSI Era. Volume 1. Process Technology, New York: Lattice Press, 2000.
2. *Nojiri K.* Dry etching technology for semiconductors, Tokyo: Springer International Publishing, 2015.
3. *Красников Г. Я.* Возможности микроэлектронных технологий с топологическими размерами менее 5 нм, Наноиндустрия, 2020, т. 13, № S5–1(102), с. 13–19.
4. *Seidman L. A.*, Formation of three-dimensional structures in the silicon carbide substrates by plasma-chemical etching, Russian Microelectronics, 2016, Vol. 45, pp. 545–558.
5. *Osipov A. A., Aleksandrov S. E., Solov'ev Yu. V., Uvarov A. A., Osipov A. A.*, Etching of SiC in Low Power Inductively-Coupled Plasma, Russian Microelectronics, 2018, Vol. 47, No 6, pp. 427–433.
6. *Rudenko K. V., Myakon'kikh A. V., Orlikovsky A. A.*, Plasma etching of poly-Si/SiO<sub>2</sub>/Si structures: Langmuir-probe and optical-emission-spectroscopy monitoring, Russian Microelectronics, 2007, Vol. 36, No 3, pp. 179–192.
7. *Lieberman M. A., Lichtenberg A. J.*, Principles of plasma discharges and materials processing, New York: John Wiley & Sons Inc., 1994.
8. *Kay E., Coburn J., Dilks A.*, Plasma chemistry of fluorocarbons as related to plasma etching and plasma polymerization. In: Veprek S., Venugopalan M. (eds) Plasma Chemistry III. Topics in Current Chemistry, vol. 94, Berlin, Heidelberg: Springer, 1980.
9. *Stoffels W. W., Stoffels E., Tachibana K.*, Polymerization of fluorocarbons in reactive ion etching plasmas, J. Vac. Sci. Tech. A., 1998, vol. 16, pp. 87–95.
10. *Standaert T.E.F.M., Hedlund C., Joseph E. A., Oehrlein G. S., Dalton T. J.*, Role of fluorocarbon film formation in the etching of silicon, silicon dioxide, silicon nitride, and amorphous hydrogenated silicon carbide, J. Vac. Sci. Technol. A., 2004, vol. 22, pp. 53–60.
11. *Schaepkens M., Standaert T. E. F. M., Rueger N. R., Sebel P. G. M., Oehrlein G. S., Cook J. M.*, Study of the SiO<sub>2</sub>-to-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> etch selectivity mechanism in inductively coupled fluorocarbon plasmas and a comparison with the SiO<sub>2</sub>-to-Si mechanism, J. Vac. Sci. Technol. A., 1999, vol. 17, pp. 26–37.
12. *Oehrlein G. S. et al.*, Future of plasma etching for microelectronics: Challenges and opportunities, J. Vac. Sci. Technol. B., 2024, vol. 42, pp. 041501(1–53).
13. *Dussart R., Tillocher T., Lefaucheux P., Boufnichel M.*, Plasma cryogenic etching of silicon: from the early days to today's advanced technologies, J. Phys. D: Appl. Phys., 2014, vol. 47, pp. 123001(1–27).
14. *Rudenko M. K., Myakon'kikh A. V., Lukichev V. F.*, Monte Carlo Simulation of Defects of a Trench Profile in the Process of Deep Reactive Ion Etching of Silicon, Russian Microelectronics, 2019, Vol. 48, No 3, pp. 157–166.
15. *Kokkoris G., Panagiotopoulos A., Goodyear A., Cooke M., Gogolides E.*, A global model for SF<sub>6</sub> plasmas coupling reaction kinetics in the gas phase and on the surface of the reactor walls, J. Phys. D: Appl. Phys., 2009, vol. 42, pp. 055209(1–15).
16. *Lallement L., Rhallabi A., Cardinaud C., Peignon-Fernandez M. C., Alves L. L.*, Global model and diagnostic of a low-pressure SF<sub>6</sub>/Ar inductively coupled plasma, Plasma Sources Sci. Technol., 2009, vol. 18, pp. 025001 (1–10).
17. *Mao M., Wang Y. N., Bogaerts A.*, Numerical study of the plasma chemistry in inductively coupled SF<sub>6</sub> and SF<sub>6</sub>/Ar plasmas used for deep silicon etching applications, J. Phys. D: Appl. Phys., 2011, vol. 44, pp. 435202(1–15).
18. *Yang W., Zhao S.-X., Wen D.-Q., Liu W., Liu Y.-X., Li X.-C., Wang Y.-N.* F-atom kinetics in SF<sub>6</sub>/Ar inductively coupled plasmas, J. Vac. Sci. Technol. A., 2016, vol. 34, pp. 031305(1–12).
19. *Ryan K. R., Plumb I. C.*, A model for the etching of silicon in SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> plasmas, Plasma Chem. Plasma Proc., 1990, vol. 10(2), pp. 207–229.
20. *Pateau A., Rhallabi A., Fernandez M.-C., Boufnichel M., Roqueta F.*, Modeling of inductively coupled plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/Ar plasma discharge: Effect of O<sub>2</sub> on the plasma kinetic properties, J. Vac. Sci. Technol. A., 2014, vol. 32, pp. 021303(1–10).
21. *Christophorou L. G., Olthoff J. K.*, Electron interactions with SF<sub>6</sub>, J. Phys. Chem. Ref. Data, 2000, vol. 29(3), pp. 267–330.
22. *Chantry P. J.*, A simple formula for diffusion calculations involving wall reflection and low density, J. Appl. Phys., 1987, vol. 62, pp. 1141–1148.
23. *Hsu C. C., Nierode M. A., Coburn J. W., Graves D. B.*, Comparison of model and experiment for Ar, Ar/O<sub>2</sub> and Ar/O<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub> inductively coupled plasmas, J. Phys. D: Appl. Phys., 2006, vol. 39(15), pp. 3272–3284.
24. *Tinck S., Boullart W., Bogaerts A.* Modeling Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar inductively coupled plasmas used for silicon etching:

- effects of  $\text{SiO}_2$  chamber wall coating, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2011, vol. 20, pp. 045012(1–13).
25. *Lee C., Lieberman M. A.*, Global model of  $\text{Ar}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , and  $\text{Ar}/\text{O}_2$  high-density plasma discharges, *J. Vac. Sci. Technol. A.*, 1995, vol. 13, pp. 368–380.
  26. *Efremov A., Lee J., Kwon K.-H.*, A comparative study of  $\text{CF}_4$ ,  $\text{Cl}_2$  and  $\text{HBr} + \text{Ar}$  inductively coupled plasmas for dry etching applications, *Thin Solid Films*, 2017, vol. 629, pp. 39–48.
  27. *Efremov A. M., Murin D. B., Kwon K.-H.*, Concerning the Effect of Type of Fluorocarbon Gas on the Output Characteristics of the Reactive-Ion Etching Process, *Russian Microelectronics*, 2020, vol. 49, No. 3, pp. 157–165.
  28. *Lopaev D. V., Volynets A. V., Zyryanov S. M., Zотович А. И., Рахимов А. Т.*, Actinometry of O, N and F atoms // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2017. V. 50. pp. 075202 (1–17).
  29. *Donnelly V. M.*, Reactions of fluorine atoms with silicon, revisited, again, *J. Vac. Sci. Technol. A.*, 2017, vol. 35, pp. 05C202(1–9).

## Gas Phase Composition and Fluorine Atom Kinetics in $\text{SF}_6$ Plasma

**A. V. Myakonikh<sup>a,\*</sup>, V. O. Kuzmenko<sup>a</sup>, A. M. Efremov<sup>a,b</sup>, K. V. Rudenko<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>*Valiev Institute of Physics and Technology RAS, Moscow, Russia*

<sup>b</sup>*Molecular Electronics Research Institute (MERI), Zelenograd, Moscow, Russia*

\*e-mail: miakonikh@ftian.ru

The model-based study of  $\text{SF}_6$  plasma composition in respect to both neutral and charged components in a wide range of electron density was carried out. The key plasma chemical processes determining steady-state densities of fluorine atoms under conditions of low- and high-density plasmas were figured out. It was shown that optimized (reduced by the exclusion of non-effective reactions) kinetic schemes provide the satisfactory agreement between modeling results and experimental data from literature sources.

**Keywords:**  $\text{SF}_6$ , plasma, modeling, kinetic scheme, dissociation, ionization

## REFERENCES

1. *Wolf S., Tauber R. N.*, Silicon Processing for the VLSI Era. Volume 1. Process Technology, New York: Lattice Press, 2000. ISBN0961672161, 9780961672164
2. *Nojiri K.* Dry etching technology for semiconductors, Tokyo: Springer International Publishing, 2015. ISBN978-3-319-10294-8
3. *Krasnikov G. Ya.* Vozmozhnosti mikroelektronnyh tehnologii s topologicheskimi razmerami menee 5 nm // *Nanoindustriya*, 2020, V. 13, No. S5–1(102), pp. 13–19.  
<https://doi.org/10.22184/1993-8578.2020.13.5s.13.19>
4. *Seidman L. A.*, Formation of three-dimensional structures in the silicon carbide substrates by plasma-chemical etching // *Russian Microelectronics*, 2016, Vol. 45, pp. 545–558.  
<https://doi.org/10.1134/S1063739716080138>
5. *Osipov A. A., Aleksandrov S. E., Solov'ev Yu. V., Uvarov A. A., Osipov A. A.* // Etching of  $\text{SiC}$  in Low Power Inductively-Coupled Plasma, *Russian Microelectronics*, 2018, Vol. 47, No. 6, pp. 427–433.  
<https://doi.org/10.1134/S1063739719010074>
6. *Rudenko K. V., Myakon'kikh A. V., Orlikovsky A. A.*, Plasma etching of poly- $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  structures: Langmuir-probe and optical-emission-spectroscopy monitoring // *Russian Microelectronics*, 2007, Vol. 36, No 3, pp. 179–192.  
<https://doi.org/10.1134/S1063739707030079>
7. *Lieberman M. A., Lichtenberg A. J.*, Principles of plasma discharges and materials processing, New York: John Wiley & Sons Inc., 1994. ISBN9780471720010
8. *Kay E., Coburn J., Dilks A.*, Plasma chemistry of fluorocarbons as related to plasma etching and plasma polymerization // In: Veprek S., Venugopalan M. (eds) *Plasma Chemistry III. Topics in Current Chemistry*, vol. 94, Berlin, Heidelberg: Springer, 1980.  
<https://doi.org/10.1007/BFb0048585>
9. *Stoffels W. W., Stoffels E., Tachibana K.*, Polymerization of fluorocarbons in reactive ion etching plasmas // *J. Vac. Sci. Technol. A.*, 1998, vol. 16, pp. 87–95.  
<https://doi.org/10.1116/1.581016>
10. *Standaert T.E.F.M., Hedlund C., Joseph E. A., Oehrlein G. S., Dalton T. J.*, Role of fluorocarbon film formation in the etching of silicon, silicon dioxide, silicon nitride, and amorphous hydrogenated silicon carbide // *J. Vac. Sci. Technol. A.*, 2004, vol. 22, pp. 53–60.  
<https://doi.org/10.1116/1.1626642>
11. *Schaepkens M., Standaert T. E. F. M., Rueger N. R., Sebel P. G. M., Oehrlein G. S., Cook J. M.*, Study of the  $\text{SiO}_2$ -to- $\text{Si}_3\text{N}_4$  etch selectivity mechanism in inductively coupled fluorocarbon plasmas and a comparison

- with the  $\text{SiO}_2$ -to-Si mechanism // *J. Vac. Sci. Technol. A.*, 1999, vol. 17, pp. 26–37.  
<https://doi.org/10.1116/1.582108>
12. *Oehrlein G. S. et al.*, Future of plasma etching for microelectronics: Challenges and opportunities // *J. Vac. Sci. Technol. B.*, 2024, vol. 42, pp. 041501(1–53).  
<https://doi.org/10.1116/6.0003579>
13. *Dussart R., Tillocher T., Lefaucheux P., Boufnichel M.*, Plasma cryogenic etching of silicon: from the early days to today's advanced technologies // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2014, vol. 47, pp. 123001(1–27).  
<https://doi.org/10.1088/0022–3727/47/12/123001>
14. *Rudenko M. K., Myakon'kikh A. V., Lukichev V. F.*, Monte Carlo Simulation of Defects of a Trench Profile in the Process of Deep Reactive Ion Etching of Silicon // *Russian Microelectronics*, 2019, Vol. 48, No. 3, pp. 157–166.  
<https://doi.org/10.1134/S1063739719030090>
15. *Kokkoris G., Panagiotopoulos A., Goodyear A., Cooke M., Gogolides E.*, A global model for  $\text{SF}_6$  plasmas coupling reaction kinetics in the gas phase and on the surface of the reactor walls // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2009, vol. 42, pp. 055209(1–15).  
<https://doi.org/10.1088/0022–3727/42/5/055209>
16. *Lallement L., Rhallabi A., Cardinaud C., Peignon-Fernandez M. C., Alves L. L.*, Global model and diagnostic of a low-pressure  $\text{SF}_6$ /Ar inductively coupled plasma // *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2009, vol. 18, pp. 025001 (1–10).  
<https://doi.org/10.1088/0963–0252/18/2/025001>
17. *Mao M., Wang Y. N., Bogaerts A.* Numerical study of the plasma chemistry in inductively coupled  $\text{SF}_6$  and  $\text{SF}_6$ /Ar plasmas used for deep silicon etching applications // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2011, vol. 44, pp. 435202(1–15).  
<https://doi.org/10.1088/0022–3727/44/43/435202>
18. *Yang W., Zhao S.-X., Wen D.-Q., Liu W., Liu Y.-X., Li X.-C., Wang Y.-N.* F-atom kinetics in  $\text{SF}_6$ /Ar inductively coupled plasmas, *J. Vac. Sci. Technol. A.*, 2016, vol. 34, pp. 031305(1–12).  
<https://doi.org/10.1116/1.4945003>
19. *Ryan K. R., Plumb I. C.*, A model for the etching of silicon in  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  plasmas // *Plasma Chem. Plasma Proc.*, 1990, vol. 10(2), pp. 207–229.  
<https://doi.org/10.1007/BF01447127>
20. *Pateau A., Rhallabi A., Fernandez M.-C., Boufnichel M., Roqueta F.* Modeling of inductively coupled plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{Ar}$  plasma discharge: Effect of  $\text{O}_2$  on the plasma kinetic properties // *J. Vac. Sci. Technol. A.*, 2014, vol. 32, pp. 021303(1–10).  
<https://doi.org/10.1116/1.4853675>
21. *Christophorou L. G., Olthoff J. K.*, Electron interactions with  $\text{SF}_6$ , *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2000, vol. 29(3), pp. 267–330.  
<https://doi.org/10.1063/1.1288407>
22. *Chantry P. J.*, A simple formula for diffusion calculations involving wall reflection and low density // *J. Appl. Phys.*, 1987, vol. 62, pp. 1141–1148.  
<https://doi.org/10.1063/1.339662>
23. *Hsu C. C., Nierode M. A., Coburn J. W., Graves D. B.*, Comparison of model and experiment for Ar,  $\text{Ar}/\text{O}_2$  and  $\text{Ar}/\text{O}_2/\text{Cl}_2$  inductively coupled plasmas // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2006, vol. 39(15), pp. 3272–3284.  
<https://doi.org/10.1088/0022–3727/39/15/009>
24. *Tinck S., Boullart W., Bogaerts A.* Modeling  $\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$  inductively coupled plasmas used for silicon etching: effects of  $\text{SiO}_2$  chamber wall coating // *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2011, vol. 20, pp. 045012(1–13).  
<https://doi.org/10.1088/0963–0252/20/4/045012>
25. *Lee C., Lieberman M. A.*, Global model of Ar,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , and  $\text{Ar}/\text{O}_2$  high-density plasma discharges // *J. Vac. Sci. Technol. A.*, 1995, vol. 13, pp. 368–380.  
<https://doi.org/10.1116/1.579366>
26. *Efremov A., Lee J., Kwon K.-H.*, A comparative study of  $\text{CF}_4$ ,  $\text{Cl}_2$  and  $\text{HBr} + \text{Ar}$  inductively coupled plasmas for dry etching applications // *Thin Solid Films*, 2017, vol. 629, pp. 39–48.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.03.035>
27. *Efremov A. M., Murin D. B., Kwon K.-H.*, Concerning the Effect of Type of Fluorocarbon Gas on the Output Characteristics of the Reactive-Ion Etching Process // *Russian Microelectronics*, 2020, vol. 49, No. 3, pp. 157–165.  
<https://doi.org/10.1134/S1063739720020031>
28. *Lopaev D. V., Volynets A. V., Zyryanov S. M., Zotovich A. I., Rakhimov A. T.* Actinometry of O, N and F atoms // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2017. V. 50. pp. 075202 (1–17).  
<https://doi.org/10.1088/1361–6463/50/7/075202>
29. *Donnelly V. M.*, Reactions of fluorine atoms with silicon, revisited, again // *J. Vac. Sci. Technol. A.*, 2017, vol. 35, pp. 05C202(1–9).  
<https://doi.org/10.1116/1.4983922>

## ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ШУМОВ НА ЭВОЛЮЦИЮ ЗАРЯДОВОГО КУБИТА С ОПТИЧЕСКИМ УПРАВЛЕНИЕМ

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

НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

\*E-mail: tsukanov@ftian.ru

\*\*ikateyev@mail.ru

Поступила в редакцию 22.08.2024 г.

После доработки 20.09.2024 г.

Принята к публикации 20.09.2024 г.

Рассматриваются полупроводниковые зарядовые кубиты на основе двойной квантовой точки, помещенные в оптический резонатор – дефект в фотонном кристалле, с учетом отклонений их параметров от заданных. Анализируются влияние топологического беспорядка в структуре фотонного кристалла на спектр резонатора и воздействие стохастического поля сторонних зарядов на состояние кубита. Указаны способы ослабления этих эффектов при управлении кубитом и пути оптимизации хранения его состояния.

**Ключевые слова:** квантовая точка, зарядовый кубит, фотонный кристалл, топологический беспорядок, электрический шум

DOI: 10.31857/S0544126924060022

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Современная нанофотоника, возникшая на рубеже XX и XXI вв. и успешно развивавшаяся в течение последних двадцати лет, обеспечила миниатюризацию и рост производительности многих высокотехнологичных устройств, используемых в квантовой оптике, сенсорике и информатике [1]. К настоящему времени уже созданы квантовые сети [2], чипы [3–5] и фотонные процессоры [6]. Их основными компонентами являются микрорезонаторы (МР) и квантовые точки (КТ). Главные достоинства этих объектов – относительная простота изготовления, хорошая совместимость с другими квантовыми системами, возможность оперировать с коррелированными многофотонными состояниями при комнатной температуре. Вместе с тем, существуют и серьезные технологические задачи, которые должны быть решены в ходе разработки полномасштабных (то есть содержащих большое количество таких элементов) устройств. К их числу относятся разброс параметров, связанный с несовершенством изготовления КТ и МР, и потеря когерентности, обусловленная флюктуирующими окружением (свободными зарядами).

Причины отклонения геометрических размеров и формы от заданных значений зависят от типа МР и технологии его изготовления. Они приводят к

разбросу частот собственных мод МР, искажению пространственной зависимости напряженности полей этих мод, а также к росту скорости диссипации (спонтанного ухода фотонов из моды в континуум). Чтобы устранить эти проблемы, разрабатываются способы, позволяющие настраивать (как обратимо, так и необратимо) параметры уже изготовленных МР. Приоритетной величиной, которую необходимо контролировать, является частота моды МР [7, 8]. Оригинальная схема настройки частот КТ и транспортной моды в волноводной структуре путем стимулируемой лазером кристаллизации тонкого слоя оксида гафния, вызывающей локальное механическое напряжение, реализована авторами работы [9]. Электромеханический модуль позволил авторам работ [10] и [11] регулировать частоты МР, образованного двумя мембранными – фотонными кристаллами с КТ. Применимость упомянутых методов, как правило, имеет ограничение по технологическому разбросу частот, который не должен превышать несколько мэВ. Чтобы определить, какой из корректирующих подходов следует использовать, необходимо знать статистические характеристики конкретной технологии. В нашей работе мы рассмотрим полупроводниковые МР на основе дефектов в двумерном фотонном кристалле.

Неупорядоченные системы могут быть сформированы введением в решетку обычного атомного

кристалла топологического и композиционного беспорядка [12]. Композиционный беспорядок в кристаллах, состоящих из нескольких видов атомов (в частности, в полупроводниках  $A_3B_5$ ), связан с тем, что атомы одного вещества случайным образом занимают узлы решетки, «предназначенные» для атомов другого вещества. Топологический беспорядок в периодической структуре возникает при нарушении трансляционной симметрии, например, в аморфных кристаллах. В оптических структурах, таких как одно- и двумерные ФК, топологический беспорядок появляется из-за технологических погрешностей изготовления, которые приводят как к нарушению периодичности решетки ФК (разное расстояние между соседними отверстиями), так и тому, что радиус отверстий имеет случайную величину [13]. Еще один тип структурного беспорядка связан со случайным отклонением формы стенок отверстий в ФК от идеальной окружности [14].

В настоящей работе методом Монте-Карло мы исследовали влияние топологического беспорядка на оптические свойства МР на основе двумерных GaAs-ФК с дефектами S1 и S3. Оптическая структура ФК с дефектом S1 характеризуется одним пропущенным отверстием в центре его квадратной решетки, а дефект типа S3 представляет собой область пропущенных отверстий размером  $3 \times 3$ . Оптический спектр и распределение электромагнитного поля МР вычислялись с помощью решения уравнений Максвелла методом конечных разностей во временной области. Были получены зависимости собственных частот одной из собственных мод МР и амплитуды электрического поля в ее пучности от степени беспорядка.

Не менее важным следует считать вопрос о шумах, создаваемых флуктуирующими и блуждающими зарядами, которые находятся в смачивающем слое в непосредственной близости от КТ [15]. Перемещаясь по кристаллу, эти заряды могут захватываться КТ, меняя ее состояние и частоту перехода, что выражается в резком ослаблении (кулоновской блокаде) резонансной фотоэмиссии [16]. Кроме того, они создают стохастическое поле, воздействующее неконтролируемым образом на экситон (электрон) КТ, что приводит к дефазировке его квантового состояния. Ширина линии перехода при заданных температуре и глубине КТ также зависит от электростатического окружения и акустических фонов [17–19], а точнее, от перекрытия спектров КТ и двумерного электронного газа, находящегося в смачивающем слое. Экспериментально установлено, что при малых отстройках частот КТ и МР на фотонную эмиссию влияют акустические фононы, а при больших (порядка 10 мэВ) – Оже-процессы, связанные с флуктуациями электронного газа [20–22]. Кроме того, выяснилось, что внутризонная релаксация преобладает над межзонной.

Наиболее простая и эффективная стратегия минимизировать стохастическое кулоносское взаимодействие КТ-кубита и свободных зарядов состоит в нейтрализации окружения кубита. Для этого следует переместить заряды (как свободные, так и локализованные) в удаленный резервуар, используя внешние поля (см. раздел 4). Мы рассмотрим подавление кулоносских флуктуаций за счет направленного дрейфа электронов во внешнем электрическом поле порядка нескольких кВ/см от кубита. Зависимость усредненной точности воспроизведения от времени для тождественной операции демонстрирует замедление дефазировки кубита с ростом амплитуды поля в случае границы чипа «полупроводник/диэлектрик» и полное ее подавление в случае границы «полупроводник/металл». Также получены зависимости точности воспроизведения от концентрации носителей и расстояния между кубитом и смачивающим слоем.

## 2. МОДЕЛЬ ЗАРЯДОВОГО КУБИТА В МИКРОРЕЗОНАТОРЕ С УЧЕТОМ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РАЗБРОСА ПАРАМЕТРОВ

Начнем с описания электрон-фотонной структуры, состоящей из МР (дефект ФК), в который интегрирована двойная квантовая точка (ДКТ), рис. 1. Полупроводниковый МР поддерживает фотонную моду с частотой  $\omega_c$ . Зарядовый кубит на основе ДКТ, состоящей из КТ А и КТ В, содержит один электрон. Одиночные КТ А и КТ В обмениваются квантами энергии с модой МР, электрическое поле  $E_c(r)$  которой имеет пучность в области нахождения ДКТ. Будем предполагать, что каждая из КТ содержит два одноэлектронных состояния (основное  $|g_{A(B)}\rangle$  и возбужденное  $|e_{A(B)}\rangle$  с энергиями  $\epsilon_{g,A(B)}$  и  $\epsilon_{e,A(B)}$ ). Между ними возможны оптические переходы с частотой  $\omega_{A(B)} = \epsilon_{e,A(B)} - \epsilon_{g,A(B)}$ , равной разности энергий. Введем обозначения для отстроек энергий основных и возбужденных состояний данных КТ,  $\Delta_g = \epsilon_{g,B} - \epsilon_{g,A}$  и  $\Delta_e = \epsilon_{e,B} - \epsilon_{e,A}$ , тогда разность частот КТ будет равна  $\omega_B - \omega_A = \Delta_e - \Delta_g$ . Возбужденные состояния КТ, лежащие вблизи края потенциального барьера с профилем  $U(r)$ , гибридизируются за счет электронного туннелирования, а основные состояния, расположенные вблизи дна КТ, изолированы друг от друга. Электрон-фотонный гамильтониан в системе отсчета, связанной с лазером, имеет вид:

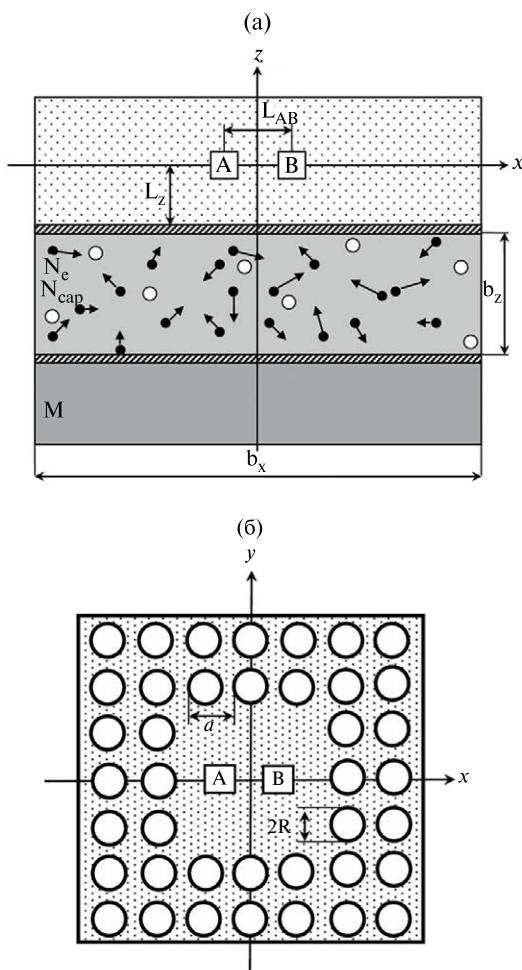


Рис. 1. Вверху: вертикальный разрез чипа в области МР вдоль горизонтальной оси  $x$ , соединяющей центры КТ А и КТ В кубита. Кубит расположен в высо-коочищенном собственном (нейтральном) полупроводнике, который отделен от слоя с электронным резервуаром барьера-спейсером. Резервуар контактирует с металлическим электродом. Внизу: горизон-тальный разрез чипа в плоскости  $x$ - $y$  в области МР на основе двумерного ФК с дефектом S3.

$$\begin{aligned}
 H = & \Delta_g |g_B\rangle\langle g_B| + \delta_A |e_A\rangle\langle e_A| + \\
 & + (\Delta_g + \delta_B) |e_B\rangle\langle e_B| - \\
 & - V [ |e_A\rangle\langle e_B| + |e_B\rangle\langle e_A| ] - \\
 & - [\Omega_A |e_A\rangle\langle g_A| a + \Omega_B |e_B\rangle\langle g_B| a + \text{э.с.} ],
 \end{aligned} \quad (1)$$

где  $a$  — оператор уничтожения фотона в mode MP,  $\delta_A = \omega_A - \omega_c$  и  $\delta_B = \omega_B - \omega_c$  — отстройки частот КТ А и КТ В от частоты моды;  $V \sim \langle e_A | U(r) - \epsilon_{e,A} | e_B \rangle$  — энергия (скорость) одноэлектронного туннелирова-ния между возбужденными состояниями КТ,

$\Omega_{A(B)} = \langle e_{A(B)} | -eE_c(\mathbf{r})\mathbf{r} | g_{A(B)} \rangle$  — энергия (ско-рост) обмена квантами между КТ А (В) и модой. Введем также скорости некогерентных процессов, таких, как релаксация и дефазировка. Уход (ре-лаксация) фотона из моды MP в континуум про-исходит со скоростью  $k$ , безызлучательный распад возбужденного электронного состояния КТ А (В), обусловленного неконтролируемым взаимодей-ствием с фононами, характеризуется скоростью  $\gamma_{r,A(B)}$ , а дефазировка, связанная со стохастически-ми флуктуациями частот переходов в КТ — скоро-стью  $\gamma_{d,A(B)}$ . Все параметры гамильтониана (1) могут быть рассчитаны в рамках микроскопической мо-дели или найдены экспериментально.

Динамика электрон-фотонной системы описы-вается уравнением Линнблада, решение которо-го дает зависимость ее матрицы плотности  $\rho(t)$  от времени, для заданного начального состояния  $\rho(0)$ :

$$\begin{aligned}
 \frac{d\rho}{dt} = & -i[H, \rho] + \kappa D(a) + \gamma_{r,A} D(|g_A\rangle\langle e_A|) + \\
 & + \gamma_{r,B} D(|g_B\rangle\langle e_B|) + \\
 & + \gamma_{d,A} D(|e_A\rangle\langle e_A| - |g_A\rangle\langle g_A|) + \\
 & + \gamma_{d,B} D(|e_B\rangle\langle e_B| - |g_B\rangle\langle g_B|).
 \end{aligned} \quad (2)$$

Диссипативные фотонные и электронные про-цессы моделируются супероператорами Линнблада  $D(O) = O\rho O^\dagger - [O^\dagger O, \rho]/2$ .

Рассмотрим следующую модель электронно-го окружения для зарядового кубита на двойной квантовой точке. Будем считать, что кубит форми-руется в слое собственного полупроводника, где концентрация электронов при низкой температу-ре близка к нулю. Данный слой располагается на подложке, содержащей некоторое количество  $N_e$  элек-тронов и  $N_{cap}$  ловушек, способных захваты-вать и удерживать в течение времени  $\tau_{ion}$  по одно-му электрону, если тот приближается к ловушке на расстояние, меньшее, чем критический радиус  $R_{cap}$ . Подложка представляет собой параллелепи-пед с размерами  $b_x$ ,  $b_y$  и  $b_z$  вдоль декартовых осей, а начало отсчета координат помещено в его центр. Расстояние между центрами КТ А и КТ В кубита равно  $L_{AB}$ , а расстояние от центров КТ до подлож-ки составляет  $L_z$ . Ниже подложки находится метал-лический электрод, который выполняет функции затвора, создающего постоянное электрическое поле в области подложки, которое направлено вдоль вертикальной оси  $z$ . Если электрод отделяет-ся от подложки изолирующим (диэлектрическим) слоем, то электроны, налетающие на него, упруго отражаются и уходят в назад подложку. Если такой слой отсутствует, то электрод превращается в сток, поглощающий электроны.

При включении электрического поля электроны баллистически ускоряются в течение времени свободного пробега  $\tau_0$ , проходя расстояние  $L_0$ , а затем испытывают упругое рассеяние за счет взаимодействия с дефектами решетки и акустическими фононами. Это приводит к случайному изменению их направления движения в момент времени  $t$ . Проекция скорости  $i$ -ого электрона  $v_{i,\xi} = \alpha_{i,\xi} L_0 / \tau_0$  на декартову ось  $\xi = x, y, z$  после столкновения задается случайной величиной  $\alpha_{i,\xi}$ , причем  $\alpha_{i,x2} + \alpha_{i,y2} + \alpha_{i,z2} = 1$ . На интервале  $\Delta t$  между актами рассеяния его координата  $E_\xi$  равна

$$\xi_i(t + \Delta t) = \xi_i(t) + v_{i,\xi} \Delta t + e E_\xi \Delta t^2 / 2m^*,$$

где  $0 \leq \Delta t \leq \Delta T$  и  $E_\xi$  — компонента электрического поля вдоль соответствующей оси, а  $m^*$  и  $e$  — эффективная масса и заряд электрона. Кроме того, он взаимодействует с другими электронами, которые также оказывают влияние на его траекторию. Расстояние между  $i$ -ым и  $j$ -ым электронами задается величиной  $r_{ij} = \sqrt{(x_j - x_i)^2 + (y_j - y_i)^2 + (z_j - z_i)^2}$ , а вектор  $\mathbf{r}_{ij}$  определяется направляющими косинусами  $\cos(\phi_{ij,\xi}) = (\xi_j - \xi_i) / r_{ij}$ .

Уравнение движения для координаты  $\xi_i$   $i$ -ого электрона в полях, создаваемых другими электронами, можно представить в виде

$$m^* \frac{d^2 \xi_i}{dt^2} = \frac{e^2}{\epsilon} \sum_{j \neq i} \frac{\cos(\phi_{ij,\xi})}{r_{ij}^2}.$$

Здесь  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость материала подложки. Принимая во внимание низкую концентрацию свободных электронов в подложке, и, следовательно, малую величину межэлектронного взаимодействия, данное уравнение в отсутствие внешнего поля можно приблизенно переписать как

$$\xi_i(t + \Delta t) \approx \xi_i(t) + \frac{e^2}{m^* \epsilon} \sum_{j \neq i} \frac{\cos[\phi_{ij,\xi}(t)]}{r(t)_{ij}^2} (\Delta t)^2.$$

Удобно выразить все величины, входящие в уравнения (1) — (3), в эффективных атомных единицах. В качестве единицы длины принимается эффективный радиус Бора  $a_B^* = (\epsilon m^* / m_e) a_B$ , а энергия выражается через эффективную энергию Ридберга  $Ry^* = (m^* / \epsilon^2 m_e) Ry$ , где  $a_B = \hbar^2 / m_e e^2$  — радиус Бора и  $Ry = e^2 / 2a_B = \hbar^2 / 2m_e a_B^2$  — энергия Ридберга. Время измеряется в единицах  $\hbar / Ry^*$ . Для арсенида галлия ( $m^* = 0.067 m_e$ ,  $\epsilon = 12$ ) имеем  $a_B^* \approx 10$  нм и  $Ry^* \approx 6$  мэВ. Объединяя уравнения (1) и (2), получаем

$$\xi_i(t + \Delta t) \approx \xi_i(t) + \alpha_{i,\xi} L_0 (\Delta t / \tau_0) + 0.16 \times 10^{-3} E_\xi \Delta t^2 + 4 \Delta t^2 \sum_{j \neq i} \cos(\phi_{ij,\xi}) / r_{ij}^2, \quad (4)$$

где напряженность поля  $E_\xi$  выражена в В/см.

Будем считать, что в основном состоянии КТ А (В) электрон кубита локализован в центре КТ с координатой  $r_{A(B)}$ . Энергия взаимодействия электрона кубита в КТ А (В) с  $i$ -ым электроном окружения равна

$$U_{i,A(B)} = 2 / \sqrt{(x_i - x_{A(B)})^2 + (y_i - y_{A(B)})^2 + (z_i - z_{A(B)})^2}.$$

Здесь координаты электрона окружения удовлетворяют уравнению (1), а энергии  $U_{i,A(B)}$  представляют собой стохастические функции времени. Суммируя по всем электронам, мы получаем энергетические сдвиги  $U_{A(B)} = \sum_{i=1}^N U_{i,A(B)}$  основных состояний ДКТ (логических состояний кубита). Следовательно, в отсутствие взаимодействия с полем моды и фононами вектор состояния кубита может быть представлен в виде

$$|\Psi\rangle = c_A |g_A\rangle + c_B e^{-i\Delta U t} |g_B\rangle, \quad (5)$$

где  $\Delta U = U_B - U_A$  — относительный сдвиг уровней ДКТ и  $\Delta_g = 0$ . В этом случае идеальное хранение квантовой информации, записанной в амплитуды вероятностей  $c_A$  и  $c_B$  логических состояний кубита (тождественная операция I), подразумевает выполнение условия  $\Delta U = 0$ , когда в любой момент времени  $|\Psi_{id}\rangle = c_A |g_A\rangle + c_B |g_B\rangle$ . Если оно не выполнено, то кубит подвергается дефазировке из-за наличия флукутирующего параметра  $\Delta U$ . Количественно данный процесс описывается с помощью функции точности воспроизведения

$$F = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M \text{Tr}(\rho_{id,k} \rho_k) = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M |\langle \Psi_{id,k} | \Psi_k \rangle|, \quad (6)$$

где усреднение производится как по набору коэффициентов  $c_A$  и  $c_B$ , так и по процессам случайногоперемещения электронов окружения. В разделе 4 мы приведем результаты моделирования влияния окружения на кубит для разных параметров системы.

### 3. ЗАВИСИМОСТЬ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МИКРОРЕЗОНАТОРА ОТ СТЕПЕНИ ТОПОЛОГИЧЕСКОГО БЕСПОРЯДКА В РЕШЕТКЕ ОТВЕРСТИЙ ФОТОННОГО КРИСТАЛЛА

Влияние топологического беспорядка на излучательные моды двумерного ФК в оптическом диапазоне частот было теоретически изучено в работе [13]. Расчеты проводились путем решения

уравнений Максвелла методом конечных разностей во временной области. Было показано, что увеличение степени беспорядка, связанного со случайным расстоянием между отверстиями (постоянной решетки) ФК и/или случайной величиной их радиуса, приводит к сдвигу длин волн собственных мод (до 50 нм) от края запрещенной фотонной зоны к ее центру, причем величина сдвига для разных мод отличалась из-за различного распределения электромагнитного поля. Кроме того, еще один нежелательный эффект, обусловленный беспорядком, связан с ростом скорости ухода фотонов из МР. В частности, это следует из результатов работы [23], где были теоретически изучены структуры ФК с различными типами дефектов, добротность которых различалась на несколько порядков. Показано, что с увеличением случайног отклонения постоянной решетки и радиуса ее отверстий от регулярных величин наблюдалось монотонное увеличение скорости ухода фотонов для всех ФК. При этом, структуры с большей добротностью оказывались устойчивее к беспорядку. Следовательно, результатом технологических погрешностей изготовления МР на основе ФК, вызывающих беспорядок, может являться нарушение резонанса между МР и КТ, помещенную в пучность его собственной моды, а также падение добротности дефектных мод. Эти эффекты неизбежно ведут к снижению точности выполнения квантовых операций в подобных гибридных системах.

Сравнение влияния различных видов беспорядка на оптические свойства ФК было проведено в работе [24]. Там были измерены спектры пропускания света, перпендикулярно налетающего на поверхность двумерных ФК с различными видами топологического беспорядка, вызванного как неидеальностью формы поверхности стенок отверстий, так и случайнм распределением их радиусов и постоянной решетки. При слабом беспорядке наблюдались небольшие сдвиги спектральных пиков (на 0.04 ТГц), однако характерная форма спектра сохранялась. В то же время беспорядок, вызванный случайной величиной постоянной решетки, влиял на спектр значительно сильнее, чем отклонение формы стенок отверстий от окружности и беспорядок в радиусе отверстий.

Отметим, что беспорядок может играть положительную роль для практического применения ФК для разработки квантовых устройств. Это связано с тем, что благодаря беспорядку внутри структуры возникает отражение электромагнитного поля, что приводит к локализации света и появлению дополнительных мод в оптической запрещенной зоне ФК [14]. В работе [25] удалось разработать лазер на основе двумерного ФК, отверстия периодической решетки которого имели случайный радиус. Экспериментально показано, что при небольшой

степени беспорядка возрастает мощность лазерного излучения, а также уменьшается порог.

Как показано в обзорах [3—5] КТ, сформированные в МР на основе дефектов в двумерных ФК, позволяют использовать их в качестве элементной базы для квантовых устройств, в частности, для создания полномасштабного твердотельного квантового компьютера. Одна из особенностей МР такого типа связана с тем, что они могут быть легко сформированы на одном кристалле совместно с оптическими волноводами, которые обеспечивают накачку фотонов в МР и их вывод. Для того, чтобы МР эффективно взаимодействовал с ДКТ, расположенной в пучности МР, необходимо, чтобы частота одной из его собственных мод была близка к частотам  $\omega_A$  и  $\omega_B$  электронных переходов КТ А и КТ В, которые при характерных размерах КТ  $\sim 10$  нм примерно составляют 0.1 эВ с соответствующей длиной волны  $\lambda_c = 12$  мкм. Кроме того, основной величиной, определяющей скорость квантовых операций в системе «КТ+МР» является частота Раби  $\Omega_{A(B)}$ , которая должна быть больше скоростей диссипации  $\gamma_{r,A(B)}$ ,  $\gamma_{d,A(B)}$  и  $k$ . Для этого, с учетом того, что размер пучности моды МР значительно превосходит размер ДКТ, необходимо, чтобы максимальная амплитуда однофотонного электрического поля  $E_c$  в пучности была не менее 10 В/см. В работе [26] было показано, что двумерный ФК с дефектом S1 (далее ФК 1), у которого число отверстий по горизонтали и вертикали  $N_p = 7$ , постоянная решетки  $a_0 = 3$  мкм и радиус всех отверстий  $R_0 = 0.37a_0$  поддерживает ТЕ-моду с длиной волны  $\lambda_{c1} = 12.33$  мкм. У данной моды проекция электрического поля на ось  $z$ , ортогональную плоскости ФК, равна нулю, как и проекции магнитного поля на оси  $x$  и  $y$ . Кроме того, ФК с дефектом S3 при  $a_0 = 3.06$  мкм и  $N_p = 13$  (ФК 2) также поддерживает ТЕ-моду с близкой длиной волны  $\lambda_{c2} = 12.09$  мкм с несколько большим числом пучностей по сравнению с модой ФК 1. При этом пучности мод обоих ФК располагается в дефектной области, а максимальная амплитуда электрического поля в ней при толщине пластины 10 мкм составляет  $E_{c1} = 21$  В/см для ФК 1 и  $E_{c2} = 11$  В/см для ФК 2 (рис. 2).

Опираясь на результаты работы [26], в данном разделе с помощью метода Монте-Карло мы исследовали влияние топологического беспорядка на спектральные характеристики ФК 1 и ФК 2, изготовленные из GaAs (показатель преломления  $n_c = 3.4$ ). Собственная частота мод и распределение электромагнитного поля в ФК вычислялись путем решения уравнений Максвелла методом конечных разностей во временной области. Сначала рассмотрим случай, когда постоянная решетки  $a = a_0$  фиксирована для всех испытаний, но радиус всех отверстий  $R$  отличается от значения  $R_0$ . Пусть  $R$  является случайной величиной, имеющей нормальное распределение со средним значением  $R_0$

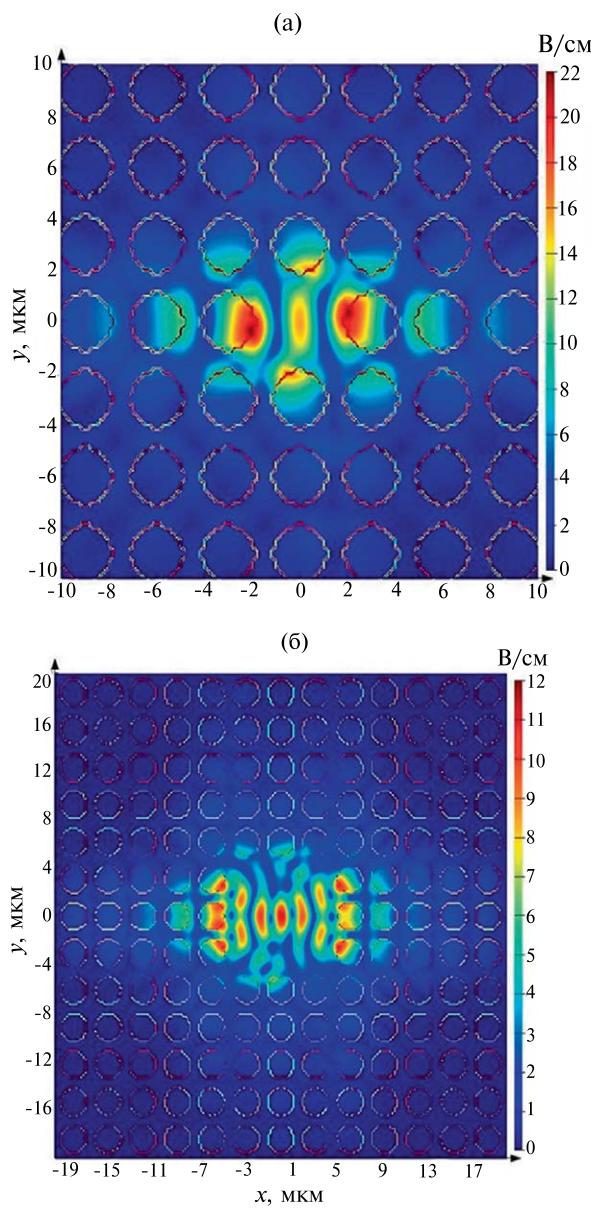


Рис. 2. Двумерное распределение электрического поля TE-моды для ФК 1 (а) и ФК 2 (б), параметры которых приведены в тексте.

и среднеквадратичным отклонением  $\sigma_R$ . Усреднение результатов здесь и далее производилось по 1000 статистических испытаний. Зависимость длины волны  $\lambda_{c1}$  собственной моды ФК 1 от величины  $\sigma_R$  изображена на рис. 3а. Видно, что с ростом  $\sigma_R$  значение  $\lambda_{c1}$  линейно убывает из-за возрастающего вклада оптических спектров ФК 1 с большим  $R$ , длина волны моды которых меньше, в усредненную величину  $\lambda_{c1}$  (рис. 3б). Следует отметить, что при увеличении разброса  $\sigma_R$  максимальная амплитуда однофотонного электрического поля  $E_{c1}$  в пучности моды немного возрастает, а, следовательно, увеличивается и скорость выполнения квантовых операций. Аналогичные результаты

получаются и для ФК 2 (рис. 4). Основная разница по сравнению в ФК 1 состоит в том, что здесь величина  $\lambda_{c2}$  меняется вдвое медленнее. Это связано с несколько иным распределением электромагнитного поля в дефектной области ФК 2 (рис. 2), а также с тем, что, поскольку число отверстий, вытравленных в его пластине, в 3.5 раза больше числа отверстий ФК 1, излучательная добротность

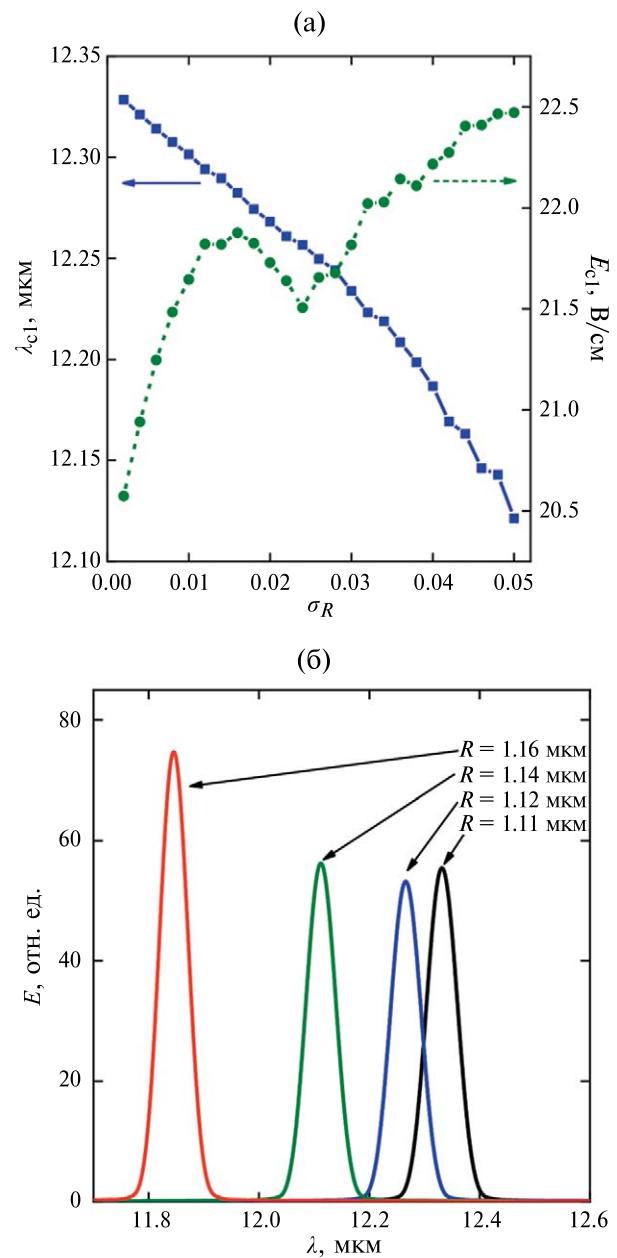


Рис. 3. Зависимость собственной длины волны  $\lambda_{c1}$  моды и максимальной амплитуды однофотонного электрического поля  $E_{c1}$  от среднеквадратичного отклонения  $\sigma_R$  радиуса  $R$  отверстий ФК 1 (а), а также зависимость усредненного по времени электрического поля  $E$  от длины волны  $\lambda$  фотона (оптический спектр) при различных значениях  $R$  (б).

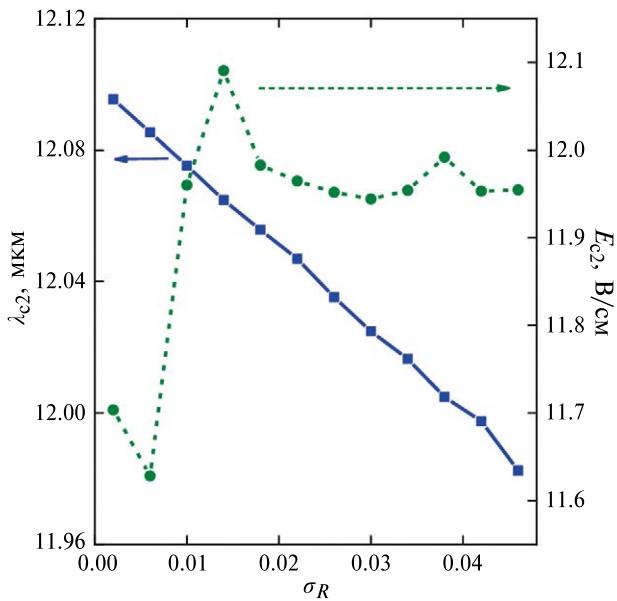


Рис. 4. Зависимость собственной длины волны  $\lambda_{c2}$  моды и максимальной амплитуды однофотонного электрического поля  $E_{c2}$  от среднеквадратичного отклонения  $\sigma_R$  радиуса  $R$  отверстий ФК 2.

моды ФК 2 на порядок превосходит добротность моды ФК 1. Таким образом, оптический спектр ФК 2, у которого добротность больше, оказывается более устойчивым к беспорядку, а, значит, и к технологическим погрешностям, как и предсказано в работе [23], поэтому его использование в качестве основы чипа для квантовых вычислений оказывается предпочтительнее.

Теперь допустим, что структурный беспорядок в оптической системе вызван нарушением периодичности решетки отверстий ФК, то есть параметр  $a$  является случайной величиной, имеющей нормальное распределение со средним значением  $a_0$  и среднеквадратичным отклонением  $\sigma_a$ , а радиус отверстий  $R = R_0$  для всех статистических испытаний. В отличие от предыдущего случая (рис. 3), рост величины  $\sigma_a$  вызывает обратную картину, а именно линейный рост длины волны  $\lambda_{c1}$  моды ФК 1 и, как следствие, его отстройку от ДКТ, а также одновременное монотонное падение максимальной амплитуды электрического поля  $E_{c1}$  (рис. 5), сопровождающееся уменьшением скорости выполнения квантовых операций на чипе. При этом изменение величин  $\lambda_{c1}$  и  $E_{c1}$  здесь сильнее по сравнению со случаем, когда технологические погрешности приводят к отклонению радиуса  $R$  отверстий ФК от заданного значения, что хорошо согласуется с результатами работы [24].

Как и ожидалось, увеличение структурного беспорядка ФК приводит к нежелательному сдвигу собственной частоты его оптической моды и выводу ДКТ из резонанса с ФК. Существует ряд

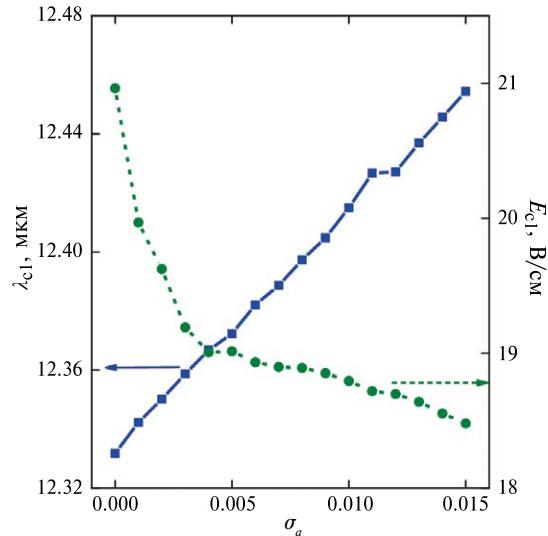


Рис. 5. Зависимость собственной длины волны  $\lambda_{c1}$  моды и максимальной амплитуды однофотонного электрического поля  $E_{c1}$  от среднеквадратичного отклонения  $\sigma_a$  постоянной решетки  $a$  отверстий ФК 1.

способов компенсации данного эффекта за счет дополнительной настройки оптического спектра МР. К ним, в частности, относятся: нагрев образца, который меняет показатель преломления материала [8, 27, 28], осаждение на поверхность МР полупроводникового слоя, увеличивающее объем образца [29] или использование подвижной пластины, которая может совершать вертикальные перемещения над поверхностью МР и влиять на спектр оптических мод [30].

#### 4. ТОЧНОСТЬ ВОСПРОИЗВЕДЕНИЯ ОПЕРАЦИИ И НА ЗАРЯДОВОМ КУБИТЕ В СТОХАСТИЧЕСКОМ ПОЛЕ БЛУЖДАЮЩИХ ЭЛЕКТРОНОВ

Опираясь на физические модели взаимодействия КТ с модой МР и электрон-фононным окружением [31, 32], на анализ многочастичного спектра КТ [33–35] и на технологию синтеза высококачественных кристаллических КТ [36], были разработаны различные способы подавления нежелательных эффектов, связанных с резервуаром. Для восстановления эмиссионных свойств КТ успешно применяется метод фотонейтрализации. Он заключается в нерезонансном воздействии на КТ слабого лазерного излучения. При правильно подобранных параметрах лазера в установившемся режиме сторонние заряды не захватываются КТ и не меняют частоту перехода, оставаясь в смачивающем слое [37–39]. Это приводит к восстановлению резонансной эмиссии без ухудшения когерентности испускаемых фотонов. Другой подход базируется на управлении плотностью носителей заряда

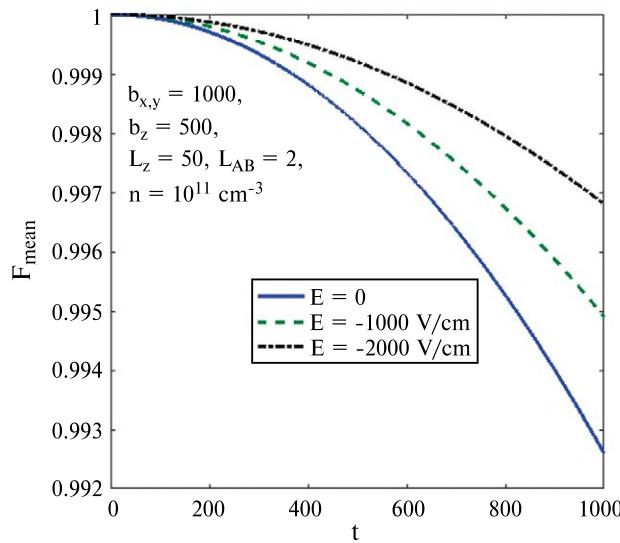


Рис. 6. Графики зависимостей среднего значения точности воспроизведения от времени для трех значений напряженности электрического поля. Параметры системы в эффективных единицах приведены на вставке.

в смачивающем слое (локализации тяжелых дырок и делокализации электронов) путем изменения концентрации индия в покрывающем слое GaAs/InGaAs-структуры [40, 41]. Это также открывает возможность отвода свободных носителей от КТ и уменьшения кулоновского взаимодействия между ними. О подавлении зарядового шума в слоистой Si/SiGe/SiO<sub>2</sub>-структуре, содержащей КТ-кубит, за счет улучшения качества изготовления интерфейса (понижения шероховатости и плотности ловушек) и кристаллической решетки в целом сообщается в работе [42]. Наконец, естественным выглядит принцип инженерии плотности носителей при помощи внешнего поля, вызывающего ионизацию ловушек и дрейф зарядов к границам чипа. В работе [43] авторы применили электрическое поле для искажения потенциала центров локализации (ловушек) с целью понизить энергетический барьер, разделяющий уровни центра и континуума. При достижении определенного значения напряженности поля (энергии туннелирования) электроны покидают ловушки и перемещаются в направлении положительно заряженного электрода (стока). Этот процесс приводит к резкому падению их плотности вблизи КТ и подавлению мультиэкситонных переходов, стимулируемых взаимодействием КТ и электронами смачивающего слоя. Комбинируя подходы управления спектрами КТ и МР с подходящими методами подавления шумов, можно создать чип, удовлетворяющий заданным техническим условиям.

Наложение электрического поля, которое ориентировано вдоль оси  $z$ , на структуру, показанную на рис. 1, вызывает дрейф электронов к металлическому контакту. Стохастический характер

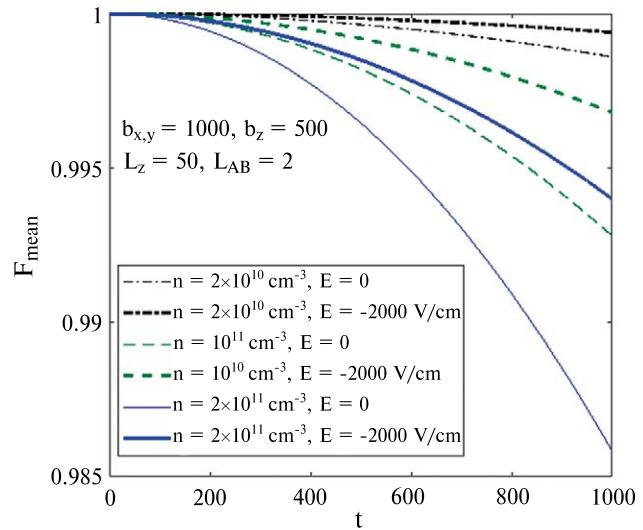


Рис. 7. Графики зависимостей среднего значения точности воспроизведения от времени для трех значений концентрации электронов в резервуаре при включенном/выключенном электрическом поле. Параметры системы в эффективных единицах приведены на вставке.

движения носителей при этом сохраняется, но постепенно все они оказываются у спейсера, разделяющего контакт и полупроводник. Это приводит к формированию квазидвумерного электронного газа, толщина которого в вертикальном направлении зависит от тепловой энергии (скорости) электронов. Рост напряженности поля приводит к более быстрому уходу электронов из верхней части структуры. При этом влияние флуктуирующего поля, создаваемого ими, на электрон зарядового кубита уменьшается, и время хранения квантовой информации увеличивается. Результаты расчета усредненной точности воспроизведения как функции времени хранения приведены на рис. 6. Здесь и далее выбраны следующие параметры:  $b_{x,y} = 1000$ ,  $b_z = 500$ ,  $L_{AB} = 2$ ,  $L_0 = 8$ ,  $\tau_0 = 2$ ,  $N_{cap} = 1$ ,  $t_{ion} = 5$ ,  $R_{cap} = 5$ . Мы предполагаем, что центры захвата (ловушки) отсутствуют в объеме резервуара. Количество независимых стохастических блужданий  $M = 5000$ . Каждая траектория содержит 500 актов рассеяния. Графики зависимостей  $F_{mean}(t)$ , построенные для трех значений напряженности поля, демонстрируют квадратичный спад, в полном соответствии с теорией дефазировки для коротких промежутков времени. Видно, что сравнительно невысокая концентрация электронов  $n = N_e/(b_x b_y b_z) = 10^{11} \text{ см}^{-3}$  даже на значительном удалении резервуара от кубита (500 нм) вызывает определенное (до 0.2%) снижение точности воспроизведения на интервале 100 пс.

Рис. 7 иллюстрирует поведение функции  $F_{mean}(t)$  для трех значений концентраций электронов резервуара, когда поле отсутствует и когда оно

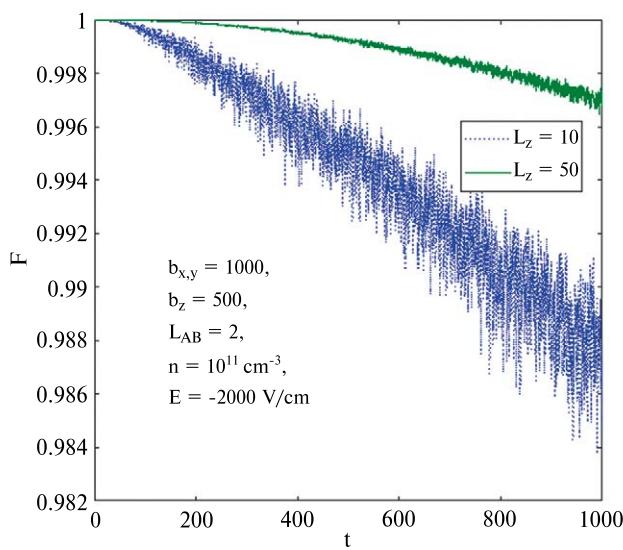


Рис. 8. Графики зависимостей точности воспроизведения от времени для двух значений расстояния от кубита до резервуара в сильном электрическом поле. Параметры системы в эффективных единицах приведены на вставке.

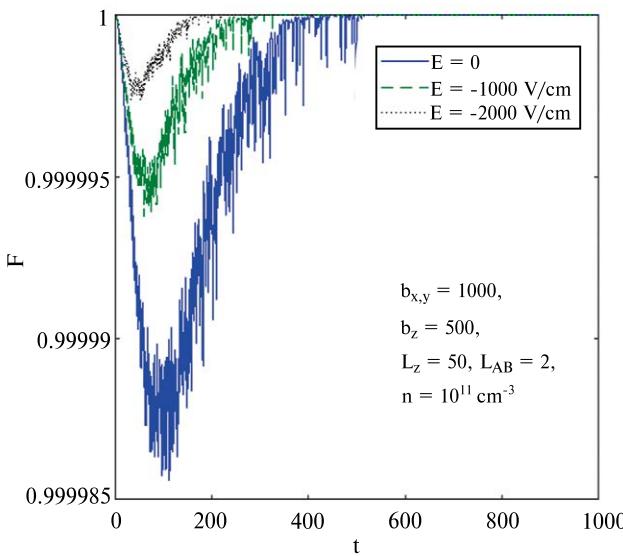


Рис. 9. Графики зависимостей точности воспроизведения от времени с открытым стоком. Параметры системы в эффективных единицах приведены на вставке.

включено. Легко видеть, что рост концентрации в 10 раз при фиксированном поле приводит к резкому ухудшению надежности хранения квантового состояния кубита. Таким образом, понижение исходной концентрации и включение сильного поля существенно замедляют дефазировку. Вместе с тем, существуют и другие варианты повышения устойчивости состояния кубита к внешнему воздействию. Самый очевидный из них – расположить кубит как можно дальше от резервуара.

На рис. 8 показаны зависимости функции  $F$  (без усреднения по разбросу значений) для двух расстояний от кубита до слоя с электронами. Можно заметить не только резкое падение точности воспроизведения при сближении кубита и резервуара, но и качественное изменение поведения ее среднего значения, которое меняется с квадратичного на экспоненциальное.

Если вернуться к результатам работы [43], то видно, что гораздо эффективнее транспортировать электроны из резервуара через сток (металлический контакт), чем оставлять его в двумерной треугольной яме, формируемой электрическим полем на границе раздела «полупроводник/спейсер». Удаляя диэлектрический слой между контактом и резервуаром, мы отводим электроны из системы, минимизируя электрический шум. Этот процесс не требует включения поля, так как электрон в ходе случайного (ненаправленного) дрейфа все равно оказывается через некоторое время у границы «металл/полупроводник» и необратимо переходит в незанятое состояние зоны проводимости металла. Однако наложение поля ускоряет данный переход, в результате чего точность воспроизведения, проходя резкий минимум, восстанавливается до значения 1 (рис. 9). Можно заключить, что именно этот подход является наиболее предпочтительным, так как от позволяет практически полностью подавить дефазировку. Данный результат находится в полном соответствии с оптическими измерениями, проведенными в работе [43].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Требования к качеству изготовления нанофотонных чипов зависят от того, для каких целей они предназначены. Если речь идет о генерации одиночных фотонов или коррелированных фотонных пар, то на первое место выходит соблюдение условий резонанса в каскадной схеме переходов в одной КТ или резонанса частот двух разных КТ. Эти условия обеспечивают неразличимость испускаемых фотонов. При этом эффекты, связанные с влиянием фононного и электронного резервуаров, не представляют значительного препятствия, поскольку сам процесс спонтанной эмиссии в КТ является некогерентным. Более того, дополнительное уширение уровней КТ за счет стохастического движения зарядов и длинноволновых акустических продольных колебаний в кристалле может способствовать увеличению эмиссии. Если же испускаемые фотонны рассматриваются в качестве транспортных кубитов в квантовом алгоритме, то, помимо резонанса частот КТ-кубитов необходимо увеличить скорость их когерентного обмена квантами энергии с модой МР, одновременно подавляя взаимодействие с резервуаром.

В данной работе для анализа и учета эффектов, связанных с несовершенством изготовления зарядового кубита на двойной КТ в МР, была рассмотрена модель чипа с учетом флуктуаций геометрических размеров МР и стохастического движения свободных зарядов в объеме полупроводника, окружающего кубит. Было установлено, что точность воспроизведения для тождественной операции (хранение записанной информации) квадратично убывает со временем вследствие стохастического кулоновского взаимодействия электрона кубита с электронами резервуара, приводящего к дефазировке квантового состояния кубита. Скорость этого убывания растет с увеличением концентрации электронов в резервуаре и с сокращением расстояния между кубитом и резервуаром. Активным методом подавления дефазировки является наложение электрического поля, которое отводит электроны от кубита на границу раздела спейсера и полупроводника. Если удалить диэлектрический спейсерный слой, то полупроводник будет контактировать непосредственно с металлическим контактом (стоком), поглощающим электроны. Это приводит к практически полному удалению электронов в сток и подавлению их взаимодействия с кубитом. Эффективность данного метода подтверждена экспериментально [43].

Методом Монте-Карло было изучено влияние топологического беспорядка на спектральные характеристики ФК с дефектами S1 и S3 и различным числом отверстий. Собственная частота мод и распределение электромагнитного поля в ФК вычислялись путем решения уравнений Максвелла методом конечных разностей во временной области. Было показано, что случайное отклонение постоянной решетки и/или радиусов отверстий от заданных значений вызывает сдвиг частоты собственной моды ФК и меняет амплитуду электрического поля в пучности его моды, что влияет на точность и скорость квантовых операций. При этом оптический спектр ФК с большей добротностью оказывается более устойчивым к технологическим погрешностям.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт» 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., Höfling S. GaAs integrated quantum photonics:

- Towards compact and multi-functional quantum photonic integrated circuits // *Las. Photon. Rev.* 2016. V. 10. P. 870.
2. Kim J.-H., Aghaeimeibodi S., Carolan J., Englund D., Waks E. Hybrid integration methods for on-chip quantum photonics // *Optica*. 2020. V. 7. P. 291.
  3. Цуканов А.В., Катеев И.Ю. Квантовые вычисления на квантовых точках в полупроводниковых микрорезонаторах. Часть I. // Микроэлектроника. 2014. Т. 43. С. 323.
  4. Цуканов А.В., Катеев И.Ю. Квантовые вычисления на квантовых точках в полупроводниковых микрорезонаторах. Часть II. // Микроэлектроника. 2014. Т. 43. С. 403.
  5. Цуканов А.В., Катеев И.Ю. Квантовые вычисления на квантовых точках в полупроводниковых микрорезонаторах. Часть III. // Микроэлектроника. 2015. Т. 44. С. 79.
  6. 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., Isaac 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.
  7. Strauf S., Rakher M.T., Carmeli I., Hennessy K., Meier C., Badolato A., DeDood M.J.A., Petroff P.M., Hu E.L., Gwinn E.G., Bouwmeester D. Frequency control of photonic crystal membrane resonators by monolayer deposition // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88. P. 043116.
  8. Faraon A., Englund D., Fushman I., Vučković J. Local quantum dot tuning on photonic crystal chips // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 90. P. 213110.
  9. Grim J.Q., Bracker A.S., Zalalutdinov M., Carter S.G., Kozen A.C., Kim M., Kim C.S., Mlack J.T., Yakes M., Lee B., Gammon D. Scalable in operando strain tuning in nanophotonic waveguides enabling three-quantum-dot superradiance // *Nat. Mater.* 2019. V. 18. P. 963.
  10. Midolo L., Pagliano F., Hoang T.B., Xia T., van Otten F.W.M., Li L.H., Linfield E.H., Lermer M., Höfling S., Fiore A. Spontaneous emission control of single quantum dots by electromechanical tuning of a photonic crystal cavity // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 101. P. 091106.
  11. Petruzzella M., Birindelli S., Pagliano F.M., Pellegrino D., Zobenica Z., Li L.H., Linfield E.H., Fiore A. Quantum photonic integrated circuits based on tunable dots and tunable cavities // *APL Photonics*. 2018. V. 3. P. 106103.
  12. Kim S., Lee J., Jeon H., Callard S., Seassal C., Song K.-D., Park H.-G. Simultaneous observation of extended and localized modes in compositional disordered photonic crystals // *Phys. Rev. A*. 2013. V. 88. P. 023804.

13. *Kwan K.C., Tao X.M., Peng G.D.* Transition of lasing modes in disordered active photonic crystals // *Opt. Lett.* 2007. V. 32. P. 2720.
14. *Topolancik J., Vollmer F., Ilic B.* Random high- Q cavities in disordered photonic crystal waveguides // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 91. P. 201102.
15. *Borri P., Langbein W., Woggon U.* Exciton dephasing via phonon interactions in InAs quantum dots: Dependence on quantum confinement // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 71. P. 115328.
16. *Johnsson M., Góngora D.R., Martínez-Pastor J.P., Volz T., Seravalli L., Trevisi G., Frigeri P., Muñoz-Matutano G.* Ultrafast carrier redistribution in single InAs quantum dots mediated by wetting-layer dynamics // *Phys. Rev. Appl.* 2019. V. 11. P. 054043.
17. *Kammerer C., Voisin C., Cassabois G., Delalande C., Roussignol Ph., Klop F., Reithmaier J.P., Forchel A., Gérard J.M.* Line narrowing in single semiconductor quantum dots: Toward the control of environment effects // *Phys. Rev. B.* 2002. V. 66. P. 041306(R).
18. *Urbaszek B., McGhee E.J., Krüger M., Warburton R.J., Karrai K., Amand T., Gerardot B.D., Petroff P.M., Garcia J.M.* Temperature-dependent linewidth of charged excitons in semiconductor quantum dots: Strongly broadened ground state transitions due to acoustic phonon scattering // *Phys. Rev. B.* 2004. V. 69. P. 035304.
19. *An C.S., Jang Y.D., Lee H., Lee D., Song J.D., Choi W.J.* Delayed emission from InGaAs/GaAs quantum dots grown by migration-enhanced epitaxy due to carrier localization in a wetting layer // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 113. P. 173503.
20. *Florian M., Garner P., Steinhoff A., Gies C., Jahnke F.* Coulomb-assisted cavity feeding in nonresonant optical emission from a quantum dot // *Phys. Rev. B.* 2014. V. 89. P. 161392(R).
21. *Echeverri-Arteaga S., Vinck-Posada H., Gómez E.A.* Explanation of the quantum phenomenon of off-resonant cavity-mode emission // *Phys. Rev. A.* 2018. V. 97. P. 043815.
22. *Settnes M., Kaer P., Moelbjerg A., Mørk J.* Auger processes mediating the nonresonant optical emission from a semiconductor quantum dot embedded inside an optical cavity // *Phys. Rev. Lett.* 2013. V. 111. P. 067403.
23. *Minkov M., Dharanipathy U.P., Houtré R., Savona V.* Statistics of the disorder-induced losses of high-Q photonic crystal cavities // *Opt. Expr.* 2013. V. 21. P. 28233.
24. *Prasad T., Colvin V.L., Mittleman D.M.* The effect of structural disorder on guided resonances in photonic crystal slabs studied with terahertz time-domain spectroscopy // *Opt. Expr.* 2007. V. 15. P. 16955.
25. *Guo X.J., Wang Y.F., Jia Y.F., Zheng W.H.* Electrically-driven spectrally-broadened random lasing based on disordered photonic crystal structures // *Appl. Phys. Lett.* 2017. V. 111. P. 031113.
26. *Tsukanov A.V., Kateev I.Y.* Polarization converter of single photons on a two-dimensional quantum dot in an optical microresonator // *Laser Phys. Lett.* 2020. V. 17. P. 115204.
27. *Fushman I., Waks E., Englund D., Stoltz N., Petroff P., Vučković J.* Ultrafast nonlinear optical tuning of photonic crystal cavities // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 90. P. 091118.
28. *Tsukanov A.V., Kateev I.Y.* Generation of spatially entangled states in a photonic molecule containing a quantum dot // *Laser Phys. Lett.* 2023. V. 20. P. 116201.
29. *Цуканов А.В., Камеев И.Ю.* Квантовый узел памяти на основе полупроводниковой двойной квантовой точки в оптическом резонаторе с лазерным управлением // Квант. электрон. 2017. Т. 47. С. 748.
30. *Цуканов А.В., Камеев И.Ю.* Фотонная молекула с механической настройкой частоты для оптического измерения полупроводникового зарядового кубита // Микроэлектроника. 2021. Т. 50. С. 83.
31. *Madsen K.H., Kaer P., Kreiner-Møller A., Stobbe S., Nysteen A., Mørk J., Lodahl P.* Measuring the effective phonon density of states of a quantum dot in cavity quantum electrodynamics // *Phys. Rev. B.* 2013. V. 88. P. 045316.
32. *Mickelsen D.L., Carruzzo H.M., Coppersmith S.N., Yu C.C.* Effects of temperature fluctuations on charge noise in quantum dot qubits // *Phys. Rev. B.* 2023. V. 108. P. 075303.
33. *Dalgarno P.A., Smith J.M., McFarlane J., Gerardot B.D., Karrai K., Badolato A., Petroff P.M., Warburton R.J.* Coulomb interactions in single charged self-assembled quantum dots: Radiative lifetime and recombination energy // *Phys. Rev. B.* 2008. V. 77. P. 245311.
34. *Ediger M., Bester G., Gerardot B.D., Badolato A., Petroff P.M., Karrai K., Zunger A., Warburton R.J.* Fine structure of negatively and positively charged excitons in semiconductor quantum dots: electron-hole asymmetry // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 98. P. 036808.
35. *Winger M., Volz T., Tarel G., Portolan S., Badolato A., Hennessy K.J., Hu E.L., Beveratos A., Finley J., Savona V., Imamoglu A.* Explanation of photon correlations in the far-off-resonance optical emission from a quantum-dot–cavity system // *Phys. Rev. Lett.* 2009. V. 103. P. 207403.
36. *Seravalli L., Trevisi G., Muñoz-Matutano G., Rivas D., Martínez-Pastor J., Frigeri P.* Sub-critical InAs layers on metamorphic InGaAs for single quantum dot emission at telecom wavelengths // *Cryst. Res. Technol.* 2014. V. 49. P. 540.
37. *Nguyen H.S., Sallen G., Abbarchi M., Ferreira R., Voisin C., Roussignol P., Cassabois G., Diederichs C.* Photoneutralization and slow capture of carriers in

- quantum dots probed by resonant excitation spectroscopy // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. P. 115305.
38. Nguyen H.S., Sallen G., Voisin C., Roussignol Ph., Diederichs C., Cassabois G. Optically gated resonant emission of single quantum dots // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. P. 057401.
39. Huber T., Predojević A., Solomon G.S., Weihs G. Effects of photo-neutralization on the emission properties of quantum dots // Opt. Expr. 2016. V. 24. P. 21794.
40. Seravalli L., Bocchi C., Trevisi G., Frigeri P. Properties of wetting layer states in low density InAs quantum dot nanostructures emitting at 1.3  $\mu$ m: Effects of In-GaAs capping // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. P. 114313.
41. Seravalli L., Trevisi G., Frigeri P., Royce R.J., Mowbray D.J. Energy states and carrier transport processes in metamorphic InAs quantum dots // J. Appl. Phys. 2012. V. 112. P. 034309.
42. Wuetz B.P., Esposti D.D., Zwerver A.-M.J., Amitonov S.V., Botifoll M., Arbiol J., Sammak A., Vandersypen L.M.K., Russ M., Scappucci G. Reducing charge noise in quantum dots by using thin silicon quantum wells // Nat. Commun. 2023. V. 14. P. 1385.
43. Chauvin N., Zinoni C., Francardi M., Gerardino A., Balet L., Alloing B., Li L.H., Fiore A. Controlling the charge environment of single quantum dots in a photonic-crystal cavity // Phys. Rev. B. 2009. V. 89. P. 241306(R).

## Influence of Manufacture Imperfections and Electrical Noise on Evolution of a Charge Qubit under Optical Control

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

NRC "Kurchatov Institute", Moscow, Russia

\*e-mail: tsukanov@ftian.ru

\*\*e-mail: ikateyev@mail.ru

Semiconductor charge qubits based on a double quantum dot in an optical microcavity (a photonic crystal defect) are considered taking into account deviations of parameters from preset ones. Influence of topological disorder of a photonic crystal structure on microcavity spectrum and effect of a stochastic field of external charges on the qubit state are analyzed. Ways to attenuate these effects and to optimize the qubit state storage are indicated.

*Keywords:* quantum dot, charge qubit, photonic crystal, topological disorder, electrical noise

## REFERENCES

1. Dietrich C.P., Fiore A., Thompson M.G., Kamp M., Höfling S. GaAs integrated quantum photonics: Towards compact and multi-functional quantum photonic integrated circuits // Las. Photon. Rev. 2016. V. 10. P. 870, <https://doi.org/10.1002/lpor.201500321>
2. Kim J.-H., Aghaeimeibodi S., Carolan J., Englund D., Waks E. Hybrid integration methods for on-chip quantum photonics // Optica. 2020. V. 7. P. 291, <https://doi.org/10.1364/OPTICA.384118>
3. Tsukanov A.V., Kateev I.Yu. Quantum calculations on quantum dots in semiconductor microcavities. Part I // Russian Microelectronics. V. 43. P. 315, <https://doi.org/10.1134/S1063739714050060>
4. Tsukanov A.V., Kateev I.Yu. Quantum calculations on quantum dots in semiconductor microcavities. Part II // Russian Microelectronics. 2014. V. 43. P. 377, <https://doi.org/10.1134/S1063739714060092>
5. Tsukanov A.V., Kateev I.Yu. Quantum calculations on quantum dots in semiconductor microcavities. Part III // Russian Microelectronics. 2015. V. 44. P. 61, <https://doi.org/10.1134/S1063739715020079>
6. 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, <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03202-1>
7. Strauf S., Rakher M.T., Carmeli I., Hennessy K., Meier C., Badolato A., DeDood M.J.A., Petroff P.M., Hu E.L., Gwinn E.G., Bouwmeester D. Frequency control of photonic crystal membrane resonators by monolayer deposition // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 043116, <https://doi.org/10.1063/1.2164922>
8. Faraon A., Englund D., Fushman I., Vučković J. Local quantum dot tuning on photonic crystal chips // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 213110, <https://doi.org/10.1063/1.2742789>

9. *Grim J.Q., Bracker A.S., Zalalutdinov M., Carter S.G., Kozen A.C., Kim M., Kim C.S., Mlack J.T., Yakes M., Lee B., Gammon D.* Scalable in operando strain tuning in nanophotonic waveguides enabling three-quantum-dot superradiance // *Nat. Mater.* 2019. V. 18. P. 963, <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0418-0>
10. *Midolo L., Pagliano F., Hoang T.B., Xia T., van Otten F.W.M., Li L.H., Linfield E.H., Lermer M., Höfling S., Fiore A.* Spontaneous emission control of single quantum dots by electromechanical tuning of a photonic crystal cavity // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 101. P. 091106, <https://doi.org/10.1063/1.4748302>
11. *Petruzzella M., Birindelli S., Pagliano F.M., Pellegrino D., Zobenica Z., Li L.H., Linfield E.H., Fiore A.* Quantum photonic integrated circuits based on tunable dots and tunable cavities // *APL Photonics*. 2018. V. 3. P. 106103, <https://doi.org/10.1063/1.5039961>
12. *Kim S., Lee J., Jeon H., Callard S., Seassal C., Song K.-D., Park H.-G.* Simultaneous observation of extended and localized modes in compositional disordered photonic crystals // *Phys. Rev. A*. 2013. V. 88. P. 023804, <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.88.023804>
13. *Kwan K.C., Tao X.M., Peng G.D.* Transition of lasing modes in disordered active photonic crystals // *Opt. Lett.* 2007. V. 32. P. 2720, <https://doi.org/10.1364/OL.32.002720>
14. *Topolancik J., Vollmer F., Ilic B.* Random high-Q cavities in disordered photonic crystal waveguides // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 91. P. 201102, <https://doi.org/10.1063/1.2809614>
15. *Borri P., Langbein W., Woggon U.* Exciton dephasing via phonon interactions in InAs quantum dots: Dependence on quantum confinement // *Phys. Rev. B*. 2005. V. 71. P. 115328, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.115328>
16. *Johnsson M., Góngora D.R., Martínez-Pastor J.P., Volz T., Seravalli L., Trevisi G., Frigeri P., Muñoz-Matutano G.* Ultrafast carrier redistribution in single InAs quantum dots mediated by wetting-layer dynamics // *Phys. Rev. Appl.* 2019. V. 11. P. 054043, <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.11.054043>
17. *Kammerer C., Voisin C., Cassabois G., Delalande C., Roussignol Ph., Klopff F., Reithmaier J.P., Forchel A., Gérard J.M.* Line narrowing in single semiconductor quantum dots: Toward the control of environment effects // *Phys. Rev. B*. 2002. V. 66. P. 041306(R), <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.041306>
18. *Urbaszek B., McGhee E.J., Krüger M., Warburton R.J., Karrai K., Amand T., Gerardot B.D., Petroff P.M., Garcia J.M.* Temperature-dependent linewidth of charged excitons in semiconductor quantum dots: Strongly broadened ground state transitions due to acoustic phonon scattering // *Phys. Rev. B*. 2004. V. 69. P. 035304, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.035304>
19. *An C.S., Jang Y.D., Lee H., Lee D., Song J.D., Choi W.J.* Delayed emission from InGaAs/GaAs quantum dots grown by migration-enhanced epitaxy due to carrier localization in a wetting layer // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 113. P. 173503, <https://doi.org/10.1063/1.4803493>
20. *Florian M., Gartner P., Steinhoff A., Gies C., Jahnke F.* Coulomb-assisted cavity feeding in nonresonant optical emission from a quantum dot // *Phys. Rev. B*. 2014. V. 89. P. 161392(R), <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.161302>
21. *Echeverri-Arteaga S., Vinck-Posada H., Gómez E.A.* Explanation of the quantum phenomenon of off-resonant cavity-mode emission // *Phys. Rev. A*. 2018. V. 97. P. 043815, <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.97.043815>
22. *Settnes M., Kaer P., Moelbjerg A., Mørk J.* Auger processes mediating the nonresonant optical emission from a semiconductor quantum dot embedded inside an optical cavity // *Phys. Rev. Lett.* 2013. V. 111. P. 067403, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.067403>
23. *Minkov M., Dharanipathy U.P., Houdré R., Savona V.* Statistics of the disorder-induced losses of high-Q photonic crystal cavities // *Opt. Expr.* 2013. V. 21. P. 28233, <https://doi.org/10.1364/OE.21.028233>
24. *Prasad T., Colvin V.L., Mittleman D.M.* The effect of structural disorder on guided resonances in photonic crystal slabs studied with terahertz time-domain spectroscopy // *Opt. Expr.* 2007. V. 15. P. 16955, <https://doi.org/10.1364/OE.15.016954>
25. *Guo X.J., Wang Y.F., Jia Y.F., Zheng W.H.* Electrically-driven spectrally-broadened random lasing based on disordered photonic crystal structures // *Appl. Phys. Lett.* 2017. V. 111. P. 031113, <https://doi.org/10.1063/1.4994325>
26. *Tsukanov A.V., Kateev I.Y.* Polarization converter of single photons on a two-dimensional quantum dot in an optical microresonator // *Laser Phys. Lett.* 2020. V. 17. P. 115204, <https://doi.org/10.1088/1612-202X/abbf46>
27. *Fushman I., Waks E., Englund D., Stoltz N., Petroff P., Vučković J.* Ultrafast nonlinear optical tuning of photonic crystal cavities // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 90. P. 091118, <https://doi.org/10.1063/1.2710080>
28. *Tsukanov A.V., Kateev I.Y.* Generation of spatially entangled states in a photonic molecule containing a quantum dot // *Laser Phys. Lett.* 2023. V. 20. P. 116201, <https://doi.org/10.1088/1612-202X/acf4ea>
29. *Tsukanov A.V., Kateev I.Y.* Quantum memory node based on a semiconductor double quantum dot in a laser-controlled optical resonator // *Quantum Electronics*. 2017. V. 47. P. 748, <https://doi.org/10.1070/QEL16319>

30. *Tsukanov A.V., Kateev I.Yu.* Photonic molecule with mechanical frequency tuning for the optical measurements of a semiconductor charge qubit // *Russian Microelectronics*. 2021. V. 50. P. 75, <https://doi.org/10.1134/S1063739721020098>
31. *Madsen K.H., Kaer P., Kreiner-Møller A., Stobbe S., Nysteen A., Mørk J., Lodahl P.* Measuring the effective phonon density of states of a quantum dot in cavity quantum electrodynamics // *Phys. Rev. B*. 2013. V. 88. P. 045316, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.045316>
32. *Mickelsen D.L., Carruzzo H.M., Coppersmith S.N., Yu C.C.* Effects of temperature fluctuations on charge noise in quantum dot qubits // *Phys. Rev. B*. 2023. V. 108. P. 075303, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.108.075303>
33. *Dalgarno P.A., Smith J.M., McFarlane J., Gerardot B.D., Karrai K., Badolato A., Petroff P.M., Warburton R.J.* Coulomb interactions in single charged self-assembled quantum dots: Radiative lifetime and recombination energy // *Phys. Rev. B*. 2008. V. 77. P. 245311, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.245311>
34. *Ediger M., Bester G., Gerardot B.D., Badolato A., Petroff P.M., Karrai K., Zunger A., Warburton R.J.* Fine structure of negatively and positively charged excitons in semiconductor quantum dots: electron-hole asymmetry // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 98. P. 036808, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.036808>
35. *Winger M., Volz T., Tarel G., Portolan S., Badolato A., Hennessy K.J., Hu E.L., Beveratos A., Finley J., Savona V., Imamoglu A.* Explanation of photon correlations in the far-off-resonance optical emission from a quantum-dot–cavity system // *Phys. Rev. Lett.* 2009. V. 103. P. 207403, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.207403>
36. *Seravalli L., Trevisi G., Muñoz-Matutano G., Rivas D., Martinez-Pastor J., Frigeri P.* Sub-critical InAs layers on metamorphic InGaAs for single quantum dot emission at telecom wavelengths // *Cryst. Res. Technol.* 2014. V. 49. P. 540, <https://doi.org/10.1002/crat.201300395>
37. *Nguyen H.S., Sallen G., Abbarchi M., Ferreira R., Voisin C., Roussignol P., Cassabois G., Diederichs C.* Photoneutralization and slow capture of carriers in quantum dots probed by resonant excitation spectroscopy // *Phys. Rev. B*. 2013. V. 87. P. 115305, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.115305>
38. *Nguyen H.S., Sallen G., Voisin C., Roussignol Ph., Diederichs C., Cassabois G.* Optically gated resonant emission of single quantum dots // *Phys. Rev. Lett.* 2012. V. 108. P. 057401, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.057401>
39. *Huber T., Predojević A., Solomon G.S., Weihs G.* Effects of photo-neutralization on the emission properties of quantum dots // *Opt. Expr.* 2016. V. 24. P. 21794, <https://doi.org/10.1364/OE.24.021794>
40. *Seravalli L., Bocchi C., Trevisi G., Frigeri P.* Properties of wetting layer states in low density InAs quantum dot nanostructures emitting at 1.3  $\mu$ m: Effects of In-GaAs capping // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 108. P. 114313, <https://doi.org/10.1063/1.3518049>
41. *Seravalli L., Trevisi G., Frigeri P., Royce R.J., Mowbray D.J.* Energy states and carrier transport processes in metamorphic InAs quantum dots // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 112. P. 034309, <https://doi.org/10.1063/1.4744981>
42. *Wuetz B.P., Esposti D.D., Zwerver A.-M.J., Amintonov S.V., Botifoll M., Arbiol J., Sammak A., Vandersypen L.M.K., Russ M., Scappucci G.* Reducing charge noise in quantum dots by using thin silicon quantum wells // *Nat. Commun.* 2023. V. 14. P. 1385, <https://doi.org/10.1038/s41467-023-36951-w>
43. *Chauvin N., Zinoni C., Francardi M., Gerardino A., Balet L., Alloing B., Li L.H., Fiore A.* Controlling the charge environment of single quantum dots in a photonic-crystal cavity // *Phys. Rev. B*. 2009. V. 89. P. 241306(R), <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.241306>

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ РАБОТЫ МЕМРИСТИВНОГО КРОССБАР-МАССИВА В НЕЙРОМОРФНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ МОДУЛЯХ

© 2024 г. А. П. Дудкин, Е. А. Рындин\*, Н. В. Андреева

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»  
им. В.И.Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

\*E-mail: rynenator@gmail.com

Поступила в редакцию 10.08.2024 г.

После доработки 20.09.2024 г.

Принята к публикации 20.09.2024 г.

Разработаны модель и методика моделирования мемристивных кроссбар-массивов с учетом падений напряжения на межсоединениях, шага перестройки уровней проводимости мемристивных элементов и нелинейности их вольт-амперных характеристик. Получены результаты тестирования импульсной нейронной сети в инференс-режиме в задаче распознавания изображений с применением разработанной методики моделирования с учетом характеристик экспериментально изготовленных мемристорных структур.

*Ключевые слова:* импульсные нейронные сети, мемристивный кроссбар-массив

DOI: 10.31857/S0544126924060031

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Развитие современной компьютерной техники ориентировано на повышение производительности обработки информации. Одной из основных проблем традиционных вычислительных систем на основе архитектуры фон Неймана является проблема “бутылочного горлышка”, состоящая в пространственном разделении блоков памяти для записи и хранения данных и вычислительных блоков для их обработки [1]. С целью эффективного решения данной проблемы, значительные усилия направлены на разработку альтернативных концепций архитектур, ориентированных на память, в том числе нейроморфных. К архитектурам, ориентированным на память, относятся: *in memory computing* – вычисления в оперативной памяти; *near-memory computing* – вычисления рядом с памятью.

“Вычисления в памяти” позволяют значительно повысить производительность и энергоэффективность аппаратно реализованных вычислительных архитектур, причем максимального снижения энергопотребления и повышения производительности можно достичь посредством аппаратной интеграции кроссбар-массивов мемристоров – новых элементов энергонезависимой памяти, которые, как ожидается, станут ключевыми элементами нейропроцессоров, обеспечивая максимально параллельное выполнение вычислений в памяти для

эффективного решения проблемы “бутылочного горлышка” фон Неймана. Повышение эффективности при использовании матричных вычислений на базе мемристивных кроссбар-массивов достигается за счет уменьшения количества операций, требуемых для аппаратного умножения матриц, по сравнению с тем количеством, которое требуется при использовании как графических ускорителей, так и нейросетевых (тензорных) процессоров. Более того, энергонезависимость мемристоров делает возможным реализацию асинхронного режима работы нейроморфных архитектур. Таким образом, мемристивные кроссбар-массивы обеспечивают простой способ аппаратной реализации матрично-векторных операций, являющихся основными, при аппаратном исполнении импульсных нейронных сетей (ИмНС).

Существуют различные типы кроссбар-массивов, но особое внимание уделяется двум: активным и пассивным. В активных кроссбар-массивах транзистор последовательно включен с мемристором (1T1R ячейка) [2–5], что позволяет существенно снизить токи утечки через соседние ячейки и обеспечивает аккуратное считывание и программирование резистивного состояния мемристоров в массиве. Во время расчетов все транзисторы открыты, во время программирования резистивного состояния (в процессе обучения ИмНС) открыты только транзисторы программируемых мемристоров. В

пассивных кроссбар-массивах (ПКМ) [6–7] вместо транзистора, последовательно с мемристором может использоваться селектор. В режиме чтения, на верхний электрод мемристивной ячейки подается напряжение, соответствующее напряжению чтения структуры, при этом нижний электрод заземлен. По сравнению с активными, пассивные кроссбар-массивы обладают такими преимуществами, как снижение энергопотребления, хорошая (по сравнению с 1T1R структурами) масштабируемость и облегченная 3D интеграция. Однако, при аппаратной интеграции пассивных кроссбар-массивов требуется учитывать влияние на точность вычислений в памяти следующих факторов:

- падения напряжения на интегральных соединительных линиях;
- нелинейности вольт-амперных характеристик реальных мемристорных структур;
- наличие конечного множества резистивных состояний мемристоров, ограничивающих количество возможных синаптических весов ИмНС, которые могут быть записаны в элемент кроссбар-массива.

**Таблица 1.** Данные о точности распознавания изображений без учета и с учетом особенностей аппаратной реализации ПКМ, полученные на программных моделях [8–14]

Работа	База данных	Точность распознавания в инференс режиме программной алгоритмической модели нейросети, %	Точность распознавания в инференс режиме программного макета кроссбар-массива, %	Архитектура	Особенностей кроссбар-массива, которые учтены
2017 г. [8]	MNIST	98	77	Полносвязная сеть 784x300x34	Сопротивление проводов; Разброс проводимости от цикла к циклу;
2021 г. [9]	MNIST	97.5	79.9	Полносвязная сеть, перцептрон 784x100x10	Влияние температурных факторов;
2019 г. [10]	MNIST	93	70	Вероятностная нейронная сеть (PNN) 560 sub-кроссбаров (14x10)	Дискретный диапазон перестройки состояний проводимости; Токи утечки;
2016 г. [11]	MNIST	93	83	Двухслойная сеть 50x50 с применением метода опорных векторов (SVM)	Вариативность устройств; Сопротивление проводов; Электрический шум входного сигнала;
2023 г. [12]	MNIST	93	88	Полносвязная сеть, перцептрон 784x256x10	Дискретный диапазон перестройки состояний проводимости; Вариативность параметров от цикла к циклу;
2023 г. [13]	MNIST (3 класса 14x14 пк.)	93	70	Полносвязная сеть, перцептрон 196x3	Сопротивление проводов; Влияние температурных факторов;
2021 г. [14]	custom	93	80	Кроссбар 128x128	Сопротивление проводов

Программная симуляция особенностей аппаратного исполнения кроссбар-массива в задаче распознавания изображений искусственными нейронными сетями была проведена в работах [8–14]. Данные о полученной точности распознавания с учетом особенностей аппаратной реализации кроссбар-массива представлены в табл. 1. Точность распознавания – это отношение количества корректно определенных изображений в процессе тестирования к общему количеству тестовых изображений, которые были представлены нейронной сетью в процессе тестирования.

В табл. 2 приведены результаты по точности распознавания изображений, полученные в работах [15–18] на аппаратно реализованных ПКМ в инференс режиме.

Приведенные в табл. 1, 2 результаты показывают, что эффективность работы нейронных сетей при практической реализации, может снижаться, в худшем случае, более чем на 20% в сравнении с алгоритмическим исполнением. Успешная интеграция OxRAM в нейроморфные системы требует решения задач сопряжения режимов аналоговой

**Таблица 2.** Результаты по точности распознавания изображений, полученные в работах [15–18] на аппаратно реализованных ПКМ в инференс режиме

Работа	База данных	Точность распознавания в инференс режиме программной алгоритмической модели нейросети, %	Точность распознавания в инференс режиме аппаратного модуля, %	Разница точности распознавания алгоритмической модели и аппаратного модуля, %	Архитектура
2019 г. [15]	MNIST 8x8	—	—	2	64 × 64 кроссбар-массив
2018 г. [16]	custom	95	79	16	20 × 20 кроссбар массив Мемристивные элементы Pt/Al2O3/TiO2-x/Ti/Pt
2021 г. [17]	custom	100	81	19	20 x 20 кроссбар-массив (2 штуки)
2024 г. [18]	MNIST	96	90.8	5.2	16 x 16 кроссбар-массив Импульсная нейронная сеть

перестройки проводимости мемристивных структур с цифровым управлением, определяя необходимость дискретизации уровней проводимости, а также решения проблем, обусловленных вариабельностью параметров и нелинейностью характеристик структур. Поэтому разработка моделей и эффективных средств проектирования мемристивных кроссбар-массивов, учитывающих данные особенности мемристоров, является актуальной и важной задачей.

Пассивный кроссбар-массив — это структура, состоящая из двух систем взаимно ортогональных проводящих линий первого и второго уровней металлизации с мемристивной композицией на наноразмерных оксидных пленок между ними. Элементы энергонезависимой резистивной памяти образуются в оксидных пленках на пересечениях проводящих линий первого и второго уровней (рис. 1а).

На строки кроссбара подается вектор входных напряжений  $V$ , а со столбцов считывается вектор выходных токов  $I$ , представляющий результат матрично-векторного умножения

$$I_j = \sum_{i=1}^m V_i^* G_{i,j}, \quad (1)$$

где  $G$  — матрица проводимостей (весов) мемристивных элементов (рисунок 1),  $i$  и  $j$  — номера строки и столбца соответственно.

Такое вычисление при аналоговом подходе выполняется параллельно, с временной сложностью  $O(1)$ , в отличии от программного исполнения операции векторно-матричного умножения. Обозначение  $O(1)$  описывает константную (постоянную) сложность. Временная сложность такого вычисления не зависит от размера кроссбар-массива и является постоянной величиной.

Представленный на рис. 1б принцип функционирования кроссбар-массива использует допущения о нулевом сопротивлении проводников, соединяющих мемристивные элементы, и о линейности вольт-амперных характеристик мемристоров. В этом идеализированном случае приложенные к строкам кроссбар-массива напряжения полностью падают на соответствующих мемристивных элементах, а каждому резистивному состоянию мемристивной структуры соответствует определенное фиксированное значение сопротивления. Выходные токи мемристивного массива, в соответствии с законами Ома и Кирхгоффа, будут определять результат векторно-матричного умножения в соответствии с выражением (1).

В реальных кроссбар-массивах соединительные линии имеют определенное сопротивление, и часть приложенных напряжений будет падать на отрезках соединений. Кроме этого, в отличие от программного исполнения, допускающего условно непрерывный диапазон изменения сопротивлений мемристоров, переключать состояния проводимости реальных структур можно только с определенным шагом, то есть диапазон резистивных состояний будет дискретным. При этом вольт-амперные характеристики (ВАХ) мемристивных элементов нелинейны, в результате чего сопротивление мемристора, соответствующее определенному резистивному состоянию, будет зависеть от приложенного к структуре напряжения. Все перечисленные факторы будут влиять на результат векторно-матричного умножения, особенно при увеличении размерности кроссбар-массива, и должны учитываться в процессе проектирования.

Целью данной работы является разработка методики моделирования мемристивных кроссбар-массивов с учетом сопротивлений соединительных

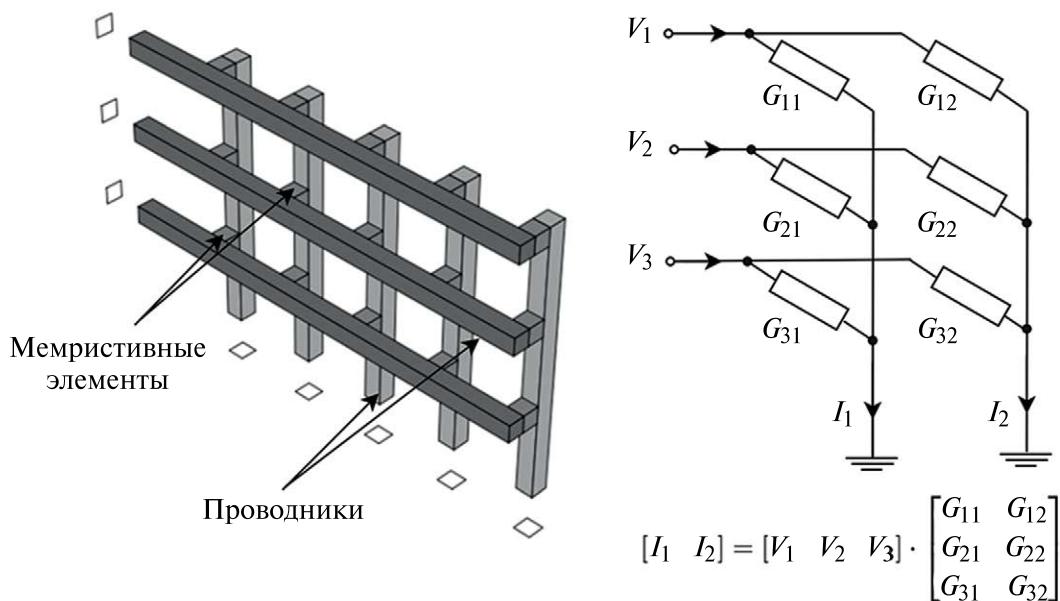


Рис. 1. Мемристивный кроссбар массив: а – структура; б – реализация матрично-векторного умножения.

линий, нелинейности ВАХ и дискретности диапазона резистивных состояний мемристивных элементов.

## 2. МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ МЕМРИСТИВНЫХ КРОССБАР-МАССИВОВ

Для расчета выходных токов кроссбар-массива с учетом сопротивлений соединительных линий, нелинейности ВАХ и дискретности диапазона резистивных состояний мемристивных элементов, при выполнении данного исследования разработана методика моделирования, выраженная в виде итерационного алгоритма, позволяющего находить решение рассматриваемой комплексной задачи методом последовательных приближений. Блок-схема алгоритма представлена на рис. 2.

В качестве входных данных для выполнения алгоритма (блок 1 на рис. 2) используются:

- матрицы весов программно предобученной нейронной сети;
- минимальное  $R_{MIN}$  и максимальное  $R_{MAX}$  значения сопротивлений мемристивных элементов, измеренные экспериментально;
- сопротивления элементов межсоединений;
- ВАХ мемристоров, соответствующие множеству  $\Omega$  дискретных резистивных состояний мемристоров;

• целевое значение невязки (параметр  $\sigma$ ) – критерий завершения итерационных процедур.

В блоке 2 выполняется перевод матрицы весов программно предобученной нейронной сети с диапазоном значений весов от 0 до 1 (где 0 и 1 соответствуют экспериментально измеренным резистивным состояниям с минимальной и максимальной проводимостью, соответственно) в сопротивления мемристивных элементов кроссбар-массива с учетом заданного диапазона возможных сопротивлений  $[R_{MIN}, R_{MAX}]$  в соответствии со следующим алгоритмом:

1) перевод весов  $w_{ij}$  матрицы, полученной на этапе обучения нейронной сети, в соответствующие сопротивления  $R_{ij}$  мемристивных элементов с использованием выражения:

$$R_{ij} = R_{MAX} - (R_{MAX} - R_{MIN})w_{ij}, \quad (2)$$

2) корректировка сопротивлений мемристивных элементов посредством приравнивания каждого сопротивления  $R_{ij}$ , полученного из выражения (2), к ближайшему из дискретного множества экспериментальных значений  $\Omega$ .

В блоке 3 на каждой итерации выполняется расчет падений напряжения и токов, протекающих через мемристивные и соединительные элементы кроссбар-массива, в соответствии со схемой, приведенной на рис. 3.

В соответствии с рис. 3, токи, протекающие через строки  $I_{WLij}$ , столбцы  $I_{BLij}$  и мемристивные

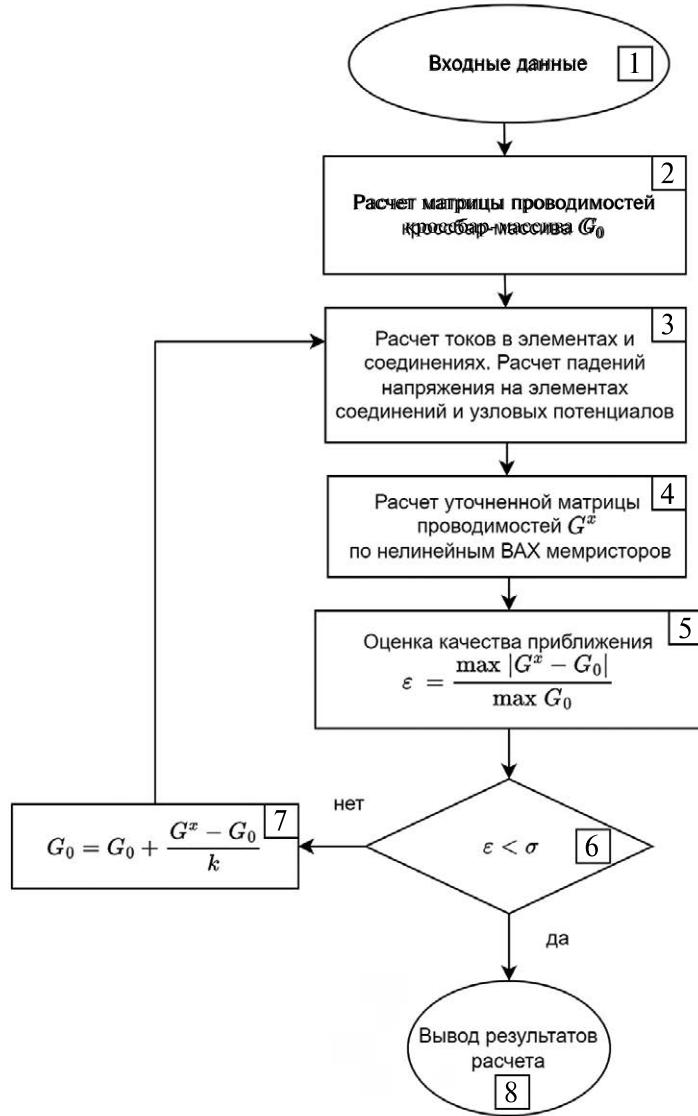


Рис. 2. Блок-схема итерационного алгоритма моделирования мемристивных кроссбар-массивов с учетом сопротивлений соединительных линий, нелинейности ВАХ и дискретности диапазона резистивных состояний мемристивных элементов.

элементы  $I_{Di,j}$ , можно представить в виде системы уравнений:

$$\begin{aligned}
 I_{WL,i,j} - I_{WL,i,j+1} - I_{D,i,j} &= 0, & \text{для } 1 \leq i \leq m; 1 \leq j < n, \\
 I_{WL,i,n} - I_{D,i,n} &= 0, & \text{для } 1 \leq i \leq m, \\
 I_{D1,j} - I_{BL1,j} &= 0, & \text{для } 1 \leq j \leq n, \\
 I_{D,i,j} + I_{BL,i-1,j} - I_{BL,i,j} &= 0, & \text{для } 1 < i \leq m; 1 \leq j \leq n.
 \end{aligned} \tag{3}$$

С учетом закона Ома, токи в уравнениях (3) можно выразить через напряжения следующим образом:

$$I_{WL,i,1} = G_{WL}(V_i - V_{WL,i,1}), \quad \text{для } 1 \leq i \leq m,$$

$$I_{WL,i,j} = G_{WL}(V_{WL,i,j-1} - V_{WL,i,j}), \quad \text{для } 1 \leq i \leq m; 1 < j \leq n,$$

$$I_{BL,i,j} = G_{BL}(V_{BL,i,j} - V_{BL,i+1,j}), \quad \text{для } 1 \leq i < m; 1 \leq j \leq n, \tag{4}$$

$$I_{BL,m,j} = G_{BL}(V_{BL,m,j}) \quad \text{для } 1 \leq j \leq n,$$

$$I_{D,i,j} = G_{ij}(V_{WL,i,j} - V_{BL,i,j}) \quad \text{для } 1 \leq i \leq m; 1 \leq j \leq n.$$

Результирующая система уравнений для расчета токов и напряжений в мемристивном кроссбар-массиве с учетом сопротивлений межсоединений будет иметь вид:

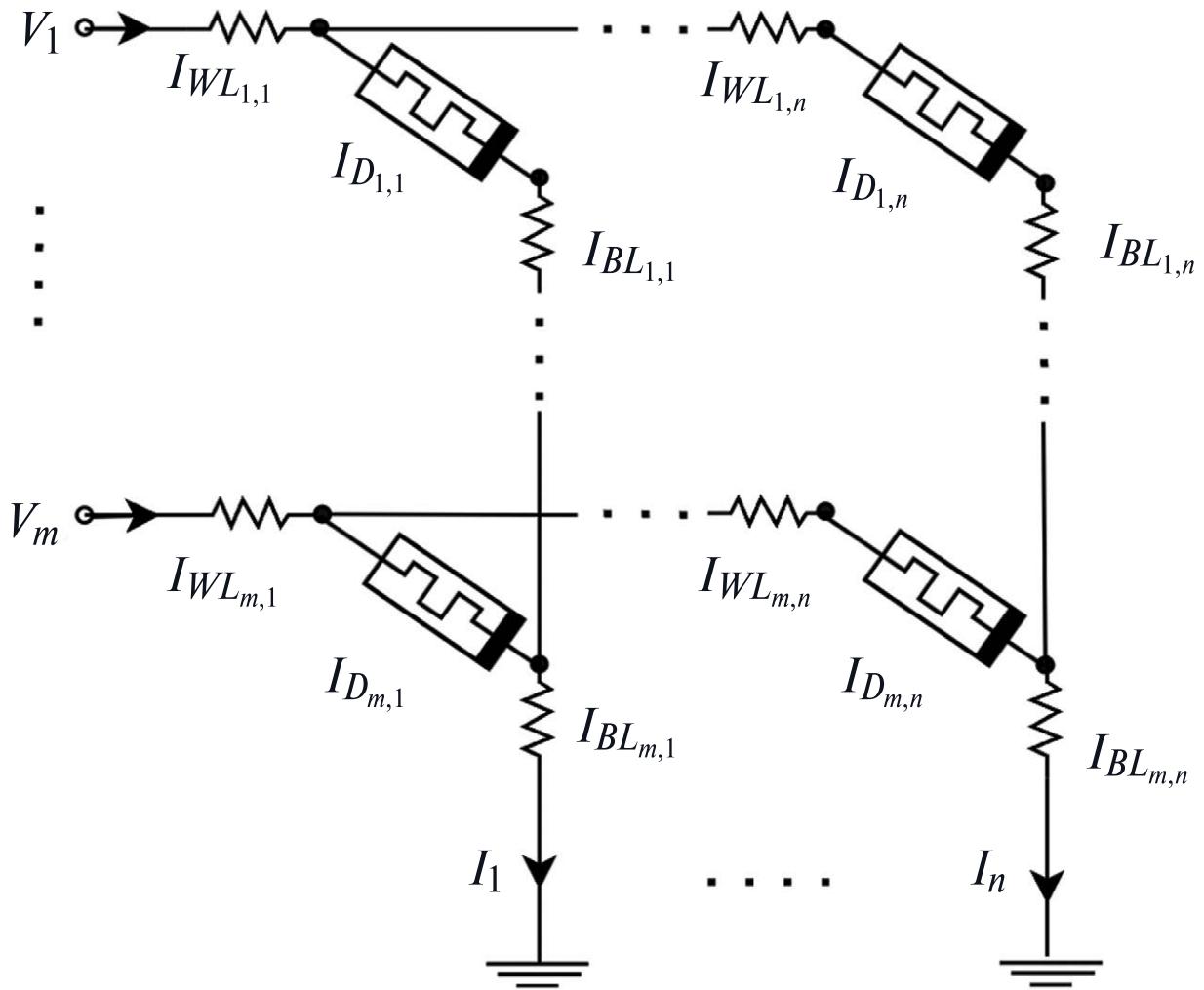


Рис. 3. Схема мемристивного кросбар-массива.

$$\begin{aligned}
 & (2G_{WL} + G_{i,1}) * V_{WL,i,1} - G_{WL} * V_{WL,i,2} - G_{i,1} * V_{WL,i,1} = G_{WL} * V_i \text{ для } 1 \leq i \leq m, \\
 & (2G_{WL} + G_{i,j}) * V_{WL,i,j} - G_{WL} * V_{WL,i,j-1} - G_{WL} * V_{WL,i,j+1} - G_{ij} * V_{BLi,j} = 0 \\
 & \quad \text{для } 1 \leq i \leq m; 1 < j < n, \\
 & (G_{WL} + G_{i,n}) * V_{WL,i,n} - G_{WL} * V_{WL,i,n-1} - G_{i,n} * V_{BLi,n} = 0 \text{ для } 1 \leq i \leq m, \\
 & (G_{BL} + G_{1,j}) * V_{BL1,j} - G_{1,j} * V_{WL1,j} - G_{BL} * V_{BL2,j} = 0 \text{ для } 1 \leq j \leq n, \\
 & (2G_{BL} + G_{i,j}) * V_{BLi,j} - G_{i,j} * V_{WL,i,j} - G_{BL} * V_{BLi-1,j} - G_{BL} * V_{BLi+1,j} = 0 \\
 & \quad \text{для } 1 \leq i \leq m; 1 < j < n, \\
 & (2G_{BL} + G_{m,j}) * V_{BLm,j} - G_{m,j} * V_{WLm,j} - G_{BL} * V_{BLm-1,j} = 0 \text{ для } 1 \leq j \leq n,
 \end{aligned} \tag{5}$$

где  $G_{i,j}$  – проводимости мемристивных структур с индексами  $i, j$ ;  $G_{WL}$ ,  $G_{BL}$  – проводимости соединительных элементов строк и столбцов соответственно;  $V_{WL}$  и  $V_{BL}$  – падения напряжения на элементах

соединительных линий;  $n$  и  $m$  – количество строк и столбцов в кросбар-массиве.

Система уравнений (5) может быть представлена в матричном виде, как показано на рис. 4.

$$\begin{pmatrix} 2G_{WL} + G_{1,1} & -G_{WL} & \cdots & -G_{1,1} & 0 & \cdots & 0 \\ -G_{WL} & 2G_{WL} + G_{1,2} & \cdots & 0 & -G_{1,2} & \cdots & 0 \\ 0 & -G_{WL} & \cdots & 0 & -G_{1,2} & \cdots & 0 \\ \vdots & & & & & & \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & & & & & & \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & \cdots & -G_{m,n} \\ -G_{1,1} & 0 & \cdots & G_{BL} + G_{1,1} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & -G_{1,2} & \cdots & 0 & G_{BL} + G_{1,2} & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & & & & & & \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & \cdots & 2G_{BL} + G_{m,n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} [V_{WL}]_{1,1} \\ [V_{WL}]_{1,2} \\ \vdots \\ [V_{BL}]_{1,1} \\ [V_{BL}]_{1,2} \\ \vdots \\ [V_{BL}]_{m,n} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} G_{WL}V_1 \\ \vdots \\ G_{WL}V_m \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}$$

Рис. 4. Система уравнений (5) в матричном виде.

Для решения системы уравнений (5) была разработана программа на языке Python3 с использованием математического пакета SciPy.

В блоке 4 выполняется расчет уточненной матрицы проводимостей мемристивного кроссбар-массива с учетом нелинейности экспериментальных ВАХ мемристорных структур, соответствующих дискретным резистивным состояниям. Экспериментальные ВАХ, необходимые для расчета, хранятся в памяти в виде таблиц значений. Падения напряжения, рассчитанные при выполнении блока 3, используются для извлечения из табличных данных значений токов, соответствующих нелинейным ВАХ, после чего уточненные значения проводимости находятся как отношения токов, протекающих через мемристивные элементы, к падениям напряжения на них.

Для оценки качества текущего приближения, в блоке 5 выполняется расчет невязки  $\varepsilon$  в соответствии с выражением:

$$\varepsilon = \frac{\max|G^x - G_0|}{\max(G_0)}, \quad (6)$$

где  $G_0$  – матрица проводимостей мемристивных элементов, полученная на предыдущей итерации;  $G^x$  – уточненная матрица проводимостей мемристивных элементов, полученная на текущей итерации.

Критерием завершения итерационных процедур является выполнение условия

$$\varepsilon < \sigma, \quad (7)$$

проверка которого выполняется в блоке 6.

Если условие (7) на текущей итерации не выполняется, то в блоке 7 происходит обновление значений матрицы проводимостей  $G_0$  предыдущего приближения в соответствии с выражением:

$$G_0 = G_0 + \frac{G^x - G_0}{k}, \quad (8)$$

где  $k$  – параметр, определяющий шаги приращения значений проводимости и используемый для достижения сходимости итерационных процедур.

При выполнении условия (7) осуществляется переход к блоку 8 и вывод значений выходных токов кроссбар-массива.

Предложенные математические модели и методика моделирования мемристивного кроссбар-массива с учетом сопротивлений соединительных линий, нелинейности ВАХ и дискретности диапазона резистивных состояний мемристивных элементов, были реализованы в виде пакета прикладных программ с помощью языка программирования Python3 и фреймворков PyTorch и NumPy.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Для апробации предложенной методики моделирования мемристивных кроссбар-массивов с учетом сопротивлений соединительных линий, нелинейности ВАХ и дискретности диапазона резистивных состояний мемристивных элементов, были использованы экспериментальные ВАХ мемристивных структур на основе наноразмерной пленки TiO<sub>x</sub>, приведенные на рис. 5.

В процессе моделирования были рассмотрены высококоомные участки ВАХ экспериментальной структуры, приведенные на рис. 6.

Диапазон напряжений 0–0.7 В соответствует допустимым напряжениям чтения, при которых мемристор не изменяет свое резистивное состояние. ВАХ, показанная на рис. 6 пунктирной линией, получена усреднением экспериментально полученных данных по 20 циклам переключения мемристора.

Как правило, используемое на практике напряжение чтения не превышает 0.2 В. Для такого напряжения чтения среднее значение тока, полученное из экспериментальных данных, составило  $1.65 \cdot 10^{-5}$  А при среднеквадратичном отклонении  $\sigma = 1.95 \cdot 10^{-6}$  А. Для интеграции в программный симулятор, данные рассматриваемого участка экспериментальных ВАХ аппроксимирова-

лись полиномом третьей степени вида  $I(V) = aV^3 + bV + c$ . Коэффициенты полинома, рассчитанные с помощью метода наименьших квадратов, имели значения:  $a = 2.67 \cdot 10^{-4}$  А/В<sup>3</sup>;  $b = 6.24 \cdot 10^{-5}$  А/В;  $c = (1.07 \cdot 10^{-6} + i \cdot 2\sigma)$  А,  $i = 0, \dots, N_R$ , где  $N_R$  – число дискретных резистивных состояний мемристивной структуры. Шаг коэффициента с полиномом, определяющий шаг по току между резистивными состояниями, равен  $2\sigma$ . Такой шаг обусловлен тем, что, исходя из экспериментальных данных, при меньшем шаге однозначное определение текущего резистивного состояния элемента будет не всегда возможно.

Вольт-амперные характеристики, каждая из которых соответствует одному из резистивных состояний мемристивного элемента, полученные с использованием приведенной аппроксимации экспериментальных ВАХ, представлены на рис. 7.

С целью симуляции работы кроссбар-массива была разработана программная модель импульсной нейронной сети (ИмНС) для задачи распознавания изображений рукописных цифр.

Предобученная ИмНС представляла собой полносвязную нейронную сеть из 196 входных и 50 выходных нейронов. Использовалась модель нейронов с адаптивным порогом срабатывания и правилом обучения STDP (правило синаптической пластиичности) для синаптических связей (весов) между слоями нейронов. Обучение проводилось с использованием открытой базы данных изображений рукописных цифр MNIST [19]. Полученная матрица весов после программного обучения представлена на рис. 8. Каждый квадрат размером  $14 \times 14$  элементов на рис. 8 соответствует синаптическим мемристивным элементам одного из пятидесяти выходных нейронов.

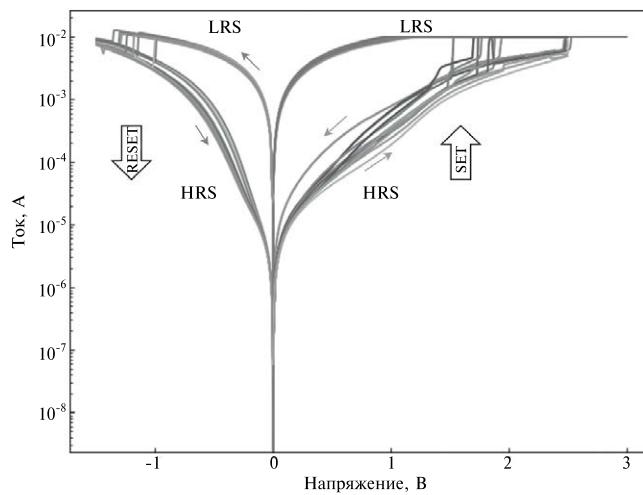


Рис. 5. Экспериментальные ВАХ мемристора на основе наноразмерной пленки TiOx для 20 циклов переключения. HRS и LRS – высокоомное и низкоомное состояния мемристора, соответственно.

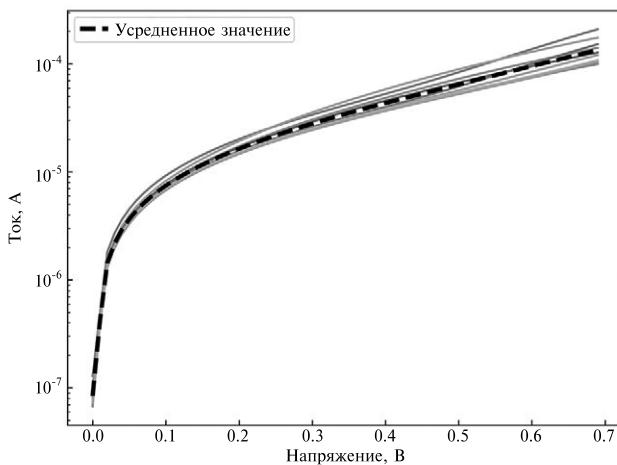


Рис. 6. Высокоомные участки экспериментальных ВАХ мемристора на основе пленки TiOx.

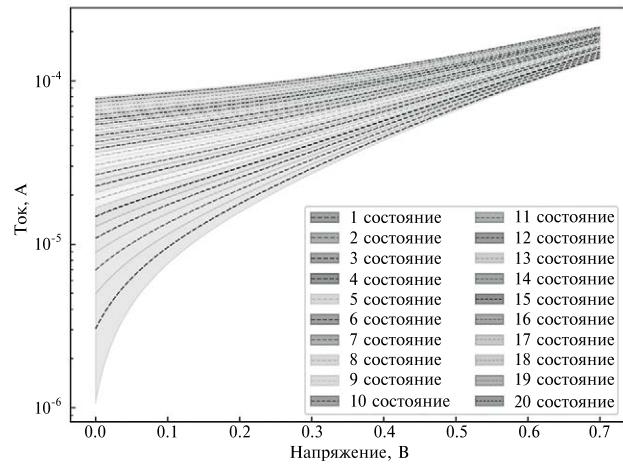


Рис. 7. Семейство ВАХ для различных резистивных состояний, построенное по аппроксимации экспериментальных данных с шагом по току  $2\sigma$ .

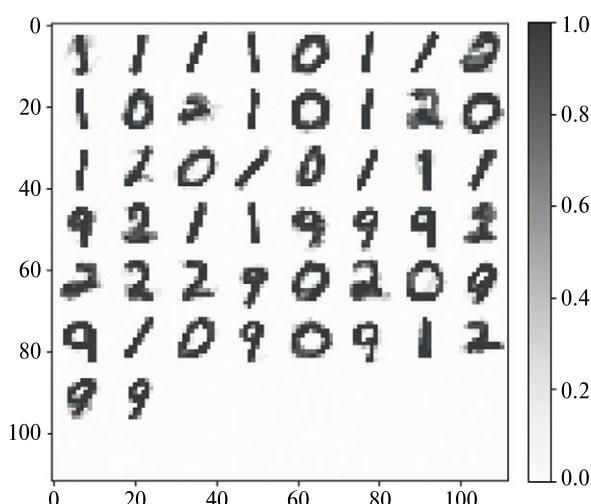


Рис. 8. Матрица весов программно предобученной импульсной нейронной сети.

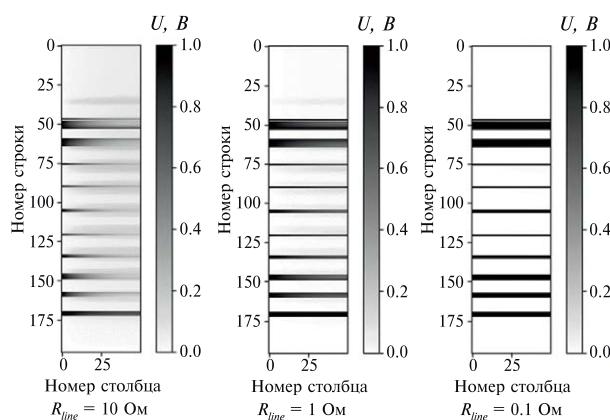


Рис. 9. Падения напряжения на элементах мемристивного кроссбар-массива при различных сопротивлениях  $R_{line}$  элементов межсоединений.

Полученные весовые коэффициенты элементов кроссбар-массива имели значения в диапазоне от 0 до 1, что в рассматриваемом эксперименте соответствовало диапазону сопротивлений мемристивных элементов 0.1–12 кОм (значению 0 весового коэффициента соответствовало сопротивление 12 кОм, а значению 1 весового коэффициента – сопротивление 0.1 кОм). Данная матрица весов была записана в модель кроссбар-массива в соответствии с описанным выше алгоритмом переноса весов.

Импульсная нейронная сеть тестировалась в инференс-режиме при фиксированной амплитуде импульсов входных напряжений, равной напряжению чтения резистивных состояний мемристоров. Тестирование проводилось на одинаковом количестве тестовых изображений (1000 штук), которые

включали в себя 4 класса (4 цифровых символа). Использовалась модель кроссбар-массива с сопротивлением элементов межсоединений 1 Ом при амплитуде входных сигналов 0.5 В.

Результаты компьютерного моделирования, представленные на рис. 9, показывают, что даже при относительно небольшом размере кроссбар-массива (196×50), сопротивление межсоединений существенно влияет на падение напряжения на мемристивных элементах. На рис. 9 показаны распределения напряжений в кроссбар-массиве при сопротивлениях элементов соединений 10 Ом, 1 Ом, и 0.1 Ом. Максимальные отклонения падений напряжения от идеализированного случая с нулевым сопротивлением элементов межсоединений составило ≈90%, ≈60% и ≈2% соответственно. При увеличении размера кроссбар-массива максимальные отклонения падений напряжения будут пропорционально расти.

Очевидно, что падение напряжения на элементах соединительных линий можно уменьшить увеличением отношения сопротивлений резистивных элементов и элементов межсоединений  $R_D/R_{line}$ . Например, как показано на рис. 10, при сопротивлении элементов соединений 10 Ом, увеличение минимального сопротивления мемристивных элементов  $R_D$  от 1 кОм до 10 кОм увеличивает соотношение  $R_D/R_{line}$  и тем самым уменьшает падение напряжения на межсоединениях.

Визуализация работы итерационного алгоритма (рис. 2) в виде последовательных приближений показана на рис. 11. Высокая скорость сходимости алгоритма (малое число итераций) определяется тем, что, с учетом разброса сопротивлений мемристоров от цикла к циклу, достаточно обеспечить степень приближения результата, соответствующую разбросу ВАХ мемристорных структур в пределах  $2\sigma$ .

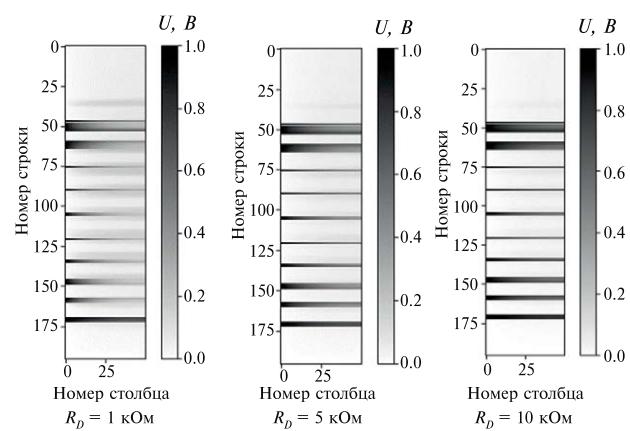


Рис. 10. Падения напряжения в кроссбар-массиве при сопротивлении элементов соединений  $R_{line} = 10$  Ом и различных минимальных значениях сопротивлений мемристивных элементов  $R_D$ .

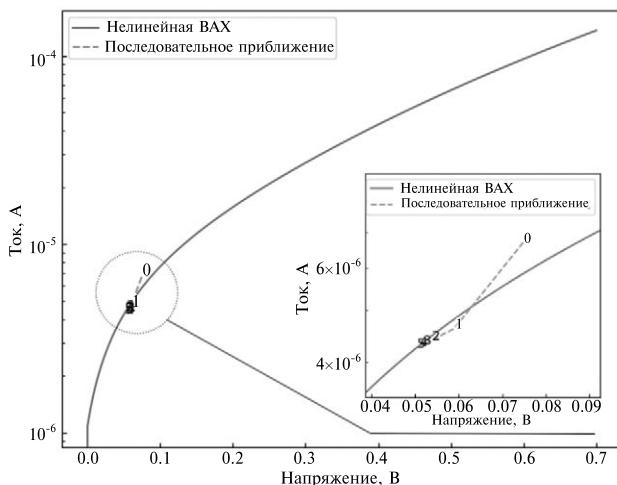


Рис. 11. Пример работы итерационного алгоритма.

Предложенная методика моделирования мемристивных кроссбар-массивов с учетом сопротивлений соединительных линий, нелинейности ВАХ и дискретности диапазона резистивных состояний мемристивных элементов позволяет получать более реалистичную картину распределения токов и напряжений. На рис. 12 представлены токи, протекающие через мемристивные элементы в процессе функционирования мемристивного кроссбар-массива, для идеализированного случая с нулевым сопротивлением соединительных линий и с сопротивлением элементов соединений 1 Ом. Видно, что учет сопротивления соединений приводит к количественным и качественным изменениям результатов, проявляющимся в снижении уровней токов до 50%, а также в появлении отрицательных

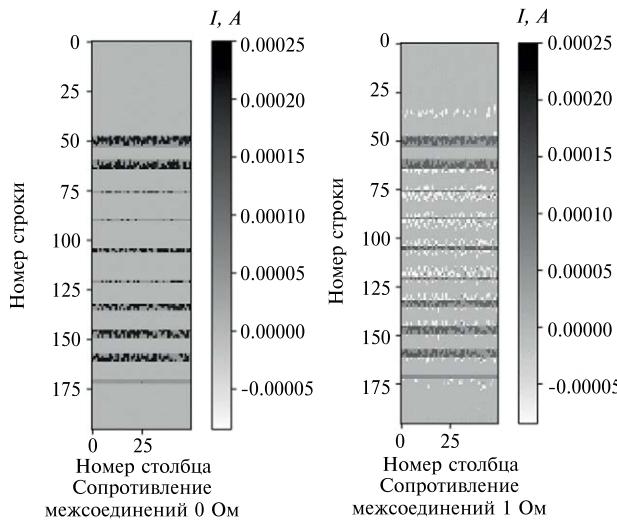


Рис. 12. Сравнение токов, протекающих через элементы мемристивного кроссбар-массива, при нулевом сопротивлении соединительных линий (слева) и сопротивлении элементов соединений 1 Ом (справа).

токов, то есть в смене направлений токов, протекающих через отдельные мемристивные структуры, на противоположные.

Применение предложенного алгоритма для моделирования инференс-режима импульсной нейронной сети с учетом сопротивлений соединительных линий кроссбар-массива, нелинейности ВАХ мемристоров и дискретности резистивных состояний, обеспечило точность распознавания рукописных цифр в среднем 72%. При этом в идеализированном случае, без учета перечисленных факторов, точность распознавания достигла 83%. Таким образом, при учете влияния характеристик кроссбар-массивов и особенностей ВАХ мемристивных элементов эффективность распознавания изображений импульсной нейронной сетью снижается на 9–11% относительно результатов, полученных в идеализированном варианте.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложена модель мемристивного кроссбар-массива, позволяющая учитывать влияние особенностей его аппаратной реализации на результаты вычислений в памяти. С использованием экспериментальных ВАХ мемристивных элементов разработана методика учета падения напряжения на элементах соединений, дискретного шага перестройки уровней проводимости мемристивных элементов и нелинейности их вольт-амперных характеристик на работу кроссбар-массива.

Разработанная методика использована для оценки влияния особенностей аппаратной реализации кроссбар-массива на точность распознавания изображений рукописных цифр моделью полностью связной импульсной нейронной сети.

Полученные результаты тестирования импульсной нейронной сети в инференс-режиме демонстрируют снижение точности распознавания изображений на 9–11% в сравнении с результатами, полученными без учета падений напряжения на элементах соединений, дискретности состояний мемристоров и нелинейности их вольт-амперных характеристик, что свидетельствует о необходимости учета данных факторов и практической важности предложенной методики моделирования мемристивных кроссбар-массивов при проектировании нейроморфных модулей.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации – государственное задание в области научной деятельности FSEE-2020-0013.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mutlu O., Ghose S., Gómez-Luna J., and Ausavarungnirun R.* Processing data where it makes sense: Enabling in-memory computation // Proc. MICPRO, 2019. P. 28–41.  
DOI: 10.1016/j.micpro.2019.01.009.
2. *Li C., Hu M., Li Y. et al.* Analogue signal and image processing with large memristor crossbars // Nature Electronics, 2018. V. 1. P. 52–59.  
DOI: 10.1038/s41928-017-0002-z.
3. *Li C., Belkin D., Li Y. et al.* Efficient and self-adaptive in-situ learning in multilayer memristor neural networks // Nature Communication, 2018. V. 9. № 1. P. 2385-12385-8.  
DOI: 10.1038/s41467-018-04484-2.
4. *Li C., Wang Z., Rao M. et al.* Long short-term memory networks in memristor crossbar arrays // Nature Machine Intelligence, 2019. V. 1. № 1. P. 49–57.  
DOI: 10.1038/s42256-018-0001-4.
5. *Hu M., Graves C. E., Li C. et al.* Memristor-based analog computation and neural network classification with a dot product engine // Advanced Materials, 2018. V. 30. № 9. P. 1705914-1–1705914-5.  
DOI: 10.1002/adma.201705914.
6. *Sheridan P., Cai F., Du C. et al.* Sparse coding with memristor networks // Nature Nanotechnology, 2017. V. 12. № 8. P. 784–789.  
DOI: 10.1038/nnano.2017.83.
7. *Du C., Cai F., Zidan M.A. et al.* Reservoir computing using dynamic memristors for temporal information processing // Nature Communications, 2017. V. 8. 2204.  
<https://doi.org/10.1038/s41467-017-02337-y>.
8. *Marinella M.J., Agarwal S., Hsia A., Richter I., Jacobs-Gedrim R., Niroula J., Plimpton S.J., Ipek E., James C.D.* Multiscale Co-Design Analysis of Energy, Latency, Area, and Accuracy of a ReRAM Analog Neural Training Accelerator // IEEE Journal on Emerging and Selected Topics in Circuits and Systems, 2017. PP. 1–14.  
10.1109/JETCAS.2018.2796379.
9. *Xu H., Sun Y., Zhu Y., Wang X., Qin G.* Statistical Temperature Coefficient Distribution in Analog RRAM Array: Impact on Neuromorphic System and Mitigation Method // [https://arxiv.org/pdf/2105.05534](https://arxiv.org/pdf/2105.05534.pdf), 2021.
10. *Akhmetov Y., James A.P.* Probabilistic Neural Network with Memristive Crossbar Circuits // IEEE International Symposium on Circuits and Systems (ISCAS), Sapporo, Japan, 2019. P. 1–5.  
DOI: 10.1109/ISCAS.2019.8702153.
11. *Gu P., Li B., Tang T. et al.* Technological exploration of RRAM crossbar array for matrix-vector multiplication // The 20th Asia and South Pacific Design Automation Conference, Chiba, Japan, 2015. P. 106–111.  
DOI: 10.1109/ASPDAC.2015.7058989.
12. *Xu Q., Wang J., Yuan B. et al.* Reliability-Driven Memristive Crossbar Design in Neuromorphic Computing Systems // IEEE Transactions on Automation Science and Engineering, 2023. V. 20. № 1. P. 74–87.  
DOI: 10.1109/TASE.2021.3125065.
13. *Thomas S. A., Vohra S. K., Kumar R., Sharma R., Das D. M.* Analysis of Parasitics on CMOS based Memristor Crossbar Array for Neuromorphic Systems // IEEE International Midwest Symposium on Circuits and Systems (MWSCAS), Lansing, MI, USA, 2021. P. 309–312.  
DOI: 10.1109/MWSCAS47672.2021.9531867.
14. *Zhang L., Borggreve D., Vanselow F., Brederlow R.* Impact of Parasitic Wire Resistance on Accuracy and Size of Resistive Crossbars // IEEE International Symposium on Circuits and Systems (ISCAS), Daegu, Korea, 2021. P. 1–5.  
DOI: 10.1109/ISCAS51556.2021.9401279.
15. *Kim H., Mahmoodi M.R., Nili H.* 4K-memristor analog-grade passive crossbar circuit // Nature Communications, 2021. V. 12. 5198.  
<https://doi.org/10.1038/s41467-021-25455-0>
16. *Bayat F.M., Prezioso M., Chakrabarti B. et al.* Implementation of multilayer perceptron network with highly uniform passive memristive crossbar circuits // Nature Communications, 2018. V. 9. 2331.  
<https://doi.org/10.1038/s41467-018-04482-4>
17. *Li Y., Ang K.-W.* Hardware Implementation of Neuromorphic Computing Using Large-Scale Memristor Crossbar Arrays // Advanced Intelligent Systems, 2020. V. 3. № 1. P. 2000137.
18. *Kim S., Hong K., Kim H., Kim M.-H., Choi W.* Over-shoot-Suppressed Memristor Array with AlN Oxygen Barrier for Low-Power Operation in the Intelligent Neuromorphic Systems // Advanced Intelligent Systems, 2024. V. 2300797. P. 1–13.  
10.1002/aisy.202300797.
19. *Deng L.* The MNIST database of handwritten digit images for machine learning research // IEEE Signal Processing Magazine, 2012. V. 29. № 6. P. 141–142.

# Simulation of Memristive Crossbar Array Electrical Behavior in Neuromorphic Electronic Blocks

A. P. Dudkin, E. A. Ryndin\*, N. V. Andreeva

Saint Petersburg Electrotechnical University ETU "LETI", St. Petersburg, Russia

\*e-mail: rynenator@gmail.com

A model and methodology for simulation of memristive crossbar arrays have been developed taking into account voltage drops on interconnections, the step of tuning the conductivity levels of memristive elements and the nonlinearity of their IV characteristics. The results of testing a spiking neural network in the inference mode in the problem of image recognition using the developed methodology of simulation taking into account the characteristics of experimentally manufactured memristor structures have been obtained.

**Keywords:** spiking neural networks, memristor crossbar array

## REFERENCES

1. *Mutlu O., Ghose S., Gómez-Luna J., and Ausavarungnirun R.* Processing data where it makes sense: Enabling in-memory computation // Proc. MICPRO, 2019. P. 28–41, <https://doi.org/10.1016/j.micpro.2019.01.009>.
2. *Li C., Hu M., Li Y. et al.* Analogue signal and image processing with large memristor crossbars // Nature Electronics. 2018. V. 1. P. 52–59, <https://doi.org/10.1038/s41928-017-0002-z>.
3. *Li C., Belkin D., Li Y. et al.* Efficient and self-adaptive in-situ learning in multilayer memristor neural networks // Nature Communication. 2018. V. 9. № 1. P. 2385–12385–8, <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04484-2>.
4. *Li C., Wang Z., Rao M. et al.* Long short-term memory networks in memristor crossbar arrays // Nature Machine Intelligence. 2019. V. 1. № 1. P. 49–57, <https://doi.org/10.1038/s42256-018-0001-4>.
5. *Hu M., Graves C.E., Li C. et al.* Memristor-based analog computation and neural network classification with a dot product engine // Advanced Materials. 2018. V. 30. № 9. P. 1705914–1–1705914–5, <https://doi.org/10.1002/adma.201705914>.
6. *Sheridan P., Cai F., Du C. et al.* Sparse coding with memristor networks // Nature Nanotechnology. 2017. V. 12. № 8. P. 784–789, <https://doi.org/10.1038/nnano.2017.83>.
7. *Du C., Cai F., Zidan M.A. et al.* Reservoir computing using dynamic memristors for temporal information processing // Nature Communications. 2017. V. 8. 2204, <https://doi.org/10.1038/s41467-017-02337-y>.
8. *Marinella M.J., Agarwal S., Hsia A., Richter I., Jacobs-Gedrim R., Niroula J., Plimpton S.J., Ipek E., James C.D.* Multiscale Co-Design Analysis of Energy, Latency, Area, and Accuracy of a ReRAM Analog Neural
9. *Xu H., Sun Y., Zhu Y., Wang X., Qin G.* Statistical Temperature Coefficient Distribution in Analog RRAM Array: Impact on Neuromorphic System and Mitigation Method. 2021, <https://arxiv.org/pdf/2105.05534.pdf>.
10. *Akhmetov Y., James A.P.* Probabilistic Neural Network with Memristive Crossbar Circuits // IEEE International Symposium on Circuits and Systems (ISCAS). Sapporo, Japan. 2019. P. 1–5, <https://doi.org/10.1109/ISCAS.2019.8702153>.
11. *Gu P., Li B., Tang T. et al.* Technological exploration of RRAM crossbar array for matrix-vector multiplication // The 20th Asia and South Pacific Design Automation Conference. Chiba, Japan. 2015. P. 106–111, <https://doi.org/10.1109/ASPDAC.2015.7058989>.
12. *Xu Q., Wang J., Yuan B. et al.* Reliability-Driven Memristive Crossbar Design in Neuromorphic Computing Systems // IEEE Transactions on Automation Science and Engineering. 2023. V. 20. № 1. P. 74–87, <https://doi.org/10.1109/TASE.2021.3125065>.
13. *Thomas S.A., Vohra S.K., Kumar R., Sharma R., Das D.M.* Analysis of Parasitics on CMOS based Memristor Crossbar Array for Neuromorphic Systems // IEEE International Midwest Symposium on Circuits and Systems (MWSCAS). Lansing, MI. USA. 2021. P. 309–312, <https://doi.org/10.1109/MWSCAS47672.2021.9531867>.
14. *Zhang L., Borggreve D., Vanselow F., Brederlow R.* Impact of Parasitic Wire Resistance on Accuracy and Size of Resistive Crossbars // IEEE International Symposium on Circuits and Systems (ISCAS). Daegu, Korea. 2021. P. 1–5, <https://doi.org/10.1109/ISCAS51556.2021.9401279>.

15. *Kim H., Mahmoodi M.R., Nili H.* 4K-memristor analog-grade passive crossbar circuit // *Nature Communications*. 2021. V. 12. 5198, <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25455-0>
16. *Bayat F.M., Prezioso M., Chakrabarti B. et al.* Implementation of multilayer perceptron network with highly uniform passive memristive crossbar circuits // *Nature Communications*. 2018. V. 9. 2331, <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04482-4>
17. *Li Y., Ang K.-W.* Hardware Implementation of Neuromorphic Computing Using Large-Scale Memristor Crossbar Arrays // *Advanced Intelligent Systems*. 2020. V. 3. № 1. P. 2000137.
18. *Kim S., Hong K., Kim H., Kim M.-H., Choi W.* Over-shoot-Suppressed Memristor Array with AlN Oxygen Barrier for Low-Power Operation in the Intelligent Neuromorphic Systems // *Advanced Intelligent Systems*. 2024. V. 2300797. P. 1—13, <https://doi.org/10.1002/aisy.202300797>.
19. *Deng L.* The MNIST database of handwritten digit images for machine learning research // *IEEE Signal Processing Magazine*. 2012. V. 29. № 6. P. 141—142.

## КРАТКИЙ ОБЗОР ТИПОЛОГИИ НЕЙРОНОВ И АНАЛИЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕМРИСТОРНЫХ КРОССБАРОВ

© 2024 г. А. А. Токарев<sup>1,\*</sup>, И. А. Хорин<sup>2,\*\*</sup>

<sup>1</sup>Российский технологический университет (РТУ МИРЭА), Москва, Россия

<sup>2</sup>Физико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН, Москва, Россия

\*E-mail: santokar5@gmail.com

\*\*E-mail: khorin@ftian.ru

Поступила в редакцию 24.06.2024 г.

После доработки 20.09.2024 г.

Принята к публикации 20.09.2024 г.

Нейроморфные технологии, использующие искусственные нейроны и синапсы, могут предложить более эффективное решение для исполнения алгоритмов искусственного интеллекта, чем традиционные вычислительные системы. Недавно были разработаны искусственные нейроны, использующие мемристоры, однако они имеют ограниченную биологическую динамику и не могут взаимодействовать напрямую с искусственными синапсами в интегрированной системе. Целью работы является обзор уровней сложности и функций нейронов и синапсов, а также анализ схемотехнического воплощения отдельных типов нейронов и нейронных сетей.

**Ключевые слова:** мемристор, архитектура нейронных сетей, мемристивный кроссбар, искусственный нейрон, искусственный синапс

DOI: 10.31857/S0544126924060044

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Выдающиеся возможности нейронных сетей были недавно продемонстрированы производительностью AlphaGo и его вариаций [1], показавших, что ИИ, реализованный на стандартных вычислительных платформах, способен обучаться самостоятельно и превышать человеческие навыки в определенных ограниченных классах задач.

Импульсные нейронные сети (ИНС) – сети третьего поколения принципиально отличаются от предшественников в способе передачи информации, при котором импульсные сигналы заменяют реальные значения [2]. В ИНС импульсные сигналы также как в традиционных нейронных сетях необходимо умножать на синаптические веса и суммировать перед передачей нейрону, но результат напрямую не передается в функцию активации. Вместо этого нейрон накапливает воздействие этих сигналов с течением времени, пока не достигнет порогового значения, после чего посыпает импульс на следующий уровень. Это означает, что, в отличие от традиционных нейронных сетей, ИНС не нужно активировать все синаптические веса и нейроны для вычисления на каждом временном шаге. Вместо этого они полагаются на совокупный эффект нескольких импульсных сигналов, чтобы

определить, следует ли продолжать передачу сигнала, что значительно снижает потребление энергии и повышает эффективность.

Следует сразу отметить, что традиционные КМОП-устройства и схемы неэффективно используют подходы к нейроморфным вычислениям, что неудивительно, поскольку транзисторы не создавались и не оптимизировались для этой цели.

С переходом от единичных нейронных сетей к нейросетевым кластерам, таким как GPT-4 и другие сверхмасштабные ИНС, стало очевидно, что несмотря на способность превосходить человеческие возможности в отдельных аспектах, энергопотребление таких ИНС значительно превышает энергопотребление человеческого мозга, имея при этом гораздо меньшую нейронную сеть. Например, обучение AlphaGo Zero выполнялось с использованием 64 графических процессоров и 19 центральных процессоров, а выполнение логического вывода осуществлялось четырьмя тензорными процессорами.

В современных компьютерах, основанных на архитектуре фон Неймана, вычисления и хранение данных физически разделены, что приводит к необходимости передачи данных между вычислительным блоком и блоком хранения и обратно.

Это неизбежно приводит к проблемам задержки и энергопотребления [3]. Особенно для нейронных сетей, требующих интенсивных вычислений с использованием памяти, основными проблемами являются ограничения полосы пропускания и энергопотребление [4]. Напротив, в человеческом мозге вычисления и хранение данных могут происходить в одном и том же физическом пространстве. Эта новая вычислительная архитектура называется “вычислениями в оперативной памяти” [5].

Мемристоры, в основе работы которых лежат процессы ионной динамики, ведут себя аналогично биологическим синапсам и нейронам, и могут точно имитировать их соответствующие функции [6], а значит должны обеспечить более эффективную реализацию нейронной сети. Был достигнут прогресс в создании аппаратных ИНС на базе окислительно-восстановительных мемристоров [7–11], мемристоров с фазовым переходом [12], органических транзисторах [13] и обычных КМОП-схемах [14–16] для эмуляции синапсов путем использования их настраиваемой проводимости в качестве синаптических весов. Однако в большинстве этих ИНС функции обработки сигналов были реализованы либо в КМОП-схемах (примерно с 10 транзисторами и более), либо в программном обеспечении, работающем на процессорах для моделирования нейронов [17], что ограничивает дальнейшее улучшение масштабируемости, стекируемости и энергоэффективности сетей.

Следующий рубеж в повышении производительности вычислений должен включать в себя динамические и адаптивные возможности природных и биологических систем. Биологические системы на всех уровнях реагируют на окружающую среду и историю. Простые молекулярные системы, такие как нуклеиновые кислоты, могут проявлять адаптивное поведение, включая репликацию и самовосстановление, вызванное местной средой. Нейроны, основные элементы обработки информации в биологических системах, выражают более 20 различных динамических поведений, обусловленных электрохимической стимуляцией из их истории и окружающей среды. Точно так же системы с более сложной организацией, такие как глазная и иммунная системы, вплоть до организмов, выражают пропорционально более высокую функциональную сложность и адаптацию. В отличии от них, современные вычислительные системы строятся на основе статических элементов со сложностью нулевого порядка [18].

## 2. ПЕРСПЕКТИВЫ УВЕЛИЧЕНИЯ СЛОЖНОСТИ И АДАПТИВНОСТИ СИСТЕМ

Термин “нейроморфный” был впервые использован Кейвером Мидом в 1990 году и изначально относился к аналоговым схемам, предназначенным

для имитации поведения нейронных систем [19, 20]. В настоящее время этот термин охватывает различные вычислительные системы, основанные на принципах организации и функционирования, аналогичных биологической активности мозга. Особенность нейроморфных систем заключается в необходимости обучения для их работы и дальнейшего использования. Обучение связано с синаптической пластичностью, то есть способностью системы изменять силу связей между нейронами. В искусственных системах синаптический вес является ключевым параметром, отвечающим за связь между нейронами. Главная функция синапсов заключается в хранении значений синаптических весов, изменении этих значений в соответствии с сигналами от нейронов или согласно правилам обучения, а также в обработке проходящих сигналов.

Суть обучения нейронных сетей заключается в корректировке синаптических весов с помощью определенных методов. Поскольку в ИНС импульсный сигнал дискретен, а функция активации недифференцируема, алгоритм обратного распространения нельзя использовать напрямую, как в искусственных нейронных сетях, для точного обновления синаптических весов. Методы обучения ИНС можно условно разделить на два типа: основанные на правилах и основанные на оптимизации. Методы первого типа основаны на пластичности, зависящей от времени импульса (STDP), и STDP, модулируемой вознаграждением (R-STDP).

Основной принцип правила STDP заключается в том, что прочность синаптической связи между пренейроном и постнейроном усиливается или ослабевает в зависимости от порядка их активации. Таким образом, STDP позволяет реализовать самоорганизацию и функциональную дифференциацию нейронов, то есть неконтролируемые функции обучения [21]. При R-STDP обучение происходит под управлением внешних сигналов вознаграждения, что позволяет реализовать слабо контролируемые функции обучения [22]. Эти два алгоритма обучения, основанные на правилах, обладают высокой эффективностью и адаптивностью, однако они игнорируют сложный динамический процесс и информацию о задачах внутри сети, в результате чего точность прогнозирования быстро снижается с увеличением числа уровней [23].

Методы, основанные на оптимизации, сводят к минимуму погрешность между выходными данными и ожидаемым значением с помощью математических средств, внедряя обратное распространение для глобальной оптимизации сети в процессе обучения.

С 2006 года стало ясно, что необходимо перейти к новой парадигме вычислений, называемой “пост-КМОП”, которая позволит избежать проблем, связанных с уменьшением размеров устройств, преодолеть разрыв между хранением

и обработкой данных (проблема фон Неймана) и ограничения традиционных цифровых методов обработки информации [24–26]. Это привело к появлению множества новых идей в области пост-КМОП вычислений, включая идеи, разработанные ранее [26–33], а также неэлектронных подходов, таких как оптические, квантовые и биомолекулярные вычисления [34–43].

Устройства и схемы в основном преобразуют входы в новые выходы, следуя предписанным логическим таблицам, математическим функциям и правилам условного ветвления, которые формулируются биологической системой наверху: человеком-программистом. Тем не менее, эта система является инструментом, зависящим от человека, который использует ее надлежащим образом, динамически адаптируя инструкции на основе прошлых (возможно, ошибочных) результатов и новых требований окружающей среды.

Первый прорыв в сторону от вышеупомянутой парадигмы произошел в области нейронных сетей, в частности, глубокого обучения [44, 45]. Обучение ИНС для выполнения задачи, такой как распознавание изображений, больше не использует традиционное программирование, а вместо этого основано на предоставлении размеченных примеров в сеть. Благодаря динамическому обновлению весовых коэффициентов сети, руководствуясь алгоритмами обучения (например, обратным распространением), происходит своего рода адаптация и обучение. Важно отметить, что такой подход вывел адаптацию и сложную динамику на уровень ниже пользователя, на алгоритмическом уровне, исключив явное программирование инструкций. Однако базовое оборудование остается статичным и малосложным как на этапе обучения, так и на этапе обучения, а также при последующем развертывании ИНС при выполнении вывода на основе входных данных. Следующий прорыв произойдет за счет внедрения способности к адаптации и сложной динамики на самих аппаратных уровнях.

В этом обсуждении иллюстрируется понятие сложности. Вообще говоря, сложность — это совокупность взаимодействующих процессов, выражающих нетривиальное поведение, которое было определено различными способами в разных дисциплинах [46]. Другими словами, сложность является мерой размерности динамической системы. Для наших целей мерой (“порядком”) сложности является количество дифференциальных уравнений первого порядка (или эквивалентов), необходимых для описания поведения системы, каждое из которых связано с “переменной состояния” и ее динамической эволюцией.

### 3. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ СЛОЖНОЙ МОДЕЛИ РАЗНЫХ УРОВНЕЙ

Сложность проявляется на разных уровнях, от микроскопического до макроскопического: в биологических системах [47], химических процессах, экономических системах [48, 49], социальных структурах и экологических процессах.

Системы нулевого порядка — это те, которые на самом деле не имеют сложности. Они четко следуют всем изменениям входных данных, без учета временного компонента (например, временного запаздывания). Ни одна система не может быть абсолютно нулевой. Объект без массы, имеющий конечное трение, является примером такой системы.

Системы первого порядка описываются одним дифференциальным уравнением первого порядка. Объект с конечной массой и трением (где состояние характеризуется скоростью) реагирует на приложенную силу с временной задержкой из-за трения. В электрической цепи сопротивление и емкость вместе образуют цепь с характерным временем отклика (постоянной времени  $RC$ ). Это требует наличия сложности первого порядка, то есть учета временной задержки.

Для систем второго порядка требуются две различные и взаимосвязанные переменные состояния, представленные двумя дифференциальными уравнениями первого порядка (или одним уравнением второго порядка), чтобы описать их соответствующую динамику. В электрической схеме сопротивление, индуктивность и емкость объединяются в цепь, которая реагирует на импульс входного напряжения затухающими колебаниями.

### 4. ФУНКЦИИ ИСКУССТВЕННЫХ НЕЙРОНОВ И СВИНОПАСОВ

#### 4.1. Синаптические функции

Как реальный, так и искусственные синапсы имеют разные типы функций. На рис. 1 приведены примеры синаптического поведения, требующие разных порядков сложности. Они представляют собой идеализированные модели реакции синапсов на входные сигналы. При создании искусственного синапса на основе мемристоров добиться идеального повторения данных функций будет невозможно, а значит качество синапса можно оценить по приближенности выходного сигнала к идеализированной модели. Ниже приведены описания каждой отдельной функции синапса:

1) Направленная проводимость (нулевого порядка): необходимо, чтобы проводимость была асимметрична полярности приложенного напряжения.

2) Синаптическая задержка (первого порядка): создает определенную временную задержку между

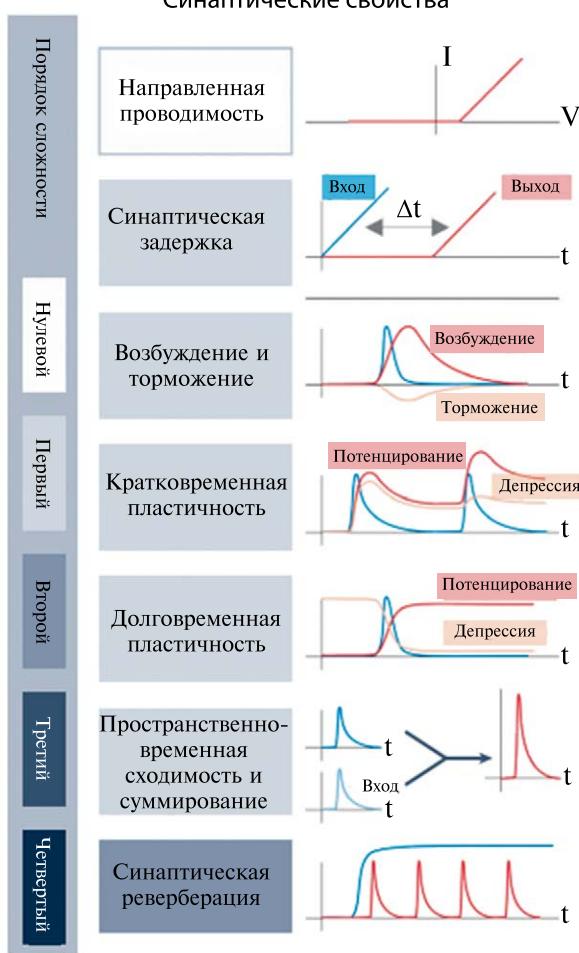


Рис. 1. Примеры синаптического поведения, требующие различных порядков сложности.

входом и выходом. Вспомним, что временная задержка требует сложности первого порядка.

3) Возбуждение и торможение (сложность первого порядка): реакция на входной сигнал, при которой выходной сигнал либо увеличивается (возбуждение), либо уменьшается (торможение). Обычно это включает временной компонент, такой как характерное время отклика, что добавляет сложность первого порядка.

4) Краткосрочная пластичность (сложность первого порядка): это реакция на временное событие (например, импульс), которая сохраняется в течение определенного времени, а затем возвращается к своему состоянию до события [50].

5) Долговременная пластичность (первый порядок): реакция на временное воздействие (например, всплеск) сохраняется практически бесконечное время, либо через потенцирование, либо через депрессию.

6) Пространственно-временная сходимость и суммирование (первый порядок): входящие

сигналы из разных каналов суммируются, включая характерную временную шкалу, что приводит к сложности первого порядка.

7) Синаптическая реверберация (второй порядок): в ответ на стимул могут возникать колебания от синаптических структур с обратной связью. Обратная связь и временные задержки создают два различных динамических процесса, которые вместе приводят к сложности второго порядка.

#### 4.2. Нейронные функции

Как и в случае с искусственными синапсами искусственные нейроны также имеют идеализированные модели выходных сигналов (рис. 2). В среднем в сравнении с синаптическими функциями функции нейронов имеют больший порядок сложности. Для оценки точности нейронных функций также подходит сравнение результирующего сигнала с идеализированной моделью. Ниже приведены описания нейронных функций:

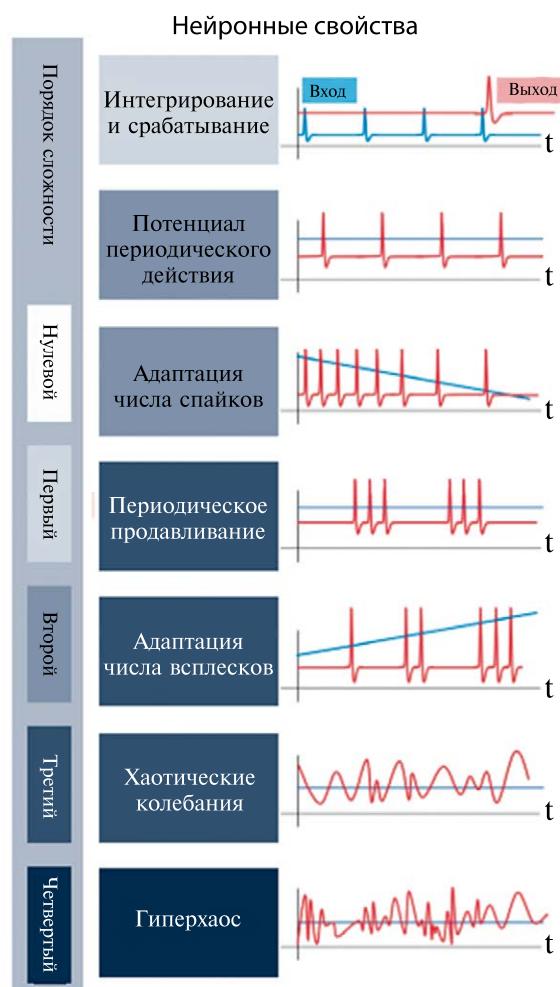


Рис. 2. Примеры нейронного поведения, требующие различных порядков сложности.

1) Интегрирование и срабатывание (сложность первого порядка): Нейроны накапливают потенциал на основе множества входных сигналов в течение определенного периода времени. Когда накопленный потенциал достигает порога, они выдают временный ответ. Подобно краткосрочной потенциации в синапсах, данный процесс вносит сложность первого порядка, аналогичную задержке [51].

2) Потенциал периодического действия (второго порядка): в ответ на постоянный входной сигнал нейроны могут производить периодические всплески, также известные как потенциалы действия. Любое колебательное поведение требует сложности второго порядка.

3) Адаптация числа спайков (второй порядок): этот процесс аналогичен процессу, производящему периодические потенциалы действия (сложность второго порядка), но с дополнительным параметром, который модулирует частоту в зависимости от входного уровня.

4) Периодическое продавливание (третий порядок): в ответ на постоянный входной сигнал нейроны могут производить периодические всплески спайков. Многопериодные колебания требуют сложности третьего порядка (например, для ведомого простого маятника).

5) Адаптация числа всплесков (третий порядок): этот процесс аналогичен процессу, производящему периодическое продавливание (сложность третьего порядка), но с дополнительным параметром, который модулирует количество всплесков в каждом пакете в зависимости от входного уровня.

6) Хаотические колебания (третий порядок): нейроны могут производить хаотическую динамику в ответ на постоянный вход, что, проще говоря, является детерминированным (неслучайным) поведением, которое трудно отследить. Напомним, что хаотическая динамика требует сложности третьего порядка.

7) Гиперхаос (четвертый порядок): технически гиперхаос — это поведение, содержащее, по крайней мере, два показателя Ляпунова, что, говоря простым языком, означает, что его гораздо труднее отследить, чем хаос. Иногда нейронные системы порождают гиперхаос, который требует сложности четвертого порядка [30].

## 5. ПРИМЕРЫ РЕАЛИЗАЦИИ НЕЙРОНОВ

Были предложены различные модели нейронов для описания процесса генерации ими потенциалов действия. Наверное, самая распространенная и изученная из биофизических моделей — это модель Ходжкина–Хаксли, целью которой является имитация электрофизиологического состояния мембраны нейрона [52]. На рис. 3(а) показана схема модели Ходжкина–Хаксли. Здесь два переменных резистора с разными напряжениями включения ( $R_{Na}$  и  $R_K$ ) представляют каналы  $Na^+$  и  $K^+$  биологических нейронов соответственно. В то же время конденсатор  $C_{mem}$  представляет мембрану, а фиксированное сопротивление  $R_L$  представляет путь утечки из мембраны. После получения входных сигналов мембранный потенциал повышается и последовательно переводит два ионных канала, управляемых напряжением, в открытое состояние, когда мембранный потенциал превышает пороговое значение, в результате чего возникает потенциал действия. Несмотря на хорошее соответствие результатам электрофизиологических экспериментов с биологическими нейронами, высокая вычислительная стоимость модели Ходжкина–Хаксли делает ее непригодной для крупномасштабных сетей [53].

Упрощением модели Ходжкина–Хаксли стала модель Ижикевича, которая учитывает мембранный потенциал нейрона и переменную восстановления. Последняя представляет собой эффект активации тока ионов калия и эффект инактивации

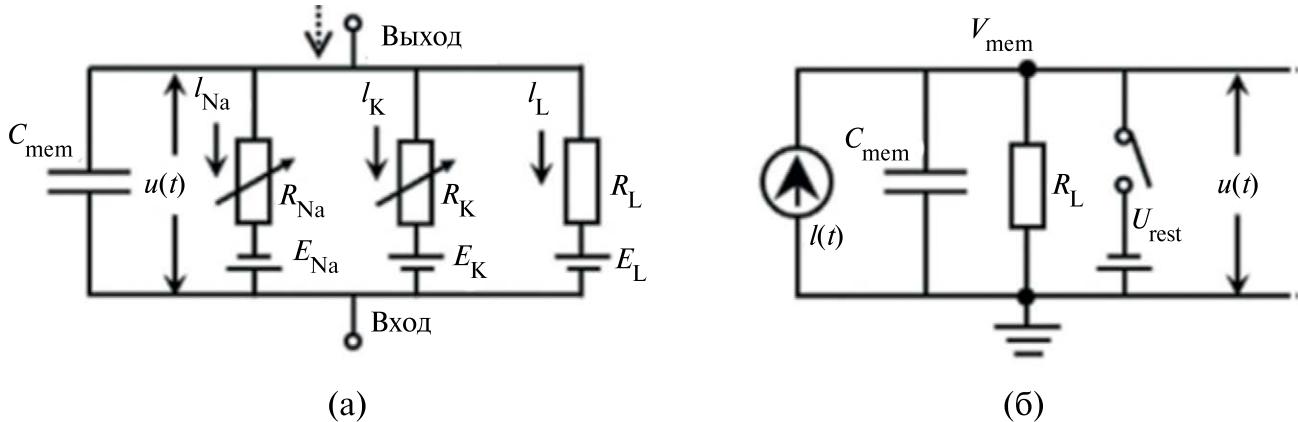


Рис. 3. Принципиальные схемы (а) модели нейронной цепи Ходжкина–Хаксли и (б) модели нейронной цепи LIF [59].

ионов натрия, обеспечивая, таким образом, отрицательную обратную связь с мембранным потенциалом [54]. В результате, модель Ижикевича работает при низкой вычислительной сложности, но при этом сохраняет различные режимы возбуждения биологических нейронов. Хотя эти модели бионических нейронов работают хорошо, не все приложения требуют такого высокого уровня биомимикрии, потребляющего слишком много энергии. Поэтому необходимо сбалансировать степень биомимикрии и вычислительные затраты в соответствии с потребностями конкретных приложений.

Другая, феноменологическая модель – LIF (leaky integrate-and-fire), цель которой состоит в том, чтобы использовать простые математические абстракции [55] для описания поведения нейронов на входе и выходе. По сравнению с моделью Ходжкина–Хаксли модель нейрона LIF относительно проста, как показано на рис. 3(б). В этой модели конденсатор используется в качестве мембранны для интеграции входного сигнала, RL используется в качестве сопротивления контура утечки, а пороговый переключатель (или переменное сопротивление) служит ионным каналом.

Модель LIF успешно зарекомендовала себя в исследованиях нейронных сетей [56–58]. Превосходный баланс, достигнутый между идеальной имитацией и энергоэффективностью, делает ее более подходящей для крупномасштабных применений в нейронных сетях.

В 2018 году был разработан ноцицептор в соответствии с его биологическим аналогом [61]. Ноцицепторы можно найти повсюду в организме человека, их расположение – на концах аксонов сенсорных нейронов. При поступлении вредного раздражителя нейроном, расположенным на свободном нервном окончании, генерируется электрический сигнал и посыпается на ноцицептор, который сравнивает амплитуду сигнала с его пороговым значением и решает, будет ли сгенерирован потенциал действия и отправлен в головной мозг через спинной мозг (центральную нервную систему) или нет. Точно так же диффузионный мемристор переключается быстрее (с более высокой частотой) при более высокой интенсивности стимула. Кроме того, амплитуда выходного тока мемристора, которая могла бы быть эквивалентна частоте возбуждения ноцицептора в биосистеме, пропорциональна амплитуде входного электрического импульса. С другой стороны, если входной электрический импульс недостаточно силен, мемристор остается в исходном состоянии с высоким сопротивлением, и ток на выходе не поступает, что говорит о том, что внешний раздражитель не вреден.

## 6. ПРИМЕРЫ РЕАЛИЗАЦИИ АРХИТЕКТУР НЕЙРОМОРФНЫХ СИСТЕМ

Аппаратная реализация нейроморфных вычислений в основном включает в себя физические нейронные сети, которые можно условно разделить на два типа: на основе КМОП-транзисторов и без использования КМОП-транзисторов. В обычном КМОП-процессе нейронные и синаптические цепи являются основой для аппаратной реализации. Для достижения сложных взаимосвязей, вдохновляемых мозгом, нейроморфные чипы обычно реализуются с помощью многоуровневой схемы горизонтальных и вертикальных перекрестных матриц (X-bar), сетей на кристалле (NoC) и многоядерных межсоединений [62, 63]. На основе этой архитектуры было успешно разработано множество чипов, демонстрирующих большой потенциал применения в таких областях, как “умный город”, обработка информации в режиме реального времени для автономного вождения и распознавание лиц: IBM TrueNorth [64, 65], типичный цифровой чип с глобальной асинхронностью и локальной синхронностью; Intel Loihi [63], реализующий онлайн-обучение на основе технологии полевых FinFET транзисторов; разработанной Стэнфордским университетом Neurogrid [66], представляющей собой цифро-аналоговый гибридный программируемый нейроморфный чип. Проблема всех этих устройств в том, что они реализуют нейронные схемы с пиковыми нагрузками [67]. Однако из-за отсутствия динамических характеристик, аналогичных нейронам, нейронным схемам на КМОП-транзисторах для реализации функций нейронов требуются десятки транзисторов, что приводит к большим затратам, проблемам энергоэффективности и масштабируемости.

Нейронные сети, выполненные по модели LIF, с относительно простой структурой также должны состоять из конденсатора, цепей восстановления и компараторов. Например, когда импульсные нейронные сети (ИНС) должны взаимодействовать с внешней средой в режиме реального времени, временные константы сети должны соответствовать постоянным в реальном мире. Обычно это приводит к использованию огромных конденсаторов, которые могут занимать до 60% площади чипа [68].

Новаторская работа в реализации ИНС на основе мемристоров с пороговым переключением, заложившая основу для масштабируемых и КМОП-совместимых нейроморфных схем появилась в 2013 году [69]. На рис. 4 показана схема нейристора, построенного с использованием двух наноразмерных мемристоров в соответствии с моделью Ходжкина–Хаксли. В этой схеме два мемристора действуют как каналы для ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ , соответственно. Каждый канал состоит из мемристора и емкости, соединенных параллельно.

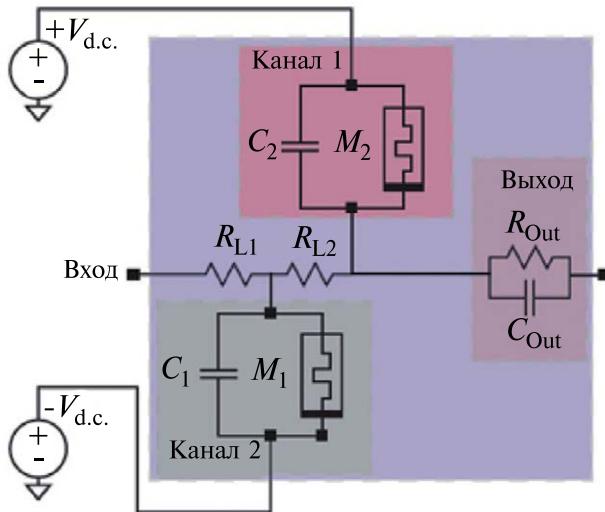


Рис. 4. Схема нейристора, построенного с использованием двух наноразмерных мемристоров в соответствии с моделью Ходжкина–Хаксли [69].

Каналы соединены нагрузочным резистором. Такой нейристор может реализовать такие поведения нейронов, как пороговое возбуждение, потенциал действия “все или ничего”, распространение импульсов без потерь, период невосприимчивости, тонизирующее возбуждение и быстрое импульсное возбуждение.

Позже эта схема была оптимизирована для реализации большего количества режимов запуска нейронов [71]. В результате получилось реализовать на мемристорах 23 режима работы биологических нейронов, которые реализуются путем настройки пассивных элементов  $R$  и  $C$  без необходимости изменения параметров мемристорного устройства. Это значительно упрощает проектирование и изготовление интегральных схем.

Следует отметить, что схемы нейронов, основанные на модели Ходжкина–Хаксли, предъявляют высокие требования к единобразию устройств и согласованию параметров между схемами, что усложняет создание крупномасштабных устройств и применение. В то же время модель LIF привлекает к себе внимание именно благодаря простой структуре и низкой вычислительной сложности. В нейронной цепи, построенной по модели LIF, необходим только один конденсатор, соединенный с мемристором. Конденсатор отвечает за интеграцию, в то время как мемристор выполняет пороговую оценку и генерирует импульсный сигнал. Был продемонстрирован нейрон LIF, основанный на мемристорах, соединенных с нагрузочным резистором, играющим роль синапса [71]. В 2020 году появилась работа, предложившая приемлемое решение для реализации нейронных цепей высокой плотности для создания эффективной системы, подобной мозгу [72]. В ней получены нескольких

режимов работы нейронов в одном устройстве и впервые проверена интеграция на кристалле.

Еще одна схема нейрона показана на рис. 5 [73]. Здесь в качестве нейрона используются соединенные вместе мемристор и выходное сопротивление, параллельно подключенные к конденсатору. Эта схема обеспечивает выполнение четырех основных функций нейрона: повышение потенциала действия по принципу «все или ничего», пороговое повышение, рефрактерный период (период времени, в течение которого клетка неспособна повторить определенное действие) и частотная характеристика с модуляцией силы. Позже на основе данной схемы был сконструирован гибридный мемристорно-КМОП-нейрон, который выполняет основную функцию нейрона LIF и позволяет настраивать подключенные синапсы на месте [74]. Таким образом, был предложен новый способ реализации обучения на месте для будущих нейроморфных вычислительных систем.

Для того, чтобы снизить напряжения переключения до уровня биологических нейронов, (ниже 100 мВ), был разработан новый тип мемристора с протеиновыми нанопроволоками в качестве катализатора [75].

Первая ИНС размером  $8 \times 8$ , полностью сделанная на мемристорных нейронах и синапсах была продемонстрирована в 2018 году [60]. На основе этой системы проверяются операции сверточного логического вывода и реализуется неконтролируемое обучение входных шаблонов.

Большинство современных ИНС упрощают нейроны до простых точечных моделей и упрощают их вычислительную функцию до функции интеграции и возбуждения, игнорируя функцию обработки информации дендритами. В результате ИНС все еще сильно отстают от биологических нейронных сетей в гибкости, надежность и энергопотребление при выполнении сложных задач. Чтобы решить эту задачу была продемонстрирована нейронная сеть на основе двухполюсных мемристоров, состоящая из энергонезависимого мемристора на основе  $HfO_x$  в качестве искусственного синапса,

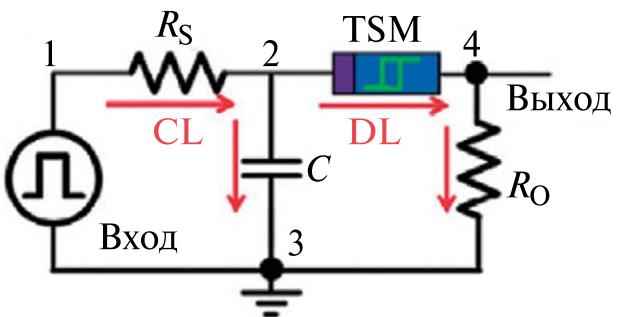


Рис. 5. Схематическая иллюстрация схемы нейрона [76].

динамического мемристора на основе  $TaO_x/AlO_x$  в качестве искусственного дендрита и мемриста Мотта на основе  $NbOx$  в качестве искусственной сомы [76]. Эта работа стала важным шагом на пути к созданию более полных, энергоэффективных и точных нейронных сетей.

Генерация нейроморфных потенциалов действия в элементе схемы теоретически требует, по крайней мере, третьего порядка сложности, в то время как большинство нейронов построены из нейроморфных элементов первого или второго порядка. Был построен мемристор  $NbOx$  с динамикой третьего порядка и продемонстрированы нейронные сети из элементов третьего порядка без транзисторов [77].

#### 6.1. Пример полностью аппаратно-реализованной мемристорной сверхточной нейронной сети

Реализация практической нейроморфной вычислительной системы на основе мемристоров обычно требует интеграции нескольких мемристорных решеток. В целом, разделение весов на разные массивы полезно для параллельных вычислений, которые становятся все более необходимыми с увеличением масштабов сети. Тем не менее,

предыдущие демонстрации на основе мемристоров основывались на одном массиве [27], в основном из-за проблем создания массивов с высокой повторяемостью.

Была предложена универсальная вычислительная архитектура нейронных сетей на основе мемристоров, показанная на рис. 6. Мемристорная ячейка использует стек материалов  $TiN/TaO_x/HfO_x/TiN$  [51] и демонстрирует способность к непрерывной настройке проводимости как при потенцировании (SET), так и при депрессии (RESET) путем модуляции электрического поля и тепла [77]. Была создана аппаратная система с несколькими мемристорными матрицами с использованием специализированной печатной платы (PCB) и оценочной платы программируемой венчаной матрицы (ZC706, Xilinx).

Как видно из схемы, система в основном состоит из восьми мемристорных обрабатывающих элементов (ОЭ). Каждый ОЭ имеет свою собственную интегрированную матрицу мемристоров из 2048 ячеек. Каждый мемристор соединен с выходящей клеммой транзистора, а именно в конфигурации 1T1R. Каждая матрица мемристоров имеет сборку из  $128 \times 16$  ячеек 1T1R. Имеется 128 параллельных

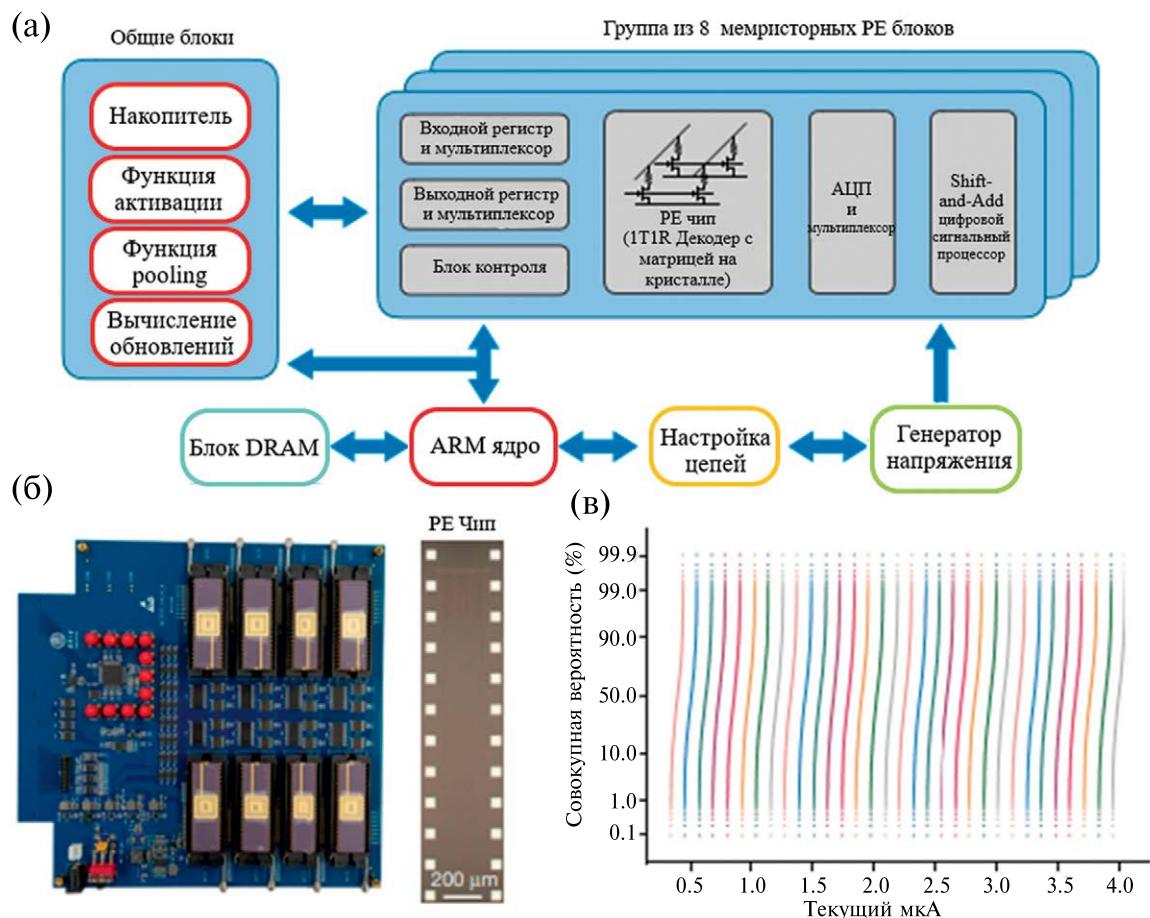


Рис. 6. Универсальная вычислительная архитектура нейронных сетей на основе мемристоров [51].

строк слов и 128 исходных строк по горизонтали и 16 битовых строк по вертикали. Эта решетка демонстрирует удивительно воспроизведимые многоуровневые состояния проводимости, как показано результатами испытаний и данными измерений на остальных 2048 ячеек.

### 6.2. Алгоритмическая оптимизация устройств на основе мемристоров

На сегодняшнем этапе развития технологии невозможно изготовить оптимальные устройства на основе мемристоров из-за высокой вариативности характеристик последних. Поэтому приходится разрабатывать специальные структуры алгоритмов для нивелирования влияния их неидеальных характеристик.

Было показано, что ИНС обладают высокой устойчивостью к нелинейности устройства и могут напрямую использовать асимметричные и нелинейные мемристоры в качестве синапсов [78]. С другой стороны, синапсы в сети ИНС часто имеют большое количество весов с различными значениями, а существующие мемристоры имеют лишь ограниченное число состояний проводимости. Даже самый выдающийся на сегодняшний день мемристор достиг  $2^{11}$  состояний проводимости благодаря высокоточной настройке [79], но нельзя игнорировать сложность регулирования и надежность устройства после программирования. Для энергонезависимых мемристоров состояния с высоким и низким сопротивлением (двоичные) считаются наиболее стабильными и наименее случайными состояниями. Поэтому именно бинарные нейронные сети (БНС) демонстрируют большой потенциал применения [80, 81]. В них значительно снижаются требования к величине проводимости и повышается совместимость с энергонезависимыми мемристорами. Кроме того, вместо арифметических операций используются битовые операции (такие как XNOR), что позволяет значительно повысить эффективность алгоритма. Концепция БНС также используется для разработки удобных для аппаратного обеспечения бинарных ИНС (БИНС). В процессе их обучения используют методы суррогатного градиента, чтобы заменить производные от импульсного обучения и бинаризовать веса. Однако бинаризация весов приводит к снижению точности работы отдельного синапса, что неизбежно приводит к увеличению масштаба сети и энергопотребления.

Существуют и другие способы решить проблему неидеальных характеристик мемристоров. Например, была предложена архитектура алгоритма STELLAR, которая обладает примерно в 75 раз большей энергоэффективностью, чем цифровые ускорители, и при этом обеспечивает возможности обучения [82]. Этот алгоритм разработан как

универсальный метод, подходящий для различных структур нейронных сетей. В нем не используется схема проверки записи, а настраивается мемристор без верификации, заставляя аппаратное обеспечение адаптироваться к нелинейности и асимметрии устройства. Вычислительные модули на чипе не выполняют точных вычислений веса, а используются для определения направления обновления перекрестной матрицы весовых мемристоров. Для двухуровневой сети направление обновления зависит только от знаков выходных данных первого и второго уровней и ошибки. После определения направления на мемристорный блок подается тот же SET или RESET импульс напряжения. Для адаптации к различным задачам обучения вводится настраиваемый порог, который позволяет отфильтровать небольшие значения ошибок, избежать слишком частых обновлений весов и колебаний состояний сети и улучшить сходимость алгоритма.

Другой способ решения проблемы неидеальных характеристик мемристоров – использование гибридных алгоритмов обучения, когда модель сначала обучается в программном обеспечении “ex situ” для получения высокоточных весовых коэффициентов. Затем эти веса квантуются и сопоставляются с перекрестной матрицей мемристоров. На этом шаге происходит некоторая потеря точности и возникают ошибки в отображении. Для их компенсации последний полностью подключенный уровень (ППУ) обучается “in situ”, используя часть данных. Для такого обучения применяется нейронный процессор (NPU) на основе мемристоров, который вычисляет выходные данные, сравнивает их с меткой, чтобы получить сигнал ошибки, и вводит его в модуль обратного распространения ошибок (ЕВМ) для генерации соответствующей последовательности импульсов. Импульсы вводятся с частотой обучения, которая используется для регулировки значения проводимости мемристора на уровне ППУ до тех пор, пока вся система не достигнет заданной точности или времени [51].

При сопоставлении весов сети с большими массивами мемристоров необходимо учитывать задержки и высокое энергопотребление, что связано с использованием общих шин. Минимизировать пиковую задержку и энергопотребление позволяет Алгоритм проектирования SpiNeMap [83], который сопоставляет ИНС с нейроморфным оборудованием на основе кроссбаров. По сравнению с наиболее эффективной технологией ИНС-картирования, SpiNeMap снижает среднее энергопотребление на 45%, а пиковую задержку на 21%. Также были предложены некоторые энергосберегающие реконфигурируемые архитектуры, такие как RESPARC для мемристорных массивов нейронных сетей с сильными импульсами [23]. Эти вычислительные архитектуры позволяют лучше

сопоставлять веса с массивами мемристоров с неидеальными характеристиками для повышения эффективности и практичности.

Однако алгоритмы обучения “in situ” могут избежать сопоставления весов и повысить устойчивость сети к неидеальностям. В качестве примера можно привести обучающуюся “in situ” многослойную нейронную сеть на основе массивов мемристоров из оксида гафния (1T1R) [18]. Сначала подается положительный импульс на нижний электрод мемристора для инициализации матрицы, затем подются синхронные положительные импульсы напряжения на верхний электрод мемристора и затвор последовательно подключенного транзистора, чтобы изменить состояние проводимости мемристора. Поскольку напряжение на затворе транзистора управляет предельным током мемристора, эта схема позволяет добиться линейности и симметричности значения проводимости, уменьшая при этом изменения проводимости между циклами и устройствами. Эта обучающая ИНС использует для обучения стохастический градиентный спуск и позволяет достичь точности классификации в 91,71% в наборе данных MNIST, что близко к результатам моделирования без дефектов. При этом алгоритм обучения предполагает, что 11% устройств в матрице не реагируют на импульсы (типичное соотношение значений дефектов, наблюдаемое в эксперименте). Таким образом, продемонстрировано, что обучение “in situ” может адаптироваться к аппаратным дефектам. Также показано, что многоуровневые сети в большей степени способствуют повышению устойчивости к дефектам. Даже если 50% устройств находятся в неисправном состоянии, сеть все равно может достичь уровня точности в 60%.

Можно еще отметить метод, имитирующий случайные колебания, генерируемые мемристорами во время переключения проводимости, путем добавления шума к весам во время тренировки [23].

## 7. МЕМРИСТОРНЫЕ КРОССБАРЫ

Мемристоры обычно изготавливаются в виде компактной кроссбар-структурь, состоящей из вертикальных и горизонтальных нанопроводов, расположенных в двух перпендикулярных друг другу плоскостях. Сами мемристоры располагаются на стыках каждой пары горизонтальных и вертикальных нанопроводов. Поскольку мемристорные ячейки действуют как запоминающие устройства, то кроссбар можно использовать для создания системы резистивной памяти. Кроме того, непосредственно на кроссбаре путем подачи соответствующих напряжений на линии строк и столбцов могут выполняться некоторые вычисления. Такая вычислительная парадигма, при которой хранение

информации и вычисления выполняются в одном и том же аппаратном блоке, называется вычислениями в оперативной памяти. При этом пропадает необходимость в передаче большого объема данных, а значит повышается производительность вычислений.

Для нейронной сети, реализованной с использованием мемристорных кроссбаров, качество вывода зависит от того, насколько точно в мемристорах могут быть сохранены веса. В таких системах обучение может осуществляться двумя способами: либо прямой загрузкой, либо комплексным методом. В обоих случаях внешняя система (хост) выполняет все необходимые для расчета веса вычисления. Как только тренировка завершается, на кроссбар загружаются окончательно генерированные веса. При использовании метода прямой загрузки обучение выполняется в полностью автономном режиме, в то время как при использовании комплексного метода кроссбар взаимодействует с хост-системой для вычисления ошибки сети. Однако при наличии в кроссбаре неисправных мемристоров веса могут быть запрограммированы не так, как того требует хост-система. Эта проблема решается как программными, так и аппаратными методами [84–87]. В общем, можно выделить три подхода.

а) Обучение с учетом ошибок: в процессе обучения модель проверяется с помощью обучающих выборок. Процесс повторяется до тех пор, пока не будет достигнут оптимальный результат. Однако, поскольку этот подход не учитывает реальные ошибки, имеющиеся в микросхеме, фактическая производительность может отличаться от ожидаемого результата.

б) Переназначение: перестановка строк с целью минимизировать общую ошибку. При таком подходе сначала определяется местоположение неисправных мемристоров, а затем применяется метод матричного согласования, который позволяет свести к минимуму общую ошибку путем приведения весов неисправных мемристоров к весу сети, рассчитанному с помощью алгоритма. Этот процесс повторяется для минимизации ошибки. В худшем случае процесс должен быть отменен, если решение, полученное на предыдущих этапах, является нежелательным.

в) Избыточные нейроны: дополнительные мемристоры (полноценные ряды матриц) позволяют преодолеть эффект неисправных мемристоров. Однако такой подход требует сложных соединений между мемристорами и инициализации веса дополнительных мемристоров. Кроме того, использование дополнительных мемристоров приводит к увеличению площади и энергопотребления.

Следует отметить, что на практике часто выбираются комбинации этих трех подходов.

В 2024 на базе мемристоров разработана новая вычислительная парадигма MobileNetV3 и выполнен ее аппаратный дизайн [88], которые обеспечивают точность  $> 90\%$  в наборе данных CIFAR-10 и дают значительные преимущества в отношении вычислительных ресурсов, времени вычисления и энергопотребления. В данном решении приоритет отдается простоте, особенно в сверточных и полностью подключенных слоях, за счет сокращения количества операционных усилителей на 50% по сравнению с традиционными методами реализации. Также представлена платформа автоматического отображения с открытым исходным кодом для облегчения быстрого построения и моделирования нейронных сетей на основе мемристоров.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для нейронных цепей на основе мемристоров функции, которые могут выполнять нейроны, относительно просты. Однако необходимы более глубокие исследования, начиная с проверки функционирования устройств и заканчивая оптимизацией конструкции периферийных вспомогательных цепей с использованием мемристорных нейронов. Кроме того, невысокая надежность, проблема создания больших массивов и вариативность мемристоров ограничивают их широкое применение [89, 90]. Однородность нейронов на уровне устройства из-за случайности формирования нитей в мемристорах и интеграция кроссбар-матриц в нейронные цепи остаются основными проблемами для современных нейроморфных вычислительных чипов на основе мемристоров.

Эффективные алгоритмы ИНС являются основой нейроморфных чипов для реализации искусственного интеллекта, но существующие алгоритмы недостаточно совершенны. Причем алгоритмы для аппаратной платформы на базе мемристоров только начали разрабатываться.

Сенсорную систему на основе мемристоров необходимо объединить с системой глубокой нейроморфной обработки информации, чтобы создать систему искусственного интеллекта, объединяющую сознание, память и вычисления, которая действительно напоминает человеческий мозг.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме № FFNN-2022-0019.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Strukov D.B., Snider G.S., Stewart D.R., Williams R.S.* The missing memristor found // *Nature*, 2008. V. 453. P. 80–83.
2. *Roy K., Laiswal A., Panda P.* Towards spike-based machine intelligence with neuromorphic computing // *Nature*, 2019. V. 575. P. 607–617.
3. *Jeon W.K.G., Lee J., Lee H. et al.* Deep learning with GPUs. In S. Kim, & G. C. Deka (Eds.), *Hardware Accelerator Systems for Artificial Intelligence and Machine Learning* (2021). (pp. 167–215). (Advances in Computers; Vol. 122). Academic Press Inc.
4. *Capra M., Bussolino B., Marchisio A. et al.* Hardware and Software Optimizations for Accelerating Deep Neural Networks: Survey of Current Trends, Challenges, and the Road Ahead // *IEEE Access*, 2020. V. 8. P. 225134–225180.
5. *Sebastian A., Le Gallo M., Khaddam-Aljameh R. et al.* Memory devices and applications for in-memory computing // *Nat. Nanotechnol.*, 2020. V. 15. P. 529–544.
6. *Xia Q.-F., Yang J.-J.* Memristive crossbar arrays for brain-inspired computing // *Nat. Mater.*, 2019. V. 18(4). P. 309–323.
7. *Jo S.H., Chang T., Ebong I. et al.* Nanoscale memristor device as synapse in neuromorphic systems // *Nano Lett.*, 2010. V. 10. P. 1297–1301.
8. *Yu S., Wu Y., Jeyasingh R. et al.* An electronic synapse device based on metal oxide resistive switching memory for neuromorphic computation // *IEEE Trans. Electron Devices*, 2011, V. 58. P. 2729–2737.
9. *Ohno T., Hasegawa T., Tsuruoka T. et al.* Short-term plasticity and long-term potentiation mimicked in single inorganic synapses // *Nat. Mater.*, 2011. V. 10. P. 591–595.
10. *Pershin Y.V., Di Ventra M.* Neuromorphic, digital, and quantum computation with memory circuit elements // *Proc. IEEE*, 2012. V. 100. P. 2071–2080.
11. *Hu S.G., Liu Y., Liu Z. et al.* Associative memory realized by a reconfigurable memristive Hopfield neural network // *Nat. Commun.*, 2015. V. 6. 7522 (2015).
12. *Burr G.W., Shelby R.M., Sidler S. et al.* Experimental demonstration and tolerancing of a large-scale neural network (165 000 synapses) using phase-change memory as the synaptic weight element // 2014 IEEE International Electron Devices Meeting, pp. 29.5.1–29.5.4.
13. *Wong H.-S.P., Lee H.-Y., Yu S. et al.* Metal–oxide RRAM // *Proceedings of the IEEE*, 2012. V. 100. № 6. P. 1951–1970.
14. *Yang J.J., Strukov D.B., Stewart D.R.* Memristive devices for computing // *Nature Nanotechnology*, 2013. V. 8. № 1. P. 13–24.
15. *van de Burgt Y., Lubberman E., Fuller E.J. et al.* A non-volatile organic electrochemical device as a

- low-voltage artificial synapse for neuromorphic computing // *Nat. Mater.*, 2017. V. 16(4). P. 414–418.
16. *Merolla P.A., Arthur J.V., Alvarez-Icaza R. et al.* A million spiking-neuron integrated circuit with a scalable communication network and interface // *Science*, 2014. V. 345. P. 668–673.
  17. *Sourikopoulos I., Hedayat S., Loyez C. et al.* A 4-fJ/spike artificial neuron in 65 nm CMOS technology // *Front. Neurosci.*, 2017. V. 11. 123.
  18. *Li C., Belkin D., Li Y. et al.* Efficient and self-adaptive in-situ learning in multilayer memristor neural networks // *Nat. Commun.*, 2018. V. 9. 2385.
  19. *Trepel M.* *Neuranatomie: Struktur und Funktion* 7. Auflage, Elsevier. Munchen. 2012. 439 P.
  20. *Mead C.* Neuromorphic electronic systems // *Proc. IEEE*, 1990. V. 78. P. 1629–1636.
  21. *Kheradpisheh S.R., Ganjtabesh M., Thorpe S.J. et al.* STDP-based spiking deep convolutional neural networks for object recognition // *Neural Networks*, 2018. V. 99. P. 56–67.
  22. *Mozafari M., Ganjtabesh M., Nowzari-Dalini A. et al.* Bio-inspired digit recognition using reward-modulated spike-timing-dependent plasticity in deep convolutional networks // *Pattern Recognition*, 2019. V. 94. P. 87–95.
  23. *Peng H., Gan L., Guo X.* Memristor based Spiking Neural Networks: Cooperative Development of Neural Network Architecture/Algorithms and Memristors // *Chip*, 2024. V. 3(2). 100093.
  24. *Ianov D., Chezhegov A., Kiselev M. et al.* Neuromorphic artificial intelligence systems // *Frontiers in Neuroscience*, 2022. DOI: 10.3389/fnins.2022.959626
  25. *Chen A., Datta S., Hu X.S. et al.* A survey on architecture advances enabled by emerging beyond-CMOS technologies // *IEEE Design & Test*, 2019. V. 36. P. 46–68.
  26. *Dragoman M., Dragoman D.* Atomic-Scale Electronics Beyond CMOS. Springer Nature Switzerland AG. 2021.
  27. *Hebb D.O.* The Organization of Behavior: A Neuropsychological Theory. John Wiley & Sons, Inc. 1949.
  28. *Rosenblatt F.* The perceptron: a probabilistic model for information storage and organization in the brain // *Psychol. Rev.*, 1958, V. 65. 386.
  29. *Ивахненко А.Г., Лана В.Г.* Кибернетические предсказывающие устройства. Киев – 1965. 219 с.
  30. *Werbos P.J.* Beyond Regression: New Tools for Prediction and Analysis in the Behavioral Sciences. Harvard Univ. Cambridge, Massachusetts. 1974. 453 p.
  31. *Kelley H.J.* Gradient theory of optimal flight paths // *ARS J.*, 1960. V. 30. P. 947–954.
  32. *Rumelhart D.E., Hinton G.E., Williams R.J.* Learning representations by back-propagating errors // *Nature*, 1986. V. 323. P. 533–536.
  33. *Hopfield J.J.* Neural networks and physical systems with emergent collective computational abilities // *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, 1982. V. 79. P. 2554–2558.
  34. *Kohonen T.* Self-organized formation of topologically correct feature maps // *Biol. Cybern.*, 1982. V. 43. P. 59–69.
  35. *Manipatruni S., Nikonov D.E., Young I.A.* Beyond CMOS computing with spin and polarization // *Nat. Phys.*, 2018. V. 14. P. 338–343.
  36. *Preskill J.* Quantum computing in the NISQ era and beyond // *Quantum*, 2018. V. 2. P. 79.
  37. *Solli D.R., Jalali B.* Analog optical computing // *Nat. Photonics*, 2015. V. 9. P. 704–706.
  38. *Паун Г., Розенберг Г., Саломаа А.* ДНК-компьютер. Новая парадигма вычислений: пер. с англ. – М.: Мир, 2003. – 528 с.
  39. *Mead C.* Neuromorphic electronic systems // *Proc. IEEE*. 1990. V. 78. P. 1629–1636.
  40. *Kephart J.O., Chess D.M.* The vision of autonomic computing // *Computer*, 2003. V. 36. P. 41–50.
  41. *Kish L.B.* Thermal noise driven computing // *Appl. Phys. Lett.*, 2006. V. 89. 144104.
  42. *Unger R., Moult J.* Towards computing with proteins // *Proteins*, 2006. V. 63. P. 53–64.
  43. *Upadhyay N.K., Jiang H., Wang Z. et al.* Emerging memory devices for neuromorphic computing // *Adv. Mater. Technol.*, 2019. V. 4. 1800589.
  44. *Bengio Y.* Deep Learning of Representations for Unsupervised and Transfer Learning // *JMLR: Workshop and Conference Proceedings*, 2012, V. 27. P. 17–37.
  45. *Schmidhuber J.* Deep learning in neural networks: An overview // *Neural Netw.*, 2015. V. 61 P. 85–117.
  46. *Chua L.O.* Local activity is the origin of complexity // *Int. J. Bifurc. Chaos*, 2005. V. 15. P. 3435–3456.
  47. *Csete M.E., Doyle J.C.* Reverse engineering of biological complexity // *Science*, 2002. V. 295. P. 1664–1669.
  48. *Stanley H.E., Amaral L.A., Buldyrev S.V. et al.* Self-organized complexity in economics and finance // *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, 2002. V. 99. P. 2561–2565.
  49. *Arthur W.B.* Foundations of complexity economics // *Nat. Rev. Phys.*, 2021. V. 3. P. 136–145.
  50. *Wilson H.R.* Voluntary generation of hyperchaotic visuo-motor patterns // *Sci. Rep.*, 2019. V. 9. 13819.
  51. *Yao P., Wu H., Gao B. et al.* Fully hardware-implemented memristor convolutional neural network // *Nature*, 2020. V. 577 P. 641–646.
  52. *Hodgkin A.L., Huxley A.F.* A quantitative description of membrane current and its application to conduction and excitation in nerve // *J. Physiol.*, 1952. V. 117(4). P. 500–544.
  53. *Kistler W.G.W.M.* Spiking Neuron Models: Single Neurons, Populations, Plasticity. Cambridge University Press. 2002. 498 p.

54. Izhikevich E.M. Simple model of spiking neurons // *IEEE Trans. Neural Netw.*, 2003. V. 14. P. 1569–1572.
55. Segev B. Methods in Neuronal Modeling: from Ions to Networks, 2nd Edition // *Comput. Sci. Eng.*, 1999. V. 1(1). P. 81–81.
56. Taherkhani A., Belatreche A., Liet Y. *et al.* A review of learning in biologically plausible spiking neural networks // *Neural Netw.*, 2020. V. 122. P. 253–272.
57. Fang W., Yu Z., Chen Y. *et al.* Incorporating Learnable Membrane Time Constant to Enhance Learning of Spiking Neural Networks // 2021 IEEE/CVF International Conference on Computer Vision (ICCV). Montreal, QC, Canada, 2021. P. 2641–2651.
58. Duan Q., Jing Z., Zou X. *et al.* Spiking neurons with spatiotemporal dynamics and gain modulation for monolithically integrated memristive neural networks // *Nat. Commun.*, 2020. V. 11. 3399.
59. Wang Y.-H., Gong T.-C., Ding Y.-X. *et al.* Redox memristors with volatile threshold switching behavior for neuromorphic computing // *Journal of Electronic Science and Technology*, 2022. V. 20. 100177.
60. Wang Z.-R., Joshi S., Savel'ev S. *et al.* Fully memristive neural networks for pattern classification with unsupervised learning // *Nat. Electron.*, 2018. V. 1(2). P. 137–145.
61. Kim Y., Kwon Y.J., Kwon D.E., Yoon K.J. Nociceptive Memristor // *Adv. Mater.*, 2018. V. 30, 1704320.
62. Davies M., Srinivasa N., Lin T.-H., *et al.* Loihi: a neuromorphic manycore processor with on-chip learning / *IEEE Micro*, 2018. V. 38. №1. P. 82–99.
63. Imam N., Cleland T.A. Rapid online learning and robust recall in a neuromorphic olfactory circuit // *Nat. Mach. Intell.*, 2020. V. 2(3). P. 181–191.
64. Merolla P.A., Arthur J.V., Alvarez-Icaza R., *et al.* A million spiking-neuron integrated circuit with a scalable communication network and interface // *Science*, 2014. V. 345(6197). P. 668–673.
65. DeBole M.V., Taba B., Amir A., *et al.* TrueNorth: Accelerating from zero to 64 million neurons in 10 years // *Computer*, 2019. V. 52(5). P. 20–29.
66. Benjamin B.V., Gao P.-R., McQuinn E. *et al.* Neurogrid: a mixed-analog-digital multichip system for large-scale neural simulations // *Proc. IEEE*, 2014. V. 102(5). P. 699–716.
67. Beck M.E., Shylendra A., Sangwan V.K., *et al.* Spiking neurons from tunable Gaussian heterojunction transistors // *Nat. Commun.*, 2020. V. 11(1). P. 1565, 1–8.
68. Covi E., Donati E., Liang X.-P., *et al.* Adaptive extreme edge computing for wearable devices // *Front. Neurosci.*, 2021. V. 15. P. 61300, 1–27.
69. Pickett M.D., Medeiros-Ribeiro G., Williams R.S. A scalable neuristor built with Mott memristors // *Nat. Mater.*, 2013. V. 12(2). P. 114–117.
70. Yi W., Tsang K.K., Lam S.K., *et al.* Biological plausibility and stochasticity in scalable  $VO_2$  active memristor neurons // *Nat. Commun.*, 2018. V. 9 P. 4661, 1–10.
71. Gao L.-G., Chen P.-Y., Yu S.-M.  $NbO_x$  based oscillation neuron for neuromorphic computing // *Appl. Phys. Lett.*, 2017. V. 111(10). P. 103503, 1–4.
72. Kumar S., Williams R.S., Wang Z.-W. Third-order nanocircuit elements for neuromorphic engineering // *Nature*, 2020. V. 585. 7826. P. 518–523.
73. Zhang X.-M., Wang W., Liu Q., *et al.* An artificial neuron based on a threshold switching memristor // *IEEE Electron. Device Lett.*, 2018. V. 39(2). P. 308–311.
74. Zhang X.-M., Lu J., Wang Z.-R., *et al.* Hybrid memristor-CMOS neurons for in-situ learning in fully hardware memristive spiking neural networks // *Sci. Bull.*, 2021. V. 66(16). P. 1624–1633.
75. Fu T.-D., Liu X.-M., Gao H.-Y., *et al.* Bioinspired bio-voltage memristors // *Nat. Commun.*, 2020. V. 11(1). P. 1861, 1–10.
76. Li X.-Y., Tang J.-S., Zhang Q.-T., *et al.* Power-efficient neural network with artificial dendrites // *Nat. Nanotechnol.*, 2020. V. 15(9) P. 776–782.
77. Wu W., Wu H., Gao B. *et al.* A methodology to improve linearity of analog RRAM for neuromorphic computing // 2018 IEEE Symposium on VLSI Technology, Honolulu, HI, USA, 2018. P. 103–104.
78. Kim T., Hu S., Kim J. *et al.* Spiking Neural Network (SNN) With Memristor Synapses Having Non-linear Weight Update // *Front. Comput. Neurosci.*, 2021. V. 15. 646125.
79. Rao M., Tang H., Wu J. *et al.* Thousands of conductance levels in memristors integrated on CMOS // *Nature*, 2023. V. 615. P. 823–829.
80. Liang S., Yin S., Liu L. *et al.* FP-BNN: Binarized neural network on FPGA // *Neurocomputing*, 2018. V. 275. P. 1072–1086.
81. Simons T., Lee D.-J. A Review of Binarized Neural Networks // *Electronics*, 2019. V. 8. P. 661.
82. Zhang W., Yao P., Gao B. *et al.* Edge learning using a fully integrated neuro-inspired memristor chip // *Science*, 2023. V. 381. P. 1205–1211.
83. Balaji A., Das A., Wu Y. *et al.* Mapping Spiking Neural Networks to Neuromorphic Hardware // *IEEE Trans. Very Large Scale Integr. (VLSI) Syst.*, 2020. V. 28. P. 76–86.
84. Yadav D.N., Thangkhiew P.L., Chakraborty S., *et al.* Efficient grouping approach for fault tolerant weight mapping in memristive crossbar array // *Memories — Materials, Devices, Circuits and Systems*, 2023. V. 4. 100045.
85. Zhang B., Uysal N., Fan D. *et al.* Handling Stuck-at-Fault Defects Using Matrix Transformation for Robust Inference of DNNs // *IEEE Transactions on*

- Computer-Aided Design of Integrated Circuits and Systems*, 2020. V. 39. №10. P. 2448—2460.
86. Xu Y., Jin S., Wang Y., Qi Y. Aggressive Fault Tolerance for Memristor Crossbar-Based Neural Network Accelerators by Operational Unit Level Weight Mapping // *IEEE Access*, 2021. V. 9. P. 102828—102834.
87. Xia L., Huangfu W., Tang T., et al. Stuck-at Fault Tolerance in RRAM Computing Systems // *IEEE Journal on Emerging and Selected Topics in Circuits and Systems*, 2018. V. 8 №1. P. 102—115.
88. Li J., Ma L., Sham C.-W., Fu C. A Novel Computing Paradigm for MobileNetV3 using Memristor // arXiv:2402.10512v1 [cs.AR]. 16 Feb 2024. 1—15.
89. Yan B.-N., Chen Y.-R., Li H. Challenges of memristor based neuromorphic computing system // *Sci. China Inf. Sci.*, 2018. V. 61(6). P. 060425, 1—3.
90. Sung C., Hwang H., Yoo I.K. Perspective: a review on memristive hardware for neuromorphic computation // *J. Appl. Phys.*, 2018. V. 124(15). P. 151903, 1—13.

## A Brief Overview of the Typology of Neurons and Analysis of Using Memristor Crossbars

A. Tokarev<sup>a,\*</sup>, I. A. Khorin<sup>b,\*\*</sup>

<sup>a</sup>*MIREA — Russian Technological University (RTU MIREA), Moscow, Russia*

<sup>b</sup>*K.A. Valiev Institute of Physics and Technology of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

\*E-mail: santokar5@gmail.com

\*\*E-mail: khorin@ftian.ru

Neuromorphic technologies using artificial neurons and synapses can offer a more efficient solution for the execution of artificial intelligence algorithms than traditional computing systems. Artificial neurons using memristors have recently been developed, but they have limited biological dynamics and cannot interact directly with artificial synapses in an integrated system. The purpose of the work is to review the levels of complexity and functions of neurons and synapses, as well as to analyze the circuitry of certain types of neurons and neural networks.

**Keywords:** memristor, neural network architecture, memristive crossbar, artificial neuron, artificial synapse

## REFERENCES

1. Strukov D.B., Snider G.S., Stewart D.R., Williams R.S. The missing memristor found // *Nature*, 2008. V. 453. P. 80—83.
2. Roy K., Laiswal A., Panda P. Towards spike-based machine intelligence with neuromorphic computing // *Nature*, 2019. V. 575. P. 607—617.
3. Jeon W.K.G., Lee J., Lee H. et al. Deep learning with GPUs. In S. Kim, & G. C. Deka (Eds.), *Hardware Accelerator Systems for Artificial Intelligence and Machine Learning* (2021). (pp. 167—215). (Advances in Computers; Vol. 122). Academic Press Inc.
4. Capra M., Bussolino B., Marchisio A. et al. Hardware and Software Optimizations for Accelerating Deep Neural Networks: Survey of Current Trends, Challenges, and the Road Ahead // *IEEE Access*, 2020. V. 8. P. 225134—225180.
5. Sebastian A., Le Gallo M., Khaddam-Aljameh R. et al. Memory devices and applications for in-memory computing // *Nat. Nanotechnol.*, 2020. V. 15. P. 529—544.
6. Xia Q.-F., Yang J.-J. Memristive crossbar arrays for brain-inspired computing // *Nat. Mater.*, 2019. V. 18(4). P. 309—323.
7. Jo S.H., Chang T., Ebong I. et al. Nanoscale memristor device as synapse in neuromorphic systems // *Nano Lett.*, 2010. V. 10. P. 1297—1301.
8. Yu S., Wu Y., Jeyasingh R. et al. An electronic synapse device based on metal oxide resistive switching memory for neuromorphic computation // *IEEE Trans. Electron Devices*, 2011. V. 58. P. 2729—2737.
9. Ohno T., Hasegawa T., Tsuruoka T. et al. Short-term plasticity and long-term potentiation mimicked in single inorganic synapses // *Nat. Mater.*, 2011. V. 10. P. 591—595.
10. Pershin Y.V., Di Ventra M. Neuromorphic, digital, and quantum computation with memory circuit elements // *Proc. IEEE*, 2012. V. 100. P. 2071—2080.

11. *Hu S.G., Liu Y., Liu Z. et al.* Associative memory realized by a reconfigurable memristive Hopfield neural network // *Nat. Commun.*, 2015. V. 6. 7522 (2015).
12. *Burr G.W., Shelby R.M., Sidler S. et al.* Experimental demonstration and tolerancing of a large-scale neural network (165 000 synapses) using phase-change memory as the synaptic weight element // 2014 IEEE International Electron Devices Meeting, pp. 29.5.1–29.5.4.
13. *Wong H.-S.P., Lee H.-Y., Yu S. et al.* Metal–oxide RRAM // *Proceedings of the IEEE*, 2012. V. 100. № 6. P. 1951–1970.
14. *Yang J.J., Strukov D.B., Stewart D.R.* Memristive devices for computing // *Nature Nanotechnology*, 2013. V. 8, № 1. P. 13–24.
15. *van de Burgt Y., Lubberman E., Fuller E.J. et al.* A non-volatile organic electrochemical device as a low-voltage artificial synapse for neuromorphic computing // *Nat. Mater.*, 2017. V. 16(4). P. 414–418.
16. *Merolla P.A., Arthur J.V., Alvarez-Icaza R. et al.* A million spiking-neuron integrated circuit with a scalable communication network and interface // *Science*, 2014. V. 345. P. 668–673.
17. *Sourikopoulos I., Hedayat S., Loyez C. et al.* A 4-fJ/spike artificial neuron in 65 nm CMOS technology // *Front. Neurosci.*, 2017. V. 11. 123.
18. *Li C., Belkin D., Li Y. et al.* Efficient and self-adaptive in-situ learning in multilayer memristor neural networks // *Nat. Commun.*, 2018. V. 9. 2385.
19. *Trepel M.* *Neuranatomie: Struktur und Funktion* 7. Auflage, Elsevier. Munchen. 2012. 439 P.
20. *Mead C.* Neuromorphic electronic systems // *Proc. IEEE*, 1990. V. 78. P. 1629–1636.
21. *Kheradpisheh S.R., Ganjtabesh M., Thorpe S.J. et al.* STDP-based spiking deep convolutional neural networks for object recognition // *Neural Networks*, 2018. V. 99. P. 56–67.
22. *Mozafari M., Ganjtabesh M., Nowzari-Dalini A. et al.* Bio-inspired digit recognition using reward-modulated spike-timing-dependent plasticity in deep convolutional networks // *Pattern Recognition*, 2019. V. 94. P. 87–95.
23. *Peng H., Gan L., Guo X.* Memristor based Spiking Neural Networks: Cooperative Development of Neural Network Architecture/Algorithms and Memristors // *Chip*, 2024. V. 3(2). 100093.
24. *Ianov D., Chezhegov A., Kiselev M. et al.* Neuromorphic artificial intelligence systems // *Frontiers in Neuroscience*, 2022. DOI: 10.3389/fnins.2022.959626
25. *Chen A., Datta S., Hu X.S. et al.* A survey on architecture advances enabled by emerging beyond-CMOS technologies // *IEEE Design & Test*, 2019. V. 36. P. 46–68.
26. *Dragoman M., Dragoman D.* *Atomic-Scale Electronics Beyond CMOS*. Springer Nature Switzerland AG. 2021.
27. *Hebb D.O.* *The Organization of Behavior: A Neuropsychological Theory*. John Wiley & Sons, Inc. 1949.
28. *Rosenblatt F.* The perceptron: a probabilistic model for information storage and organization in the brain // *Psychol. Rev.*, 1958. V. 65. 386.
29. *Ивахненко А.Г., Лана В.Г.* *Кибернетические предсказывающие устройства*. Киев – 1965. 219 с.
30. *Werbos P.J.* *Beyond Regression: New Tools for Prediction and Analysis in the Behavioral Sciences*. Harvard Univ. Cambridge, Massachusetts. 1974. 453 p.
31. *Kelley H.J.* Gradient theory of optimal flight paths // *ARS J.*, 1960. V. 30. P. 947–954.
32. *Rumelhart D.E., Hinton G.E., Williams R.J.* Learning representations by back-propagating errors // *Nature*, 1986. V. 323. P. 533–536.
33. *Hopfield J.J.* Neural networks and physical systems with emergent collective computational abilities // *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, 1982. V. 79. P. 2554–2558.
34. *Kohonen T.* Self-organized formation of topologically correct feature maps // *Biol. Cybern.*, 1982. V. 43. P. 59–69.
35. *Manipatruni S., Nikonov D.E., Young I.A.* Beyond CMOS computing with spin and polarization // *Nat. Phys.*, 2018. V. 14. P. 338–343.
36. *Preskill J.* Quantum computing in the NISQ era and beyond // *Quantum*, 2018. V. 2. P. 79.
37. *Solli D.R., Jalali B.* Analog optical computing // *Nat. Photonics*, 2015. V. 9. P. 704–706.
38. *Паун Г., Розенберг Г., Саломаа А.* ДНК-компьютер. Новая парадигма вычислений: пер. с англ. – М.: Мир, 2003. – 528 с.
39. *Mead C.* Neuromorphic electronic systems // *Proc. IEEE*. 1990. V. 78. P. 1629–1636.
40. *Kephart J.O., Chess D.M.* The vision of autonomic computing // *Computer*, 2003. V. 36. P. 41–50.
41. *Kish L.B.* Thermal noise driven computing // *Appl. Phys. Lett.*, 2006. V. 89. 144104.
42. *Unger R., Moult J.* Towards computing with proteins // *Proteins*, 2006. V. 63. P. 53–64.
43. *Upadhyay N.K., Jiang H., Wang Z. et al.* Emerging memory devices for neuromorphic computing // *Adv. Mater. Technol.*, 2019. V. 4. 1800589.
44. *Bengio Y.* Deep Learning of Representations for Unsupervised and Transfer Learning // *JMLR: Workshop and Conference Proceedings*, 2012, V. 27. P. 17–37.
45. *Schmidhuber J.* Deep learning in neural networks: An overview // *Neural Netw.*, 2015. V. 61 P. 85–117.
46. *Chua L.O.* Local activity is the origin of complexity // *Int. J. Bifurc. Chaos*, 2005. V. 15. P. 3435–3456.
47. *Csete M.E., Doyle J.C.* Reverse engineering of biological complexity // *Science*, 2002. V. 295. P. 1664–1669.

48. *Stanley H.E., Amaral L.A., Buldyrev S.V. et al.* Self-organized complexity in economics and finance // Proc. Natl Acad. Sci. USA, 2002. V. 99. P. 2561–2565.
49. *Arthur W.B.* Foundations of complexity economics // Nat. Rev. Phys., 2021. V. 3. P. 136–145.
50. *Wilson H.R.* Voluntary generation of hyperchaotic visuo-motor patterns // Sci. Rep., 2019. V. 9. 13819.
51. *Yao P., Wu H., Gao B., et al.* Fully hardware-implemented memristor convolutional neural network // Nature, 2020. V. 577 P. 641–646.
52. *Hodgkin A.L., Huxley A.F.* A quantitative description of membrane current and its application to conduction and excitation in nerve // J. Physiol., 1952. V. 117(4). P. 500–544.
53. *Kistler W.G.W.M.* Spiking Neuron Models: Single Neurons, Populations, Plasticity. Cambridge University Press. 2002. 498 p.
54. *Izhikevich E.M.* Simple model of spiking neurons // IEEE Trans. Neural Netw., 2003. V. 14. P. 1569–1572.
55. *Segev B.* Methods in Neuronal Modeling: from Ions to Networks, 2nd Edition // Comput. Sci. Eng., 1999. V. 1(1). P. 81–81.
56. *Taherkhani A., Belatreche A., Liet Y. et al.* A review of learning in biologically plausible spiking neural networks // Neural Netw., 2020. V. 122. P. 253–272.
57. *Fang W., Yu Z., Chen Y. et al.* Incorporating Learnable Membrane Time Constant to Enhance Learning of Spiking Neural Networks // 2021 IEEE/CVF International Conference on Computer Vision (ICCV). Montreal, QC, Canada, 2021. P. 2641–2651.
58. *Duan Q., Jing Z., Zou X. et al.* Spiking neurons with spatiotemporal dynamics and gain modulation for monolithically integrated memristive neural networks // Nat. Commun., 2020. V. 11. 3399.
59. *Wang Y.-H., Gong T.-C., Ding Y.-X. et al.* Redox memristors with volatile threshold switching behavior for neuromorphic computing // Journal of Electronic Science and Technology, 2022. V. 20. 100177.
60. *Wang Z.-R., Joshi S., Savel'ev S. et al.* Fully memristive neural networks for pattern classification with unsupervised learning // Nat. Electron., 2018. V. 1(2). P. 137–145.
61. *Kim Y., Kwon Y.J., Kwon D.E., Yoon K.J.* Nociceptive Memristor // Adv. Mater., 2018. V. 30, 1704320.
62. *Davies M., Srinivasa N., Lin T.-H., et al.* Loihi: a neuromorphic manycore processor with on-chip learning // IEEE Micro, 2018. V. 38. №1. P. 82–99.
63. *Imam N., Cleland T.A.* Rapid online learning and robust recall in a neuromorphic olfactory circuit // Nat. Mach. Intell., 2020. V. 2(3). P. 181–191.
64. *Merolla P.A., Arthur J.V., Alvarez-Icaza R., et al.* A million spiking-neuron integrated circuit with a scalable communication network and interface // Science, 2014. V. 345(6197). P. 668–673.
65. *DeBole M.V., Taba B., Amir A., et al.* TrueNorth: Accelerating from zero to 64 million neurons in 10 years // Computer, 2019. V. 52(5). P. 20–29.
66. *Benjamin B.V., Gao P.-R., McQuinn E. et al.* Neurogrid: a mixed-analog-digital multichip system for large-scale neural simulations // Proc. IEEE, 2014. V. 102(5). P. 699–716.
67. *Beck M.E., Shylendra A., Sangwan V.K., et al.* Spiking neurons from tunable Gaussian heterojunction transistors // Nat. Commun., 2020. V. 11(1). P. 1565, 1–8.
68. *Covi E., Donati E., Liang X.-P., et al.* Adaptive extreme edge computing for wearable devices // Front. Neurosci., 2021. V. 15. P. 611300, 1–27.
69. *Pickett M.D., Medeiros-Ribeiro G., Williams R.S.* A scalable neuristor built with Mott memristors // Nat. Mater., 2013. V. 12(2). P. 114–117.
70. *Yi W., Tsang K.K., Lam S.K., et al.* Biological plausibility and stochasticity in scalable VO<sub>2</sub> active memristor neurons // Nat. Commun., 2018. V. 9 P. 4661, 1–10.
71. *Gao L.-G., Chen P.-Y., Yu S.-M.* NbO<sub>x</sub> based oscillation neuron for neuromorphic computing // Appl. Phys. Lett., 2017. V. 111(10). P. 103503, 1–4.
72. *Kumar S., Williams R.S., Wang Z.-W.* Third-order nanocircuit elements for neuromorphic engineering // Nature, 2020. V. 585. 7826. P. 518–523.
73. *Zhang X.-M., Wang W., Liu Q., et al.* An artificial neuron based on a threshold switching memristor // IEEE Electron. Device Lett., 2018. V. 39(2). P. 308–311.
74. *Zhang X.-M., Lu J., Wang Z.-R., et al.* Hybrid memristor-CMOS neurons for in-situ learning in fully hardware memristive spiking neural networks // Sci. Bull., 2021. V. 66(16). P. 1624–1633.
75. *Fu T.-D., Liu X.-M., Gao H.-Y., et al.* Bioinspired bio-voltage memristors // Nat. Commun., 2020. V. 11(1). P. 1861, 1–10.
76. *Li X.-Y., Tang J.-S., Zhang Q.-T., et al.* Power-efficient neural network with artificial dendrites // Nat. Nanotechnol., 2020. V. 15(9) P. 776–782.
77. *Wu W., Wu H., Gao B. et. al.* A methodology to improve linearity of analog RRAM for neuromorphic computing // 2018 IEEE Symposium on VLSI Technology, Honolulu, HI, USA, 2018. P. 103–104.
78. *Kim T., Hu S., Kim J. et al.* Spiking Neural Network (SNN) With Memristor Synapses Having Non-linear Weight Update // Front. Comput. Neurosci., 2021. V. 15. 646125.
79. *Rao M., Tang H., Wu J. et al.* Thousands of conductance levels in memristors integrated on CMOS // Nature, 2023. V. 615. P. 823–829.
80. *Liang S., Yin S., Liu L. et al.* FP-BNN: Binarized neural network on FPGA // Neurocomputing, 2018. V. 275. P. 1072–1086.
81. *Simons T., Lee D.-J.* A Review of Binarized Neural Networks // Electronics, 2019. V. 8. P. 661.

82. *Zhang W., Yao P., Gao B. et al.* Edge learning using a fully integrated neuro-inspired memristor chip // *Science*, 2023. V. 381. P. 1205–1211.
83. *Balaji A., Das A., Wu Y. et al.* Mapping Spiking Neural Networks to Neuromorphic Hardware // *IEEE Trans. Very Large Scale Integr. (VLSI) Syst.*, 2020. V. 28. P. 76–86.
84. *Yadav D.N., Thangkhiew P.L., Chakraborty S., et al.* Efficient grouping approach for fault tolerant weight mapping in memristive crossbar array // *Memories — Materials, Devices, Circuits and Systems*, 2023. V. 4. 100045.
85. *Zhang B., Uysal N., Fan D. et al.* Handling Stuck-at-Fault Defects Using Matrix Transformation for Robust Inference of DNNs // *IEEE Transactions on Computer-Aided Design of Integrated Circuits and Systems*, 2020. V. 39. №10. P. 2448–2460.
86. *Xu Y., Jin S., Wang Y., Qi Y.* Aggressive Fault Tolerance for Memristor Crossbar-Based Neural Network Accelerators by Operational Unit Level Weight Mapping // *IEEE Access*, 2021. V. 9. P. 102828–102834.
87. *Xia L., Huangfu W., Tang T., et al.* Stuck-at Fault Tolerance in RRAM Computing Systems // *IEEE Journal on Emerging and Selected Topics in Circuits and Systems*, 2018. V. 8 №1. P. 102–115.
88. *Li J., Ma L., Sham C.-W., Fu C.* A Novel Computing Paradigm for MobileNetV3 using Memristor // *arXiv:2402.10512v1 [cs.AR]*. 16 Feb 2024. 1–15.
89. *Yan B.-N., Chen Y.-R., Li H.* Challenges of memristor based neuromorphic computing system // *Sci. China Inf. Sci.*, 2018. V. 61(6). P. 060425, 1–3.
90. *Sung C., Hwang H., Yoo I.K.* Perspective: a review on memristive hardware for neuromorphic computation // *J. Appl. Phys.*, 2018. V. 124(15). P. 151903, 1–13.

---

## МОДЕЛИРОВАНИЕ

---

УДК 621.315.592+621.382+620.18+544.18

# МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫХ СВОЙСТВ И ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В ЛЕГИРОВАННЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ 2D ПОЛУПРОВОДНИКАХ

© 2024 г. С. М. Асадов<sup>1,2,3,\*</sup>, С. Н. Мустафаева<sup>4</sup>, А. Н. Маммадов<sup>1,5</sup>, В. Ф. Лукичев<sup>6,\*\*</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа и неорганической химии им. М.Ф. Нагиева,  
Министерства науки и образования Азербайджана, Баку, Азербайджан

<sup>2</sup>Научно-исследовательский институт “Геотехнологические проблемы нефти, газа и химии”,  
Министерства науки и образования Азербайджана, Баку, Азербайджан

<sup>3</sup>Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,  
Министерства науки и образования Азербайджана, Баку, Азербайджан

<sup>4</sup>Институт физики, Министерства науки и образования Азербайджана, Баку, Азербайджан

<sup>5</sup>Азербайджанский Технический Университет,

Министерства науки и образования Азербайджана, Баку, Азербайджан

<sup>6</sup>Физико-технологический институт им. К. А. Валиева Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: mirasadov@gmail.com

\*\*E-mail: lukichev@ftian.ru

Поступила в редакцию 22.07.2024 г.

После доработки 20.09.2024 г.

Принята к публикации 20.09.2024 г.

В рамках теории функционала плотности (DFT) рассчитаны электронная структура, параметры решетки, магнитные и термодинамические свойства  $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$  с моноклинной системой. Изучено влияние степени легирования примесями хрома на свойства суперъячеек  $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ . Расчеты проводились методами *ab initio* в приближении локальной электронной плотности (LDA) и в приближении обобщенного градиента (GGA). В DFT расчетах учитывались спин-орбитальные и кулоновские взаимодействия. Изменение концентрации примеси хрома ( $x = 0.001–0.02$ ) в  $TlInS_2$  не приводит к изменению равновесных параметров решетки и типа магнитного упорядочения в  $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ . Фазовые равновесия и устойчивость бинарных и тройных соединений исследованы термодинамическим методом и методом DFT GGA в тройной системе  $Tl–In–S$ . Построенный изотермический участок фазовой диаграммы при 298 К подтверждает незначительную область гомогенности, на основе промежуточных тройных соединений, системы  $Tl–In–S$ . Энергии образования соединений  $TlInS_2$  и  $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$  ( $x = 0.001–0.02$ ) рассчитаны методом DFT и термодинамически согласуются друг с другом. Энергия образования соединения  $TlInS_2$ , рассчитанная теоретическими методами, также согласуется с экспериментальными данными. Это свидетельствует об адекватности используемых расчетных моделей. С целью определения условий стабильного легирования проанализированы термодинамические свойства фаз системы  $Tl–In–S$ , установлены стабильные состояния многокомпонентных фаз, устойчивые равновесия между бинарными и тройными соединениями системы  $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ . Синтезированы поликристаллы и из них выращены монокристаллы  $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$  с различной концентрацией примеси хрома ( $x = 0, 0.001$  и  $0.02$ ). Изучены кристаллическая структура, термодинамические, диэлектрические, электрические и дозиметрические характеристики монокристаллов  $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ . Проведено сравнение расчетных термодинамических и физических свойств фаз  $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$  с экспериментальными данными.

**Ключевые слова:** многокомпонентный полупроводник,  $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ , теория функционала плотности, электронные свойства, Cr-легирование, монокристаллы, явления переноса, диэлектрические свойства, переменный ток, проводимость, рентгеновская дозиметрия

DOI: 10.31857/S0544126924060058

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время имеется обширная литература по экспериментальным и теоретическим исследованиям структуры и связанных с ней свойств

важных полупроводниковых соединений со слоистой и цепочечной структурой  $TlBC_2$  ( $B = Ga, In, C = S, Se, Te$ ). Чтобы понять и интерпретировать новые структурные свойства таких 2D-материалов,

содержащих атомы примесей, важно знать как электронную, так и кристаллическую структуру, а также влияние примесей на свойства. В связи с этим эксперименты по легированию 2D-материалов важны для выяснения особенностей зонной структуры, стабильности и чувствительности в широком диапазоне энергий выше фундаментальной запрещенной зоны и концентраций легирующей примеси.

В двумерных материалах, где атомы расположены близко друг к другу, вопросы материаловедения, химии, физики, технологии и механики переплетаются и одновременно влияют на структурные свойства.

Это приводит к формированию широкого спектра эффектов, влияющих на важные характеристики, особенно наnano- и микроуровне в материалах. 2D-материалы состоят из одного или нескольких слоев ковалентно связанных атомов: например, графен, гексагональный нитрид бора, дихалькогениды переходных металлов  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ , бинарные  $\text{GaS}$ ,  $\text{GaSe}$  и тройные халькогениды  $\text{TlInS}_2$ ,  $\text{TlGaS}_2$ .

Интерес к необычным и технологически полезным свойствам 2D-материалов связан, в частности, со структурными свойствами и дизайном таких материалов, заключающимся в наложении друг на друга различных структур и 2D-материалов. Полученные слоистые структуры и гетероструктуры характеризуются прочными внутрислойными ковалентными связями и относительно слабыми межслоевыми ван-дер-ваальсовыми (ВДВ) взаимодействиями. Эти анизотропные взаимодействия позволяют регулировать свойства ВДВ слоистых структур путем укладки или деформации между слоями. В данной работе мы рассматриваем результаты наших исследований, полученные в двумерных материалах, содержащих магнитную примесь.

Материалы на основе тройных соединений  $\text{TlBC}_2$  обладают полупроводниковыми, сегнетоэлектрическими, фотоэлектрическими, термоэлектрическими и другими свойствами благодаря своей структуре и наличию в них ряда уникальных физических эффектов.

В частности, материалы на основе 2D структур  $\text{TlInS}_2$  могут быть использованы в микро- и наноэлектронике, в качестве активных материалов фотоприемников видимого и среднего ИК-диапазона. Эти эффекты, в частности, связаны со структурными превращениями в  $\text{TlInS}_2$ . Кристаллическая структура соединения  $\text{TlInS}_2$  характеризуется образованием различных полиморфных модификаций: моноклинной, ромбической, тетрагональной, гексагональной и триклинической системами [1, 2].

Соединение  $\text{TlInS}_2$  с моноклинной системой имеет слоистую структуру и характеризуется анизотропией физических свойств. Исследования электрических свойств монокристаллов  $\text{TlInS}_2$

при постоянном токе (dc-проводимость) [1] и переменном токе (ac-проводимость) [2] показали, что  $\text{TlInS}_2$  характеризуется широкой запрещенной зоной ( $E_g = 2.5$  эВ при  $T = 298$  К) и высоким электрическим сопротивлением ( $\rho \approx 10^{11}$  Ом·см при 298 К).

В литературе мало сведений о строении, связях между атомами и свойствах  $\text{TlInS}_2$ , содержащего магнитные примеси. Концентрация примесей и разная степень их окисления могут по-разному влиять на изменение свойств материалов. Поэтому, в отличие от немагнитных материалов, материалы, легированные магнитными примесями, в частности на основе  $\text{TlInS}_2$ , могут проявлять различную чувствительность.

Ниже мы рассмотрим краткий обзор типичных результатов, полученных на материалах  $\text{TlInS}_2$  с различными легирующими добавками [3–16]. Легированные материалы, полученные на основе  $\text{TlInS}_2$  [3–6] и твердых растворов замещения [7], обладают новыми, улучшенными физическими свойствами, что важно для перспектив применения.

Исследование влияния химического состава кристаллов  $\text{TlIn}_{1-x}\text{Er}_x\text{S}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.01$ ) на их диэлектрические характеристики и параметры локализованных состояний показало следующее [3]. По мере увеличения концентрации примеси эрбия, введенной в кристаллы  $\text{TlIn}_{1-x}\text{Er}_x\text{S}_2$ , действительная и мнимая составляющие их комплексной диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь, а также проводимости кристаллов на постоянном и переменном токе возрастают. С увеличением концентрации эрбия в  $\text{TlIn}_{1-x}\text{Er}_x\text{S}_2$  граничная частота, при которой наблюдалась прыжковая проводимость, линейно смещалась в сторону более высоких частот. Введение эрбия в  $\text{TlIn}_{1-x}\text{Er}_x\text{S}_2$  привело к уменьшению среднего расстояния и времени прыжка, а также к увеличению плотности состояний, локализованных вблизи уровня Ферми.

Исследование частотной дисперсии диэлектрических коэффициентов и проводимости монокристалла  $\text{TlIn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_2$  (0.1 мол.% Sn) показало, что релаксационные потери увеличиваются из-за примеси [4]. Величина  $E_g$  прямых оптических переходов в кристаллах  $\text{TlIn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_2$  уменьшается по сравнению с нелегированным  $\text{TlInS}_2$ . Уменьшение  $E_g$  в  $\text{TlIn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_2$  относительно  $\text{TlInS}_2$  составляет 16 мэВ при 300 К и 53 мэВ при 150 К.

Диэлектрические свойства монокристаллов  $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$  в переменных электрических полях отличаются от свойств нелегированных кристаллов  $\text{TlInS}_2$  [5]. Различия проявляются также и в расчетных параметрах локализованных состояний в монокристаллах  $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$ . Ас-проводимость, плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми, среднее расстояние и время прыжков носителей заряда в  $\text{TlIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$  увеличиваются.

DFT-расчеты электронной структуры, энталпии образования и исследование электрических свойств соединения  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Yb}_x\text{S}_2$  (1 ат.-% Yb) показали следующее [6]. Частичная замена индия примесным иттербием не вносит заметных искажений в моноклинную структуру объемного кристалла  $\text{TIInS}_2$ . Это может быть связано, в частности, с близостью ионных радиусов индия ( $\text{In}^{3+}$  0.92 Å) и примесного иона иттербия ( $\text{Yb}^{3+}$  0.87 Å). Изменения параметров решетки и зонной структуры  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Yb}_x\text{S}_2$  за счет введения примеси иттербия незначительны. Расчеты DFT показывают, что зонная структура  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Yb}_x\text{S}_2$  сохраняет моноклинную структуру слоистого кристалла  $\text{TIInS}_2$ . Электропроводность на переменном токе монокристалла  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Yb}_x\text{S}_2$  подчинялась закону прыжкового механизма переноса заряда. Рассчитаны плотность и энергетический разброс состояний, лежащих вблизи уровня Ферми, среднее время и расстояние прыжков носителей заряда, а также концентрация ловушек, ответственных за ас-проводимость  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Yb}_x\text{S}_2$ .

Исследования края поглощения и фотолюминесценции (ФЛ) в кристаллах твердых растворов  $\text{TIIn}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$  ( $0.25 \leq x \leq 1$ ) при  $T = 10$  К и в диапазоне длин волн 400–620 нм показали следующее [7]. С увеличением концентрации серы в  $\text{TIIn}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$  энергия прямой запрещенной зоны увеличивается от  $E_g = 2.26$  эВ ( $x = 0.25$ ) до 2.56 эВ ( $x = 1$ ). При этом был обнаружен сдвиг полос ФЛ кристаллов  $\text{TIIn}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$  в сторону высоких энергий.

Частичная замена таллия примесными атомами меди незначительно влияет на оптические свойства монокристалла  $\text{TI}_{0.995}\text{Cu}_{0.005}\text{InS}_2$  в спектральном диапазоне длин волн 300–2500 нм [8].

Путем измерения термoluminesценции (ТЛ) монокристаллов  $\text{TIInS}_2:\text{Nd}$  при температуре 10–300 К и скорости нагрева 0.4–1.2 К/с были определены характеристики образующихся дефектов [9]. В  $\text{TIInS}_2:\text{Nd}$  наблюдается сдвиг пика ТЛ в сторону более высоких энергий. При освещении  $\text{TIInS}_2:\text{Nd}$  интенсивность ТЛ-пика и энергия активации уровня ловушки дефекта уменьшаются по сравнению с  $\text{TIInS}_2$  с 19 до 14 мэВ.

Диэлектрические свойства кристаллов  $\text{TIInS}_2:\text{La}$  исследовались при частоте 50 Гц и температуре ниже температуры Кюри ( $T_C$ ) [10]. По сравнению с  $\text{TIInS}_2$ , в  $\text{TIInS}_2:\text{La}$  при температурах ниже  $T_C$  обнаружено состояние дефектной поляризации. Это связано с накоплением объемных зарядов на собственных дефектах глубоких уровней.

Одними из малоизученных примесей в монокристаллах  $\text{TIInS}_2$  являются магнитные примеси  $d$ -элементов  $\text{TIInS}_2:\text{Cr}$  [11,12],  $\text{TIInS}_2:\text{Mn}$  [13],  $\text{TIInS}_2:\text{Fe}$  [14].

Влияние ускоренных электронов на структуру, размер кристаллитов и поверхность монокристалла

$\text{TIIn}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{S}_2$  исследовано в работе [11]. Облучение  $\text{TIIn}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{S}_2$  электронами с энергией 2 МэВ увеличивает высоту шероховатостей поверхности с 72 до 152.9 нм. Облучение  $\text{TIIn}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{S}_2$  электронами с флюенсом  $2 \times 10^{17}$  электронов/см<sup>2</sup> увеличивает размер кристаллитов с 36.87 нм до 41.76 нм. Микротвердость монокристаллов  $\text{TIIn}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{S}_2$ , облученных электронами с энергией 2 МэВ и флюенсом до  $1.5 \times 10^{17}$  эл/см<sup>2</sup>, увеличивается, а  $E_g$  уменьшается [12].

Рентгеноструктурный анализ и спектры ЭПР поглощения образцов  $\text{TIInS}_2:0.3\%$  Mn показывают, что примесь Mn присутствует в решетке  $\text{TIInS}_2$  в различных спиновых конфигурациях (S) [13]. Валентное состояние  $\text{Mn}^{4+}$  соответствует электронным конфигурациям  $3d^3$  ( $S = 3/2$ ) и  $3d^{14}s^2$  ( $S = 1/2$ ). В спектрах ЭПР обнаружен пик (интенсивная резонансная линия) в области 326.02 мТл. Пик ЭПР связан с наличием локального магнитного поля, возникающего от кластеров, содержащих  $\text{Mn}^{4+}$  в решетке.

Спектры ЭПР образцов  $\text{TIInS}_2:\text{Fe}$  исследовались при комнатной температуре [14]. Форма спектра ЭПР связана с переходами между спиновыми мультиплетами иона  $\text{Fe}^{3+}$ . Ионы  $\text{Fe}^{3+}$  расщепляются в локальном кристаллическом поле лиганда ромбической симметрии. Ионы  $\text{Fe}^{3+}$  замещают ионы  $\text{In}^{3+}$  в тетраэдрических комплексах  $\text{InS}_4$ , а ромбическое искажение связано с расположением ионов Ti в тригональных полостях между тетраэдрическими комплексами  $\text{InS}_4$ .

Из анализа приведенных выше результатов исследования свойств материалов  $\text{TIIn}_{1-x}\text{M}_x\text{S}_2$  следует, что M-легирование (M-легирующая примесь) приводит к изменению параметров электронной структуры, электрических и магнитных свойств. Подобные зависимости свойств от степени легирования обнаружены и в других 2D-материалах.

Некоторые примеси, например, примеси переходных металлов, даже в малых концентрациях могут сильно изменить проводимость полупроводника. К таким примесям относятся атомы хрома, которые приводят к появлению избыточного количества либо свободных электронов, либо дырок. Это зависит от степени окисления хрома в соединении. Хром имеет степени окисления +2, +3 и +6. Их называют соответственно донорными примесями (отдающими электроны) или акцепторными примесями (забирающими электроны). Примеси неспаренного спинового 3d-состояния переходного металла в  $\text{MoS}_2$  приводят к изменению, например, магнитных свойств. В пленках  $\text{MoS}_2:\text{Cr}$  3d- и 4s-орбитали примесного атома Cr ( $3d^54s^1$ ) в основном состоянии имеют 6 неспаренных электронов с магнитным моментом  $6 \mu_B$  [15]. Примесь Cr в  $\text{MoS}_2$  модифицирует химическую связь между слоями. Связь между Cr и  $\text{MoS}_2$  переводит 0.46 электронов на 4p-орбиталь. Такая химическая связь удаляет

0.69 и 1.05 электронов с  $4s$ - и  $3d$ -орбиталей соответственно. Уменьшение числа неспаренных электронов на  $4s$ - и  $3d$ -орбиталах снижает магнитный момент атома Cr в  $\text{MoS}_2$  от 6  $\mu_{\text{B}}$  до 3.502  $\mu_{\text{B}}$ .

Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) полупроводникового материала, прозрачного для видимого света, тонких пленок оксида индия-олова  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.9}(\text{SnO}_2)_{0.1}$ , легированного Cr, показывают следующее [16]. В ITO:Cr примесь находится в степени окисления  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{6+}$ . Структура пленок ITO:Cr содержит структурные дефекты из-за различия ионных радиусов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{6+}$ , а также кислородных вакансий. Структурные дефекты увеличивают концентрацию носителей и уменьшают их подвижность в ITO:Cr. Увеличение концентрации примеси Cr и уменьшение размера кристаллитов ITO:Cr увеличивает плотность поверхностных электронных состояний.

Из приведенных примеров следует, что изменение свойств легированных материалов по сравнению с нелегированными связано с модификацией электронной структуры матрицы. В частности,  $d$ -состояния примесей замещения влияют на электронные и магнитные свойства, а также кристалличность материала. Иными словами, введение в состав полупроводников примесей замещения – атомов  $d$ -элементов – позволяет регулировать их электронные и магнитные свойства.

В случае  $d$ -примеси хрома ( $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{6+}$ ) в двумерной матрице соединения  $\text{TIInS}_2$  примеси могут выступать в качестве электронных или дырочных легирующих добавок. При замене атомов индия легирующими атомами хрома концентрация носителей электронов в  $\text{TIInS}_2:\text{Cr}$  увеличится, т.е.  $\text{Cr}^{3+}$  в этом случае будет электронной примесью. Противоположный эффект легирования будет оказывать примесь  $\text{Cr}^{6+}$ , которая в  $\text{TIInS}_2:\text{Cr}$  будет дырочной примесью. Учитывая вышеизложенное, можно ожидать, что в обоих случаях в системе  $\text{TIInS}_2:\text{Cr}$  произойдет сдвиг уровня Ферми ( $E_F$ ) за счет увеличения (уменьшения) концентрации электронов. Изменение  $E_F$  будет происходить в области энергий занятых электронных состояний 2D-материала: дна зоны проводимости (для  $\text{Cr}^{3+}$  – электронной примеси) или потолка валентной зоны (для  $\text{Cr}^{6+}$  – дырочной примеси). Таким образом, для 2D-полупроводников  $\text{TIInS}_2:\text{Cr}$  с примесью хрома следует ожидать перехода полупроводник  $\rightarrow$  магнитный полупроводник.

Целью данной работы был *ab initio* расчет структурных свойств, термодинамический анализ системы  $\text{TI}-\text{In}-\text{S}-\text{Cr}$  и исследование зависимости структурно чувствительных свойств от состава 2D-полупроводников с моноклинной структурой  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$ . Вторая цель – экспериментальное исследование эффекта частичного замещения индия примесью хрома (Cr), диэлектрических характеристик, проводимости на переменном токе

и рентгеновских дозиметрических характеристик выращенных монокристаллов  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  ( $x = 0$ , 0.005 и 0.01).

Решение этих задач позволит установить качественный и количественный набор новых структурных свойств  $\text{TIIn}_{1-x}\text{M}_x\text{S}_2$  по сравнению с  $\text{TIInS}_2$ . Кроме того, определение важных характеристик  $\text{TIIn}_{1-x}\text{M}_x\text{S}_2$  может дать практическую информацию о материале для электронных и оптоэлектронных устройств или управлять его свойствами.

Ниже представлены результаты теоретических расчетов электронной структуры, свойств, термодинамических функций и измерений электрических, диэлектрических и рентгенодозиметрических характеристик выращенных слоистых монокристаллов  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  с моноклинной структурой.

## 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

**2.1. Расчеты зонной структуры.** Расчеты зонной структуры проводились на основе теории функционала плотности (DFT) с использованием пакета ATK. Исходные электронные конфигурации атомов соединения  $\text{TIInS}_2:\text{Cr}$  рассматривались в основном состоянии:  $\text{TI} - [\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$ ,  $\text{In} - [\text{Kr}] 4d^{10}5s^25p^1$ ,  $\text{S} - 3s^23p^4$ ,  $\text{Cr} - [\text{Ar}] 3d^54s^1$ . DFT-расчеты параметров решетки выполнены для моноклинной структуры  $C/2c$ ,  $Z = 16$  суперячеек на основе  $\text{TIInS}_2$ . Использовались суперячейки, содержащие 32 атома, в том числе ячейки, легированные хромом Cr. В DFT за все многочастичные взаимодействия отвечает обменно-корреляционный потенциал. Влияние обменно-корреляционного потенциала на полную энергию системы  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  учитывалось в рамках приближения локальной плотности (LSDA) и обобщенного градиентного приближения (GGA-PBE). Расчеты изменения энергии при легировании хромом проведены для основы решетки  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$ , включая валентные  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -орбитали составляющих атомов. В расчетах использовалось низкоэнергетическое приближение атомного ядра, в котором состояния ядра пересчитываются после каждой итерации [17–22].

Структуры суперячеек кристаллов  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  были оптимизированы путем изменения положения атомов компонентов, формы и объема элементарной ячейки. Энергия обрезания плоской волны в расчетах самосогласованного поля составила 300 эВ. Для зоны Бриллюэна моноклинной структуры использовалась схема генерации  $k$ -точек методом Монхорста–Пака с плоской сеткой  $2 \times 2 \times 2$  и  $4 \times 4 \times 2$  точек (рис. 1).

Эти условия обеспечивают сходимость расчета по полной энергии элементарной ячейки, которая составила  $> 5 \times 10^{-6}$  эВ/атом. Порог сходимости межатомных сил составил  $10^{-4}$  эВ/Å. Указанный набор величин для расчета электронных состояний

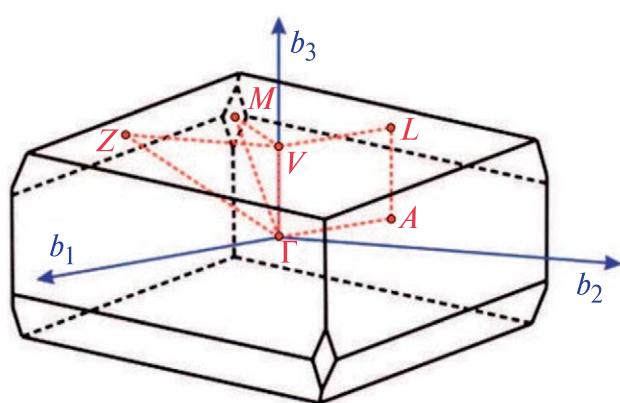


Рис. 1. Первая зона Бриллюэна кристаллической решетки базоцентрированной моноклинной системы.

обеспечил высокую точность расчета зонных параметров суперъячеек  $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ .

**2.2. Синтез поликристаллов.** Полупроводниковые материалы на основе  $TlInS_2:Cr$ , содержащие примесь хрома,  $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$  ( $x = 0.005$  и  $0.01$ ) синтезированы из особо чистых элементов  $Tl$  ( $Tl-00$ ),  $In$  ( $In-000$ ),  $S$  (ос. ч. 16-5),  $Cr$  марки X99H1. Стехиометрические количества соответствующих элементов (компонентов) взвешивали и помещали в кварцевые ампулы для синтеза многокомпонентных  $TlInS_2$  и  $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ .

Поликристаллы  $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$  были получены сплавлением исходных компонентов в

электропечи по методике, описанной нами ранее в работах [1-4]. Компоненты взяты в стехиометрическом соотношении и синтез проведен в кварцевых ампулах, вакуумированных до  $10^{-3}$  Па. Ампулы с образцами  $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$  первоначально нагревали со скоростью 20-30 К/ч до температуры 720 К, при которой выдерживали 24 ч. Затем температуру ампулы повышали до 1050 К и выдерживали 5 ч. Далее ампулу с образцами охлаждали до комнатной температуры со скоростью 10-20 К/ч и получали поликристаллы. Гомогенизирующий отжиг синтезированных поликристаллических образцов  $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$  проводился в вакууме  $10^{-3}$  Па при температуре 670 К в течение 120 ч. После такого отжига образцов ампулы с образцами закаливались в холодную воду. Полноту синтеза образцов  $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ , их однородность и индивидуальность контролировали методами дифференциального-термического анализа (ДТА) и рентгенофазового анализа (РФА). С помощью анализатора СТА 449 F3 Юпитер определена температура плавления ( $T_m$ ) материалов на основе  $TlInS_2$  ( $T_m = 1041$  К). Рентгенограммы порошкообразных образцов получены на дифрактометре D8-ADVANCE (CuK $\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1,5418$  Å) в режиме  $0,5^\circ < 2\theta < 80^\circ$  при 40 кВ и 40 мА. Анализ рентгенограмм (рис. 2) синтезированных образцов проводился с использованием базы данных ICDD PDF-4 и экспериментально определялись значения параметров решетки  $TlInS_2$  при комнатной температуре.

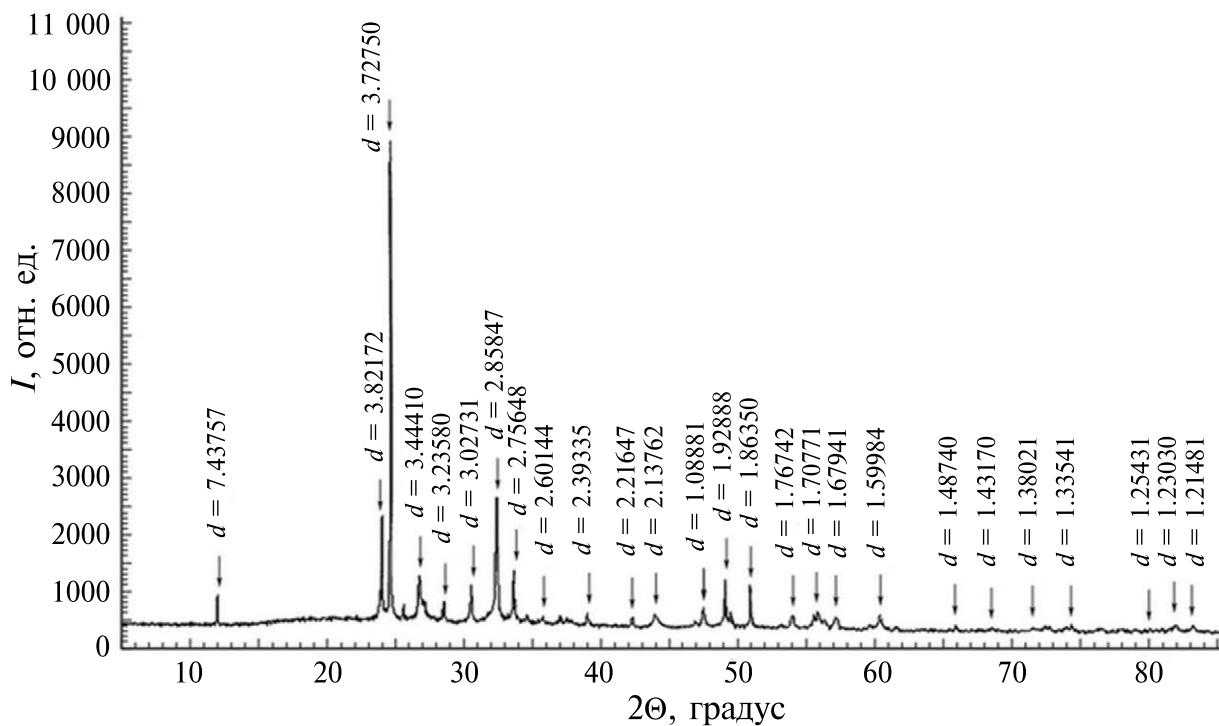


Рис. 2. Рентгенограмма  $TlIn_{0.99}Cr_{0.01}S_2$ .

**2.3. Выращивание монокристаллов.** Монокристаллы образцов  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  ( $x = 0, 0.005$  и  $0.01$ ) выращивались методом Бриджмена–Стокбаргера [4]. Из синтезированных поликристаллов  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  выращивали монокристаллы в вакуумированных до  $10^{-3}$  Па и запаянных кварцевых ростовых ампулах. Ампулы имели длину 30 мм, диаметр 9 мм с конусообразным дном. Поликристаллический образец заданного состава  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  массой 10 г загружали в ростовую ампулу, которую вакуумировали и запаивали. Затем ампулу с образцом помещали в трубчатую вертикальную двухзонную электропечь установки выращивания монокристаллов. Температуру каждой из двух зон печи (верхней “горячей зоны” —  $\leq 1050$  К и нижней “холодной” или зоны роста монокристаллов —  $\leq 1041$  К) контролировали отдельно друг от друга. Точность поддержания температуры в двухзонной печи составляла  $\pm 0.5$  К. Максимальная температура “горячей” зоны печи составляла 1050 К. Градиент температуры на фронте кристаллизации составлял 2–3 К/мин. Образец  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  в ампуле, помещенной в “горячую” зону печи, расплавляли и выдерживали 1–2 ч. Затем ампула с расплавом  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  перемещалась из “горячей” зоны печи в “холодную” зону со скоростью 0.1–0.2 мм/ч, где выращивался монокристалл. Далее температуру “холодной” зоны печи с ампулой снижали до 700 К и отжигали выращенный монокристалл в течение 100 ч. Отожженный монокристалл  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  в ампуле охлаждали до комнатной температуры в режиме выключенной печи. Таким образом были получены однородные темно-оранжевые монокристаллы  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$ .

Выращенные монокристаллы  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  были однофазными и кристаллизовались в моноклинной структуре с симметрией пространственной группы  $C/2c$ ,  $Z = 16$ . Монокристалл  $\text{TIInS}_2$  имел следующие параметры решетки:  $a = 10.9017$ ;  $b = 10.9412$ ;  $c = 15.1809$  Å. Частичная замена индия на примесь хрома в решетке  $\text{TIInS}_2$  существенно не меняет параметры решетки. Это можно объяснить тем, что октаэдрические радиусы  $\text{Cr}^{3+}$  (0.61 Å) и  $\text{Cr}^{6+}$  (0.44 Å) в  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  меньше ионного радиуса  $\text{In}^{3+}$  (0.80 Å).

**2.4. Диэлектрические измерения.** Образцы  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  были изготовлены в виде плоских конденсаторов, плоскость которых была перпендикулярна кристаллографической с-оси слоистого кристалла. В качестве электрода для образцов  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  использовалась серебряная паста Leitsilber. Толщина образцов составляла (1.5–2.0)  $\times 10^{-2}$  см, площадь пластин —  $(1.2–1.8) \times 10^{-1}$  см<sup>2</sup>.

Диэлектрические характеристики монокристаллов  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  измерялись резонансным методом [3–6]. Характеристики измерялись на

резонаторе при комнатной температуре. Диапазон частот переменного электрического поля составлял  $f = 5 \times 10^4$ – $3.5 \times 10^7$  Гц при измерениях характеристик. Максимальные отклонения измерений от средних значений составили 3–4% по диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) и 7% по тангенсу диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta$ ). Воспроизводимость резонансного положения характеристик составила  $\pm 0.2$  пФ по емкости и  $\pm 1.0$ – $1.5$  по добротности ( $Q = 1/\text{tg}\delta$ ) деления шкалы резонатора.

**2.5. Дозиметрические измерения.** Методику измерения рентгенодозиметрических характеристик монокристаллических образцов мы описали в [23–25]. Использовалась лабораторная рентгеновская установка, где в качестве источника рентгеновского излучения использовалась установка типа УРС с рентгеновской трубкой БСВ-2(Cu). Рентгеновское излучение при проведении рентгеновских дозиметрических измерений направлялось в межконтактную область образца  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$ . Интенсивность рентгеновского излучения контролировали путем изменения тока в рентгеновской трубке при каждом заданном значении ускоряющего потенциала на ней. Абсолютные значения доз рентгеновского излучения измерялись рентгеновским дозиметром ДРГЗ-02. Изменение величины тока в исследуемых образцах под воздействием рентгеновского излучения регистрировали в режиме малого сопротивления нагрузки ( $R_l \ll R_c$ ) с помощью электрометрического усилителя типа У5–9. Для измерения рентгеновских дозиметрических характеристик были подготовлены образцы монокристаллов  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  ( $x = 0$  и  $0.005$ ) (по 5 штук) в планарном варианте. Контакты к образцам  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  создавались путем нанесения серебряной пасты Leitsilber на боковые торцы образцов.

Размеры образцов составляли  $(8 \times 3 \times 1)$  мм. Фактическую характеристику в партии из 5 образцов кристалла ( $x_{\text{acs}}$ ) рассчитывали по формуле  $x_{\text{acs}} = \sum_{i=1}^n x_i / n$ , где  $x_i$  — единичное значение характеристики кристалла;  $n$  — общее количество единичных значений характеристик в партии. Стандартное отклонение измеренных характеристик образцов из 5 штук в партии  $S_{\text{acs}}$  рассчитывали по формуле:  $S_{\text{acs}} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_{\text{acs}} - x_i)^2}$ . Стандартное отклонение было близко к 0 для измеренных характеристик образцов.

Рентгеновские дозиметрические измерения монокристаллических образцов проводились в диапазоне мощностей доз радиации  $E = 0.75$ – $78.05$  Р/мин и эффективной рентгеновской жесткости (энергия рентгеновского излучения)  $V_a = 25$ – $50$  кэВ при комнатной температуре.

Коэффициент рентгеновской чувствительности образцов определялся по формуле:

$$K = \frac{I_E - I_0}{U \cdot E}, \quad (1)$$

где  $I_E$  – величина тока, протекающего через образец при его облучении рентгеновским излучением мощностью дозы  $E$ ;  $I_0$  – значение темнового тока;  $U$  – величина постоянного внешнего электрического напряжения, приложенного к образцу.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Расчеты DFT

**3.1.1. Расчет структур.** Атомные структуры суперъячеек  $\text{TIInS}_2$  и  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  аналогичны. Результаты расчета представлены на рис. 3, а, б. Оптимизированные структуры  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  имеют моноклинную структуру с пространственной группой (пространственной группой)  $C2/c$  (№ 15).

Катионы примеси хрома, замещающие катионы индия, окружены тремя и/или шестью анионами серы. При этом в ячейке кристаллов  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  формируется слегка искаженная тетраэдрическая и/или октаэдрическая структура. Рассчитанные параметры решетки стехиометрического  $\text{TIInS}_2$   $a = 10.902$ ,  $b = 10.945$ ,  $c = 15.181$  Å согласуются с экспериментальными данными ( $a = 10.9017$ ;  $b = 10.9412$ ;  $c = 15.1809$  Å) и результатами предыдущих расчетов [18].

Химический состав образцов определялся методом химического анализа. Точность химического анализа составила 0.3%. Влияние легирования Cr на смещение атомов кристаллической решетки  $\text{TIInS}_2$  относительно узлов каждой подрешетки  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  оценивали по среднеквадратичному смещению атомов (MSAD). MSAD в  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  определялось методом дифракции

нейтронов:  $\text{MSAD} = \left( \frac{1}{N} \right) \sum_i \left( R_i - R_i^{\text{ideal}} \right)^2$ , где  $i$  – индексы всех атомных позиций  $R_i$  для  $N$  атомов,  $R_i^{\text{ideal}}$  – координаты узлов кристаллической решетки. Усредненное среднеквадратичное смещение атомов в  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  мало чем отличается от значений MSAD для атомов стехиометрического  $\text{TIInS}_2$ . Разница между этими значениями MSAD составляет  $\leq 5\%$ .

Таким образом, установлено, что при введении примеси Cr ( $x = 0.001$ -0.1) параметры решетки  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  изменяются незначительно. Отсюда можно предположить, что структурный фактор не является основным фактором, влияющим на свойства  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  при легировании Cr. При введении примеси Cr происходит перестройка электронной подсистемы  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$ . В этом случае обнаруживается переход полупроводник  $\rightarrow$  магнитный полупроводник. Остановимся подробнее на термодинамической стабильности и электронных свойствах рассматриваемых материалов.

При высокой концентрации примеси Cr ( $x > 0.1$ ) может существовать и другой вариант. Замена части атомов индия в моноклинном  $\text{TIInS}_2$  примесными атомами хрома, отличающимися внешней валентной электронной конфигурацией, может привести к появлению статических искажений в подрешетке  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$ . Это может увеличить общее среднеквадратичное смещение атомов  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  по сравнению с  $\text{TIInS}_2$ . Следовательно, замена части атомов In на Cr в решетке соединения  $\text{TIInS}_2$  может изменить динамические характеристики его кристаллической решетки.

**3.1.2. Расчет стабильности.** Величина  $\Delta_f H_T$  химического соединения характеризует изменение энталпии (тепловой энергии) в реакции образования одного моля этого соединения из простых веществ, устойчивых при данной температуре. Величина  $\Delta_f H_T$  меняется в зависимости от температуры, давления, состояния и количества веществ, участвующих в реакции образования соединения. Поэтому для сравнения принимается, что каждая конкретная реакция характеризуется стандартным изменением молярной энталпии  $\Delta_f H_{298}^0$  или  $\Delta H_m^0$  (298 K) при давлении 1 атм (101.325 кПа). Стандартная молярная энталпия образования соединения является мерой его термодинамической стабильности и прочности.

Рассмотрим изменение стандартной энталпии образования одного моля химического соединения из входящих в него компонентов при температуре  $T$ . В этом случае изменение молярной энталпии будет иметь вид

$$\Delta_f H_T^0 = \Delta_f H_0^0 + \int_0^T \Delta C_p dT, \quad (2)$$

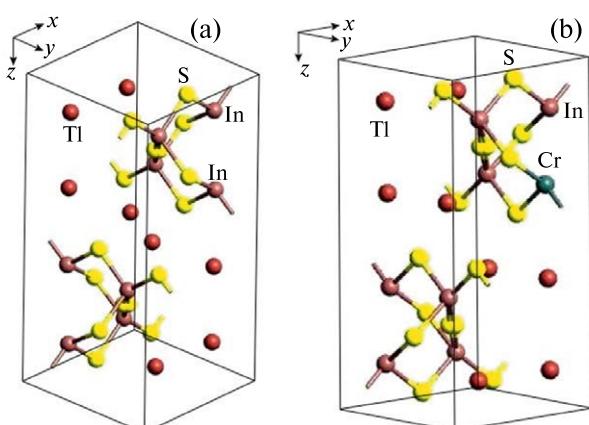


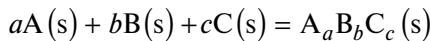
Рис. 3. Атомная структура элементарной ячейки кристаллов  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  с моноклинной системой (пр. гр.  $C2/c$ ): а)  $x = 0$ , б)  $x = 0.01$ .

где  $\Delta_f H_0^0$  – энталпия образования химического соединения при 0 К,  $\Delta C_p$  – молярная теплоемкость вещества при постоянном давлении. Теплоемкость характеризует количество тепловой энергии, необходимое для изменения температуры вещества на

$$\begin{aligned} \Delta_f H_T^0(A_a B_b C_c) = & H_T^0(A_a B_b C_c) - (a)H_0^0(A) - (b)H_0^0(B) - (c)H_0^0(C) + \\ & + \int_0^T [C_p(A_a B_b C_c) - (a)C_p(A) - (b)C_p(B) - (c)C_p(C)] dT. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь энталпии образования простых веществ элементов А, В и С ( $H_0^0(A)$ ,  $H_0^0(B)$  и  $H_0^0(C)$ ) равны нулю.

Величина  $C_p$  соединений, например,  $A_a B_b C_c$ , мало чем отличается от суммы данных  $C_p$  атомных элементов А, В и С при 298 К [6]. Это приблизительно соответствует правилам Майера–Келли  $C_p = a + bT - cT^{-2}$  и Неймана–Коппа



Учитывая это, при расчете энергии образования соединения  $A_a B_b C_c$  изменение  $C_p = f(T)$  можно принять равным нулю в диапазоне 0–298 К.

$$\Delta_f U_0^0(A_a B_b C_c) = E_f(A_a B_b C_c) = \left( \frac{1}{a + b + c} \right) [E_{A_a B_b C_c}^{\text{total}} - (aE_A + bE_B + cE_C)]. \quad (5)$$

С учетом оптимизированных параметров элементарной ячейки  $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$  энергия (энталпия)

$$E_f = [E_{TlInS_2:Cr}^{\text{total}} - (E_{Tl} + (1-x)E_{In} + 0.5E_{S_2} + xE_{Cr})], \quad (6)$$

где  $E_{TlInS_2:Cr}^{\text{total}}$  – полная энергия соединения  $TlInS_2$ , содержащего примесь хрома, на единицу формулы  $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ ,  $E_{Tl}$ ,  $E_{In}$  и  $E_S$  – энергии элементов Tl, In и S соответственно (на один атом).

Для расчета энергии образования  $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$  принимали, что соединение образуется из элементов со структурой в их стандартном состоянии – Tl (гексагональная сингония, пр. гр.  $P6_3 / mmc$  (№ 194), In (тетрагональная сингония, пр. гр.  $I4 / mmm$  (№ 139), S (орторомбическая сингония, пр. гр.  $Fddz$  (№ 70) и примеси Cr (кубическая объемноцентрированная сингония, пр. гр.  $Im\bar{3} m$  (№ 229) при 298.15 К.

Энталпия образования ( $E_f \approx H^0$ )  $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$  с моноклинной системой (пр. гр.  $C2 / c - C_{2h}^6$ ) рассчитана при  $T = 0$  К. По данным DFT GGA-PBE она согласуется с теоретическими данными  $TlInS_2$  [6] и составляет, например, для состава  $x =$

единицу. При образовании соединения мы предполагаем, что фазового превращения нет.

Тогда мы можем вычислить значение  $\Delta_f H_0^0$  химического соединения. В частности, для тройного соединения  $A_a B_b C_c$  можно записать уравнение

Учитывая вышесказанное, можно считать, что  $\Delta_f H_T^0(A_a B_b C_c) \approx \Delta_f H_0^0(A_a B_b C_c)$ . Отсюда мы можем заменить значение  $\Delta_f H_0^0$ , на изменение внутренней энергии  $\Delta_f U_0^0(A_a B_b C_c)$ .

$$\Delta_f H_0^0(A_a B_b C_c) = \Delta_f U_0^0(A_a B_b C_c) \quad (4)$$

Здесь внутренняя энергия ( $U$ ) является суммой кинетической и потенциальной энергии молекул соединения  $A_a B_b C_c$ . Другими словами, величина  $\Delta_f U_0^0(A_a B_b C_c)$  характеризует энергию образования стабильной конфигурации соединения  $A_a B_b C_c$ . Для DFT расчетов энергии образования  $E_f(A_a B_b C_c)$  на один атом можем записать

образования при нулевой температуре была рассчитана по уравнению [6]:

где  $E_{TlInS_2:Cr}^{\text{total}}$  – полная энергия соединения  $TlInS_2$ , содержащего примесь хрома, на единицу формулы  $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ ,  $E_{Tl}$ ,  $E_{In}$  и  $E_S$  – энергии элементов Tl, In и S соответственно (на один атом).

$= 0.001 H^0(TlIn_{0.999}Cr_{0.001}S_2) = -207$  кДж/моль. Отрицательное значение  $H^0(TlIn_{1-x}Cr_xS_2)$  указывает на то, что реакция образования соединения из компонентов является экзотермическим процессом.

**3.1.3. Расчет зонной структуры.** Теория функционала плотности со спин-орбитальной связью [22] и коррекцией плотности DC-DFT [26] может повысить точность расчетов зон. Спин-орбитальное взаимодействие (СОВ) – результат взаимодействия внутреннего электронного спина частиц с их орбитальным движением вокруг атомного ядра. СОВ может влиять на энергетический спектр частицы, а также на перенос электрона. В СОВ орбитальное движение электронов создает магнитное поле, которое взаимодействует со спиновым магнитным моментом электрона. При этом энергетический спектр электрона модифицируется и происходит спин-орбитальное расщепление.

СОВ влияет на энергетические уровни в кристалле и определяет его электронные и оптические свойства. СОВ может привести к смещению и/или инверсии энергетических уровней, а также магнитной анизотропии. Это дает возможность использовать СОВ для контроля электрических и магнитных свойств материалов. Это важно для различных технологических приложений. Например, в полупроводниках СОВ может приводить к спин-решеточной релаксации (CPP). CPP возникает, когда устанавливается равновесие между спиновой системой и тепловыми колебаниями решетки. В этом случае электроны со спином вверх и вниз рассеиваются по-разному от дефектов кристаллической решетки. CPP может использоваться в различных устройствах спинtronики.

В теории атомного спектра спин-орбитальное взаимодействие многоэлектронных атомов имеет свои особенности. При рассмотрении СОВ учитываются соответствующие два электронных момента: орбитальный момент  $L$  и спин  $S$  – вращение, которое создает магнитный момент. Для всех электронов сумма угловых моментов остается неизменной при многократном взаимодействии. Тогда полный момент импульса электрона для атома с  $N$  электронами будет определяться как:

$$\vec{J} = \sum_{i=1}^N \vec{L}_i + \sum_{i=1}^N \vec{S}_i, \quad (7)$$

где вектор  $J$  – оператор, который описывает полный угловой момент электрона, а базис квантовых чисел отображает диагональ гамильтониана:  $|n, l, s, j, m_j|$ .

Гамильтониан спин-орбитального эффекта всех электронов имеет вид:

$$H_{SO} = \frac{\alpha^2}{2} \left\{ \sum_{i=1}^N \left[ \frac{Z \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i}{r_i^3} - \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{r_{ij}^3} (\vec{L}_{ij} \cdot \vec{S}_i + \vec{L}_{ji} \cdot \vec{S}_i) \right] \right\}, \quad (8)$$

где  $a \equiv e^2 / (4\pi\epsilon_0\hbar c) = 7.297 \times 10^{-3}$  – постоянная тонкой структуры,  $Z$  – заряд атома,  $r_i$  – радиальная координата электрона  $i$ ,  $r_{ij} = |\vec{r}_{ij}| \equiv |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$  – расстояние между электронами  $i$  и  $j$ .  $\vec{L}_{ij}$  ( $\vec{L}_{ji}$ ) – некоторая часть орбитального углового момента электрона  $i$  ( $j$ ), обусловленная кулоновским взаимодействием с электроном  $j$  ( $i$ ).

Спин-орбитальный гамильтониан эффективного заряда ядра  $Z_{\text{eff}}$  можно оценить по уравнению:

$$H_{SO} = \frac{\alpha^2}{2} \left\{ \sum_{i=1}^N \left[ \frac{Z_{\text{eff}} \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i}{r_i^3} - \sum_{i=1}^{N_v} \xi(r_i) \vec{L}_{ji} \cdot \vec{S}_i \right] \right\} \quad (9)$$

В уравнении (9) суммы необходимо брать только по  $N_v$ -валентным электронам, расположенным вне заполненных орбиталей. Здесь  $\xi(r_i)$  – функция радиальной тонкой структуры. Этот

усредненный параметр можно получить из атомных спектров или рассчитать количественно.

Спин-орбитальное взаимодействие приводит к сдвигам атомных энергетических уровней электрона в твердом теле. Это происходит за счет электромагнитного взаимодействия между магнитным диполем электрона, его орбитальным движением и электростатическим полем положительно заряженного ядра. При учете спин-орбитальной связи в процедуре расчета будем считать, что взаимодействие спина электрона с полем относительно движущегося заряда приводит к появлению магнитной индукции.

В рамках современной теории функционала плотности (CDFT) [27,28] предположим, что спин-орбитальное взаимодействие индуцирует плотность парамагнитного тока  $\vec{j}_{p,0}$  одноэлектронных спинорных функций  $\{\phi_j\}$ . Орбитальный вклад при этом определяется выражением

$$\vec{j}_{p,0} = -\frac{i}{2} \sum_j (\phi_j \vec{\nabla} \phi_j - [\vec{\nabla} \phi_j] \phi_j). \quad (10)$$

Тогда аналоги спина с использованием матриц Паули  $\sigma_u$  будут определяться как

$$\vec{j}_{p,u} = -\frac{i}{2} \sum_j (\phi_j \sigma_u \vec{\nabla} \phi_j - [\vec{\nabla} \phi_j] \sigma_u \phi_j) \forall u \in \{x, y, z\}. \quad (11)$$

Вектор спиновой намагниченности в неколлинеарной (векторы, не лежащие на одной прямой) двухкомпонентной системе определяется как

$$\vec{m} = \sum_j \phi_j^\dagger \vec{\sigma} \phi_j \quad (12)$$

Такая система будет включать одноэлектронные спинорные функции  $\phi_j^\dagger$  и вектор  $\vec{\sigma}$ , состоящий из  $(2 \times 2)$  спиновых матриц Паули

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (13)$$

С учетом вышесказанного полная плотность частиц  $\rho$  и неколлинеарная спиновая плотность  $s$  будут определяться как

$$\rho = \sum_j \phi_j \phi_j^\dagger \quad (14)$$

$$s = (\vec{m} \cdot \vec{m})^{\frac{1}{2}} = \sqrt{m_x^2 + m_y^2 + m_z^2} \quad (15)$$

Обменно-корреляционный (ХС) потенциал определяется на основе нерелятивистского приближения функционала плотности в виде

$$\rho \uparrow = (\rho + s) / 2 \quad (16, a)$$

$$\rho \downarrow = (\rho - s) / 2 \quad (16, b)$$

В этом приближении учитываются плотности электронов со спином вверх и вниз. Такая модель CDFT может улучшить результаты самосогласованных расчетов спин-орбитальных взаимодействий в твердом теле.

Анализ функционала плотности с коррекцией плотности (DC-DFT) и критерии применения DC-DFT рассмотрены авторами [26]. Рассмотрим суть этого анализа. Энергия и плотность ( $\rho$  или  $n$ ) основного состояния системы с внешним потенциалом  $v$  в DFT определяются выражением:

$$E_v = \min_n E_v[n]. \quad (17)$$

Функционал полной энергии  $E_v[n]$  определяется выражением:

$$E_v[n] = F[n] + n \cdot v, \quad (18)$$

где  $n \cdot v = \int d^3r n(r)v(r)$ ,  $F[n]$  – универсальная часть функционала.  $F[n]$  можно записать следующим образом:

$$F[n] = T_S[n] + U_H[n] + E_{XC}[n], \quad (19)$$

где  $T_S[n]$  – функционал невзаимодействующей кинетической энергии по теории DFT,  $U_H[n]$  – энергия Хартри,  $E_{XC}[n]$  – обменно-корреляционный функционал (XC),  $E_{XC}[n]$  необходимо аппроксимировать в расчетах.

Функционал  $F[n]$  можно записать в виде вкладов:

$$F[n] = F_{SH}[n] + E_{XC}[n], \quad (20)$$

где  $F_{SH}[n]$  – универсальный функционал в рамках приближения Хартри, не учитывающего эффекты обмена и корреляции. Т.е. можно написать

$$F_{SH}[n] = T_S[n] + U_H[n]. \quad (21)$$

Тогда функционал полной энергии  $E_v$  можно минимизировать с учетом всех плотностей электронов. Минимальную плотность ( $n_v$ ) можно определить как:

$$D_v[\Delta n] = E_v[n_v + \Delta n] - E_v \geq 0. \quad (22)$$

Здесь  $E_v$  должно гарантировать, что  $D_v[\Delta n] \geq 0$  для любого изменения изоэлектронной плотности  $n_v$ . То есть  $\int d^3r \cdot n(r) = 0$ .

Если предположить, что  $n$  близко к  $n_v$ , то

$$D_v[n - n_v] \leq \Delta_c \quad (23)$$

при условии, что  $\Delta_c$  достаточно мало.

Таким образом, точность DFT расчета можно корректировать, выбирая тип функционала полной энергии и плотность основного состояния системы.

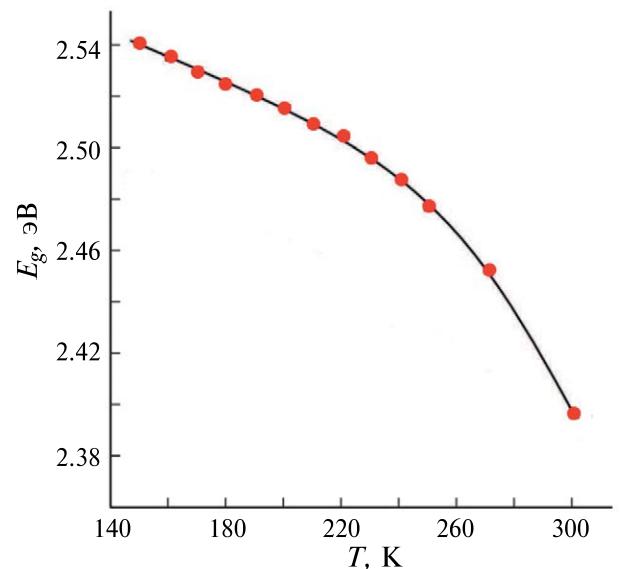


Рис. 4. Температурная зависимость оптической ширины запрещенной зоны монокристалла TlInS<sub>2</sub> с моноклинной структурой.

3.1.4. Расчет энергетической щели ( $E_g$ ). Использование методов асимметричной модели Хаббарда DFT(D)+U [28, 29] и DFT LSDA [30] позволяет корректировать и согласовывать ширину запрещенной зоны полупроводника с экспериментальными данными.

Расчеты DFT, а также экспериментальные данные показывают, что материалы TlIn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S<sub>2</sub> с моноклинной структурой представляют собой полупроводники *p*-типа с прямой запрещенной зоной. Спектральные зависимости оптических характеристик TlInS<sub>2</sub>, рассчитанные DFT(D)+U (где U = 5 эВ) для различных поляризаций фотонов, показывают, что ширина запрещенной зоны TlInS<sub>2</sub> составляет 2.3 эВ [29]. Это значение согласуется с нашими экспериментальными данными по оптическим свойствам TlInS<sub>2</sub> (рис. 4) при комнатной температуре.

В зонной структуре суперъячейки TlIn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S<sub>2</sub> ( $x = 0.005$ ) минимум валентной зоны и максимум зоны проводимости расположены в точке Г зоны Бриллюэна (рис. 5).

Спектр электронной структуры TlIn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S<sub>2</sub> характеризуется широким пиком вблизи уровня Ферми с учетом вклада примесных орбиталей Cr-[Аг] 3d<sup>5</sup>4s<sup>1</sup>. Разница между расчетными DFT LSDA и GGA-PBE ( $E_g = 1.82$  эВ) и экспериментальными значениями  $E_g = 2.33$  эВ для TlIn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S<sub>2</sub> ( $x = 0.005$ ) связана с точностью расчетов.

Учет вклада спин-орбитального взаимодействия в функционал GGA не приводит к заметному увеличению значения запрещенной зоны TlIn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S<sub>2</sub> ( $x = 0.005$ ).

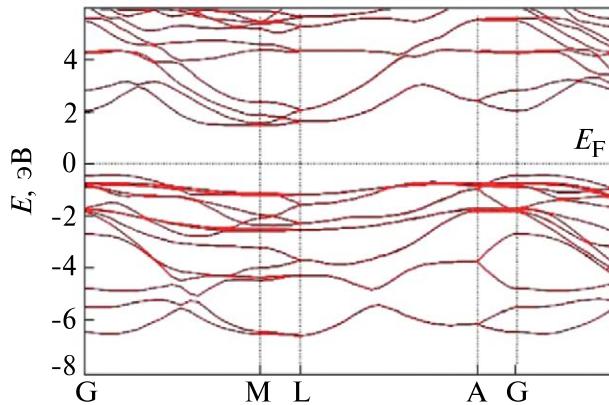


Рис. 5. Зонная структура суперъячейки *p*-типа полупроводника  $\text{TlIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  ( $x = 0.005$ ) с прямой шириной запрещенной зоны.

Рассчитанное методом DFT значение  $E_g$  для кристалла  $\text{TlIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  ( $x = 0.005$ )  $E_g = 1.81$  эВ (SGGA-PBE) было меньше, чем  $E_g = 2.33$  эВ и  $E_g = 2.58$  эВ, полученные из оптических измерений. Поэтому при самосогласованных расчетах необходимо корректировать вид функционала полной энергии в рамках модифицированных моделей DFT.

Ширина запрещенной зоны зависит от различных факторов, например, от кристаллической структуры. Для твердых растворов зависимость  $E_g(x)$  нелинейна. Различные полиморфные модификации соединения имеют разные значения  $E_g$ . Орторомбическая (o) и тетрагональная (t) модификации  $\text{TlInS}_2$  были выращены путем отжига моноклинных (m) кристаллов m-TlInS<sub>2</sub> в парах серы [31]. При измерении фотопроводимости этих кристаллов было обнаружено, что запрещенная зона o-TlInS<sub>2</sub> ( $E_g = 2.52$  эВ) больше, а t-TlInS<sub>2</sub> ( $E_g = 1.87$  эВ) меньше ширины запрещенной зоны m-TlInS<sub>2</sub> ( $E_g = 2.33$  эВ), определенной нами экспериментально.

**3.1.5. Легирование полупроводников.** Примеси и дефекты в полупроводниках делятся на доноры и акцепторы. Доноры отдают лишние электроны в объем полупроводника и создают электронную проводимость (*n*-типа). Акцепторы, наоборот, захватывают валентные электроны вещества и создают дырки в зонной структуре и возникает дырочная проводимость (*p*-типа). Другими словами, наличие примесных атомов и структурных дефектов в полупроводниках может создавать новые локальные, в частности, примесные энергетические уровни (состояния) в запрещенной зоне.

Рассмотрим зонную модель, где при  $T \neq 0$  К спектр собственного полупроводника состоит из двух зон: зоны проводимости (слабо заполненной электронами) и валентной зоны (заполненной электронами), разделенных энергетической щелью

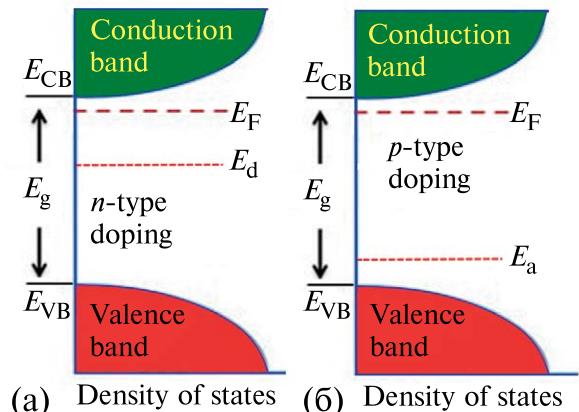


Рис. 6. Схема энергетического спектра полупроводников с валентной зоной и зоной проводимости.

$W_g = E_g$ . Под действием температуры, дефектов и примесей в решетке или при оптическом возбуждении часть электронов из валентной зоны может перейти в зону проводимости, в результате чего образуется равное количество электронов и дырок.

На рис. 6 представлена схема зонной структуры полупроводников с валентной зоной и зоной проводимости. Область запрещенных энергетических состояний (энергетическая щель  $W_g$ ) расположена между потолком валентной зоны  $W_v$  и дном зоны проводимости:  $W_g = W_c - W_v$ .

На рис. 7 представлена диаграмма влияния легирования хромом на энергетические положения уровня Ферми в полупроводнике. Примесь Cr<sup>+3</sup> вводит донорные уровни, а акцепторная примесь Cr<sup>+6</sup> перемещает  $E_F$  в сторону валентной зоны. Это соответствует Cr-легированию *p*-типа.

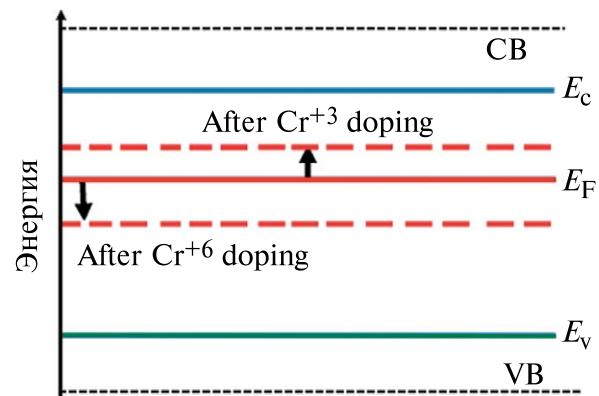


Рис. 7. Схема влияния легирования хромом на зонную структуру полупроводника. Cr<sup>+3</sup> вводит донорные уровни и перемещает  $E_F$  в сторону зоны проводимости (легирование *n*-типа), тогда как акцепторная примесь Cr<sup>+6</sup> перемещает  $E_F$  в сторону валентной зоны (легирование *p*-типа).

Концентрации электронов  $n_c$  в зоне проводимости и дырок  $n_v$  в валентной зоне при  $T \neq 0$  К определяются уравнениями

$$n_c = \int_0^{\infty} f(W_v + \epsilon_v) \rho_c(\epsilon_c) d\epsilon_c, \quad (24)$$

$$n_v = \int_0^{\infty} [1 - f(W_v - \epsilon_v)] \rho_v(\epsilon_v) d\epsilon_v, \quad (25)$$

где  $f(W)$  – функция распределения Ферми–Дирака,  $[1 - f(W_v - \epsilon_v)]$  – вероятность того, что электрон не заполнит состояние с энергией  $E = E_v - \epsilon_v$ , то есть вероятность обнаружения дырки в этом состоянии,  $\rho_c$ ,  $\rho_v$  – плотности состояний в зоне проводимости и в валентной зоне, соответственно.

Свободные носители заряда могут появляться вследствие ионизации примесей или дефектов полупроводника даже при низких температурах  $T \neq 0$  К. Энергия ионизации мелких доноров и акцепторов мала по сравнению с шириной запрещенной зоны полупроводника. Следовательно, электрон, связанный с атомом-донором, может быть оторван от этого атома и переведен с донорного уровня в зону проводимости. Поэтому число электронов в зоне проводимости полупроводника, содержащего донорные атомы, может превышать количество дырок в валентной зоне. В таком донорном полупроводнике электропроводность будет электронной ( $n$ -типа).

В полупроводнике при  $T \neq 0$  К, содержащем акцепторную примесь, электроны переходят из валентной зоны на акцепторные уровни, а в валентной зоне образуются дырки. Тогда число дырок увеличится и будет больше числа свободных электронов, образовавшихся за счет переходов из валентной зоны в зону проводимости. Следовательно, дырки будут основными носителями заряда, а электроны – неосновными. Проводимость полупроводника с акцепторной примесью будет дырочной. Такой дырочный (акцепторный) полупроводник является полупроводником  $p$ -типа.

Положение примесных уровней в запрещенной зоне полупроводника определяется энергией ионизации примесных атомов. В таком материале примесь Cr может присутствовать как в степени окисления  $\text{Cr}^{+3}$ , так и в степени окисления  $\text{Cr}^{+6}$ . То есть примесь Cr может быть как донором, так и акцептором в полупроводнике. Предположим, что примеси хрома в  $\text{TiIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  находятся в степени окисления  $\text{Cr}^{+3}$ . Тогда катионы хрома как доноры будут отдавать лишние электроны в объем  $\text{TiIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  и создавать электронную проводимость. И наоборот, катионы  $\text{Cr}^{+6}$  как акцепторы должны захватывать валентные электроны полупроводника  $\text{TiIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$ . В результате образуются дырки, т.е. места в валентной зоне, не занятые электронами. Тогда в материале наблюдается дырочная проводимость ( $p$ -типа).

Это означает, что перенос заряда происходит за счет движения дырок под действием электрического поля. Таким образом, с увеличением концентрации примеси хрома энергетическая щель должна уменьшаться в  $\text{TiIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$ . Это приведет к сдвигу зоны проводимости в сторону энергии Ферми ( $E_F$ ).

**3.1.6. Расчет магнитного момента.** 2D-наноматериалы, содержащие магнитные примеси со стабильным ферромагнитным (ФМ) порядком, важны для их применения в спинтронике. Однако, в связи с этим магнитные свойства  $\text{TiIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  пока не изучены. Известно, что магнитный атом хрома имеет степени окисления +2, +3 и +6.

Моделирование свойств  $\text{TiIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  методом DFT GGA-PBE показывает разумное согласие с экспериментальными данными для параметров решетки. Однако в этом приближении невозможно определить влияние легирования Cr на магнитные свойства  $\text{TiIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$ . Экспериментальных данных об этом эффекте в  $\text{TiIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  нет.

Измерения спин-зависимого транспорта в системах, содержащих магнитные атомы (M) с  $d$ -электронами, показывают, что обнаруженные в них магнитосопротивления отличаются друг от друга. Это различие может быть связано с соотношением плотностей состояний со спином вверх и вниз на уровне Ферми в объемных материалах. Магнитосопротивление перехода (JMR) определяется как

$$\text{JMR} = \frac{(I_{\text{par}} - I_{\text{anti}})}{0.5(I_{\text{par}} + I_{\text{anti}})}, \quad (26)$$

где  $I_{\text{par}}$  ( $I_{\text{anti}}$ ) – электрический ток, текущий между наноконтактами M, когда их намагниченности параллельны (или антипараллельны).

Спиновая поляризация (SP) тока определяется как

$$\text{SP} = \frac{(I_{\text{up}} - I_{\text{down}})}{0.5(I_{\text{up}} + I_{\text{down}})}, \quad (27)$$

где  $I_{\text{up}}$  ( $I_{\text{down}}$ ) – ток со спином вверх (спин вниз).

Большую часть электронных состояний спина электрона в каждом контакте мы примем за состояние “спин вверх”, а меньшую часть состояний спина электрона – за состояние “спин вниз”.

Если электрон передается между контактами с антипараллельными намагниченностями без изменения ориентации его спина, то переход будет соответствовать состоянию спин вверх  $\rightarrow$  спин вниз или спин вниз  $\rightarrow$  спин вверх. Полный ток определяется как  $I = I_{\text{up}} + I_{\text{down}}$  как для параллельного, так и для антипараллельного намагничивания.

Эффективный магнитный момент для 3d-катаионов хрома Cr – [Ar]  $3d^54s^1$  можно оценить по уравнению:  $\mu_{\text{eff}} = 2\sqrt{S(S+1)\mu_B}$ . В этом случае катион  $\text{Cr}^{+3}$  имеет оболочку  $3d^3$  со спиновым

угловым моментом ( $S$ ) = 3/2. Следовательно, эффективный магнитный момент  $\text{Cr}^{+3}$  будет равен  $\mu_{\text{eff}} = 2\sqrt{S(S+1)}\mu_{\text{B}} = 3.873\mu_{\text{B}}$ .

Предположим, что в структуре кристалла  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  индий и индийзамещающий атом хрома находятся в ионной форме. Кроме того, катионы  $\text{In}^{+3}$  и  $\text{Cr}^{+3}$  имеют низкоспиновую конфигурацию. При этом локальные магнитные моменты анионов  $\text{S}^{2-}$  должны быть антипараллельны магнитным моментам катионов, в том числе в узлах  $\text{Cr}^{+3}$  кристаллической решетки  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$ . Тогда за счет антипараллельного выравнивания спинов частиц между анионами и катионами в  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  возникает локальный магнитный момент. Магнетизм может быть усилен за счет дисбаланса состояний  $\text{Cr}-3d^3$  между состояниями со спином вверх и вниз в зонной структуре кристаллов  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$ .

Рассчитанное DFT SGGA-PBE значение полного магнитного момента для  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  ( $x = 0.005$ ) составляет  $3.003\mu_{\text{B}}$ . А магнитный момент, полученный только атомом примеси Cr, равен  $3.944\mu_{\text{B}}$ . Это значение хорошо согласуется со значением  $3.873\mu_{\text{B}}$ , оцененным по приведенной выше спиновой формуле.

Доли электронной плотности состояний частиц в кристалле определяются как парциальные плотности состояний (PDOS) от общего числа состояний. Доля плотности состояний  $4s$  ( $3d$ ) примеси Cr –  $[\text{Ar}] 3d^54s^1$ , например в кристалле  $\text{MoS}_2:\text{Cr}$ , показана на рис. 8 [15]. Расчеты переноса заряда от атомов примеси Cr к слоям  $\text{MoS}_2$  указывают на большую перезарядку и сильную связь между атомами примеси Cr и атомами сульфида в  $\text{MoS}_2:\text{Cr}$ .

Энергия электронного обменного взаимодействия формируется за счет электростатических

взаимодействий атомов и связана со спином, где учитывается принцип Паули. Другими словами, обменная энергия – это добавка к энергии системы взаимодействующих частиц, вызванная перекрытием волновых функций при ненулевом значении полного спина системы частиц. В зависимости от типа перекрытия двух волновых функций обменная энергия делится на прямой обмен, непрямой обмен, сверхобмен и двойной обмен.

Прямой обмен связан с перекрытием орбитальных волновых функций двух соседних атомов соединения. А в случае наличия промежуточной частицы, через которую происходит взаимодействие, говорят о непрямом обмене.

Суперобменное взаимодействие связано с перекрытием  $3d$ -орбиталей между магнитными ионами и промежуточными лигандами комплексного соединения. В химии лиганд – это атом, ион или молекула (доноры), которые связаны с центральным атомом (акцептором) посредством донорно-акцепторного взаимодействия. Лиганды могут существовать независимо от комплекса.

Обменная энергия изменяется главным образом за счет конкуренции между эффектами прямого обмена и сверхобмена. Суперобменное взаимодействие связано с симметрией кристалла, длиной связи, валентным углом между частицами и количеством валентных электронов частиц комплексного соединения.

Свойства соединения могут меняться в зависимости от валентного угла между частицами магнитный катион (МК) – анион-лиганд (АЛ) – магнитный катион (МК) в сверхобменном взаимодействии. В частности, когда валентный угол МК – АЛ – МК равен  $180^\circ$ , магнитное соединение становится антиферромагнетиком (АФМ). Суперобмен с валентным углом  $90^\circ$  соответствует слабому ферромагнитному (ФМ) взаимодействию между спинами соседних атомов.

Механизм суперобмена между орбиталью Cr- $3d$  через орбиталь серы S- $3p$  в  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  можно представить следующей схемой (рис. 9).

Атомы примеси орбиталей Cr- $3d$  могут переносить три неспаренных электрона со спином вверх (спин электрона в состоянии “вверх”) через орбиталь S- $3p$  при сверхобменном взаимодействии в  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$ . Эти неспаренные электроны на  $3d$ -орбиталах между двумя атомами Cr могут обмениваться через  $3p$ -орбитали со спином вниз (спин электрона в нижнем состоянии) соседних атомов серы (рис. 9).

Таким образом, сверхобменное взаимодействие орбиталей примеси Cr- $3d$  через орбиталь S- $3p$  в полупроводнике  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  позволяет сделать следующий вывод. При этом увеличивается доля  $3p$ -электронов со спином вниз атомов серы и появляются магнитные свойства в материале.

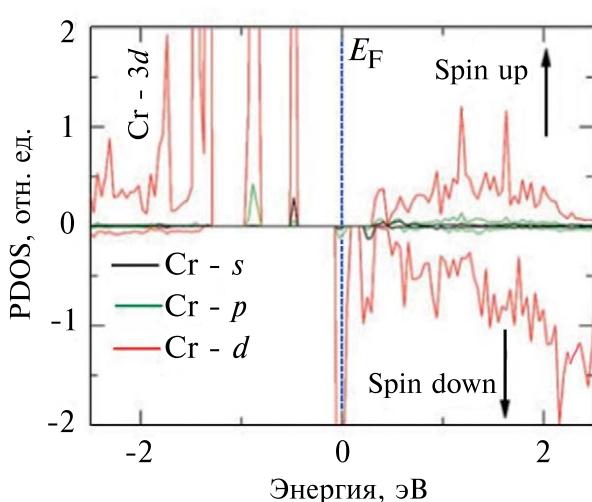


Рис. 8. PDOS электронных энергетических подуровней ( $s$ -,  $p$ -,  $d$ -орбиталей) примеси Cr в двухслойном  $\text{MoS}_2:\text{Cr}$ . Уровень Ферми равен нулю.

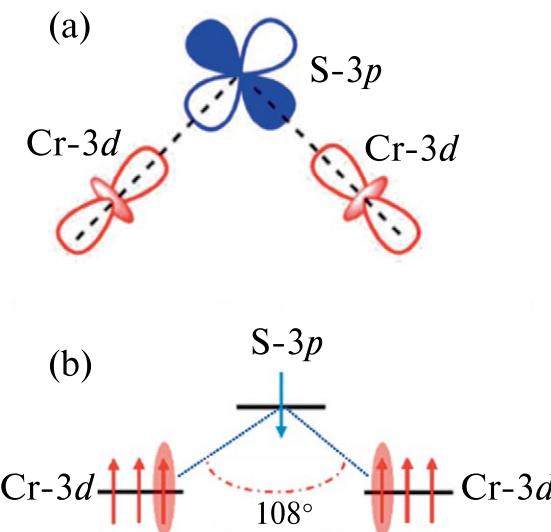


Рис. 9. Схема суперобменного взаимодействия между орбитальными примеси Cr-3d через орбиталь S-3p в  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$ .

### 3.2. Термодинамические расчеты свойств

Современные представления об устойчивости соединений основаны на представлении о коллективном эффекте межатомных взаимодействий в сплавах. Описанию, изучению и теоретическому обоснованию фазовых и структурных превращений в сплавах на основе  $\text{TI}-\text{In}-\text{S}$ , как указано во введении, посвящено не так много работ. Эти данные не позволяют выбрать критерии, которые могут помочь в выборе оптимальной схемы легирования, количества и типа легирующего элемента для определения границы области гомогенности тройных твердых растворов на основе  $\text{TIInS}_2$ . Кроме того, они также не позволяют оценить, какие позиции в решетке  $\text{TIInS}_2$  предпочитают занимать атомы легирующего элемента.

Учитывая вышеизложенное, представляется актуальным изучить общие закономерности влияния легирующего элемента (M) на фазовые превращения в сплавах  $\text{TI}-\text{In}-\text{S}-\text{M}$ . Для этого важен анализ физико-химического взаимодействия элементов, в частности в системе  $\text{TI}-\text{In}-\text{S}-\text{Cr}$ , с использованием фазовых диаграмм многокомпонентных

сплавов, диаграмм фазовых превращений граничных и внутренних разрезов, расчет термодинамических характеристик и кристаллохимических параметров легирующих элементов. Такой подход позволяет получить информацию о влиянии легирования примесным компонентом в сплавах на основе  $\text{TIInS}_2$ . Ранее с помощью этого подхода нами была установлена связь между стабильностью области гомогенности  $\text{TI}-\text{In}-\text{S}-\text{M}$  и характером замещения легирующими элементами позиций In и/или Ti в соединении  $\text{TIInS}_2$ . Для учета влияния легирования использовались данные о положении элементов в таблице Менделеева, размерах атомов в чистых металлах и их внешней электронной конфигурации.

Термодинамические параметры (энталпия ( $\Delta_f H_{298}^0$ ), свободная энергия ( $\Delta_f G_{298}^0$ ) и энтропия образования ( $\Delta_f S_{298}^0$ )  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  ( $x = 0.005-0.01$ ) определены расчетным путем на основе термодинамических параметров бинарных сульфидов [32] тройной системы  $\text{TI}-\text{In}-\text{S}$  и  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ . Температура плавления и мольные стандартные термодинамические параметры сульфидов таллия, индия и хрома приведены в табл. 1.

В расчетах мы предполагали, что примесь хрома находится в степени окисления +3 в  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$ . Кроме того, предполагалось, что  $\text{Cr}^{+3}$  частично замещает  $\text{In}^{+3}$  в решетке  $\text{TIInS}_2$  [3-6]. Фазовые диаграммы систем  $\text{TI}-\text{S}$  [33-36],  $\text{In}-\text{S}$  [34-37],  $\text{TI}-\text{In}$  [39] и  $\text{TI}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$  [40] были использованы для определения фазового равновесия  $\text{TI}-\text{In}-\text{S}$  в твердое состояние.

В системе  $\text{TI}-\text{S}$  образуются пять бинарных сульфидов; фазы  $\text{TI}_2\text{S}$  и  $\text{TiS}$  плавятся конгруэнтно при 727 и 506 К соответственно. Соединения  $\text{Ti}_4\text{S}_3$ ,  $\text{TiS}_2$  и  $\text{Ti}_2\text{S}_5$  плавятся инконгруэнтно (со скрытым максимумом) при 547, 418 и 372 К.

В системе  $\text{In}-\text{S}$  образуются четыре бинарных сульфида,  $\text{In}_2\text{S}_3$  плавится конгруэнтно при 1363 К, а остальные три –  $\text{In}_3\text{S}_4$ ,  $\text{In}_6\text{S}_7$  и  $\text{InS}$  – плавятся инконгруэнтно при 1125, 1053 и 956 К соответственно.

Термодинамические параметры ( $\Delta Z$ )  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  ( $x = 0.005, 0.01$ ) рассчитывали с учетом парциальной энталпии и свободной энергии образования  $\text{Ti}_2\text{S}$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  по формуле [41]:

$$\Delta Z(\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2) = \Delta Z(\text{TIInS}_2) + x[\Delta Z(0.5\text{Cr}_2\text{S}_3) - \Delta Z(0.5\text{In}_2\text{S}_3)]. \quad (28)$$

Полученные данные сведены в табл. 2. Рассчитанные термодинамические функции образования  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  мало отличались от данных  $\text{TIInS}_2$ .

С учетом вклада “легирующей составляющей” энергия образования  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  при нулевой

температуре была рассчитана методом DFT GGA по формуле (6). Рассчитанные методом DFT значения  $\Delta_f H$  для твердых растворов  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  ( $x = 0.001-0.005$ ) ( $\Delta_f H \approx -223 \text{ кДж/моль}$ ) превышают термодинамически рассчитанные значения (табл. 2). Этот результат согласуется с рассчитанным

**Таблица 1.** Температура плавления и стандартные термодинамические параметры бинарных сульфидов таллия, индия и хрома. Конгруэнтное плавление – СМ, инконгруэнтное плавление – ИМ

Соединение	$T_m$ , К	$-\Delta_f H_{298}^0$	$-\Delta_f G_{298}^0$	$\Delta_f S_{298}^0$ , Дж/(К·г-ат)
		кДж/г-ат		
Tl <sub>2</sub> S	727 [33] СМ	30.4 ± 1.0 [34]	30.1 ± 0.8 [33]	-1.01 ± 0.1
		29.3 ± 1.0 [35]	29.3 ± 0.8 [35]	-0.10 ± 0.1
		30.4 ± 1.0 [36]	30.3 ± 0.8 [36]	-0.50 ± 0.1
Tl <sub>4</sub> S <sub>3</sub>	547 [33] ИМ	28.2 ± 0.9 [34]	29.5 ± 0.9 [33]	6.88 ± 0.5
TlS	506 [33] СМ	26.4 ± 0.5 [34]	25.6 ± 0.5 [33]	-2.68 ± 0.2
		26.1 ± 0.5 [36]	25.8 ± 0.5 [36]	-1.01 ± 0.1
TlS <sub>2</sub>	418 [33] ИМ	15.9 ± 0.4 [34]	17.3 ± 0.5 [33]	4.69 ± 0.4
Tl <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	372 [33] ИМ	14.2 ± 0.5 [34]	14.8 ± 0.8 [33]	2.01 ± 0.1
In <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1363 [37] СМ	70.3 ± 5 [35]	67.44 ± 4 [35]	-9.60 ± 0.8
In <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	1125 [37] ИМ	67.5 ± 5 [35]	64.7 ± 4 [35]	-9.4 ± 0.8
In <sub>6</sub> S <sub>7</sub>	1053 [37] ИМ	61.5 ± 5	57.5 ± 4	-13.4 ± 0.1
InS	956 [37] ИМ	54.4 ± 4 [34]	49.1 ± 3 [36]	-17.78 ± 0.1
		53.7 ± 4 [36]		
Cr <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1252 ИМ	334.7 ± 5 [38]	336.4 ± 2 [38]	5.72 ± 0.5

нами значением  $\Delta_f H = -237$  кДж/моль нелегированного TlInS<sub>2</sub> [6].

Хорошее согласие теоретически рассчитанных значений  $\Delta_f H(TlIn_{1-x}Cr_xS_2)$   $x = 0.005–0.01$  (181–185 кДж/моль) с экспериментальными данными (табл. 2) свидетельствует о надежности использования термодинамического метода для расчета  $\Delta_f H$ .

Закономерности многофакторного взаимодействия соединений с легирующими элементами зависят от различных факторов многокомпонентной системы. При этом необходимо учитывать растворение атомов примеси в соединении и характер межатомных взаимодействий с другими фазами системы.

В многокомпонентной системе Tl–In–S–Cr такими факторами могут быть, в частности, размерные и электрохимические параметры. Другими словами, многофакторное влияние на свойства в многокомпонентной системе Tl–In–S–Cr обусловлено соотношением размеров атомов и различием (или сходством) электронного строения Tl, In, S и Cr, искажения и возмущения при замене основных атомов легирующими атомами других размеров. Размерные и электрохимические факторы могут влиять 1) на характер смешанной межатомной связи (ковалентной, ионной и металлической); 2) на образование вторичных фаз помимо тройных соединений, на размеры областей гомогенности фаз Tl–In–S; 3) на характер замещения

легирующими элементами позиций In и/или Tl в соединении TlInS<sub>2</sub>.

Таллий, индий и сера сильно отличаются по размерам ( $r_{In} = 166$ ,  $r_{Tl} = 171$  и  $r_S = 127$  пм) и принадлежат к разным группам. In – металл пятого периода, Tl – металл шестого периода, а S – неметалл третьего периода химических элементов таблицы Менделеева. Различна и конфигурация их валентных электронов: In – [Kr]  $4d^{10}5s^25p^1$ ; Tl – [Xe]  $4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$ ; S – [Ne]  $3s^23p^4$ . Хром – металл четвертого периода. Электронная конфигурация Cr имеет неполную  $3d$ -электронную оболочку, расположенную позади внешней  $3p$ -оболочки. Cr – [Ar]  $3d^54s^1$ . Таким образом, характер замещения атомами Cr легирующего элемента подрешеток In и/или Tl в соединении TlInS<sub>2</sub> зависит от взаимосвязи более чем одного параметра или фактора.

**Таблица 2.** Стандартные мольные термодинамические функции образования кристаллов TlInS<sub>2</sub> и TlIn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S<sub>2</sub>

Соединение	$-\Delta_f H_{298}^0$	$-\Delta_f G_{298}^0$	$\Delta_f S_{298}^0$ , Дж/(К·моль)
	кДж/моль		
TlInS <sub>2</sub>	181.35 ± 7.5 [40, ЭДС]	167.8 ± 1 [40, ЭДС]	-45.3 ± 3
TlIn <sub>1-x</sub> Cr <sub>x</sub> S <sub>2</sub> $x = 0.005$	181	168	-46
TlIn <sub>1-x</sub> Cr <sub>x</sub> S <sub>2</sub> $x = 0.01$	185	168	-46

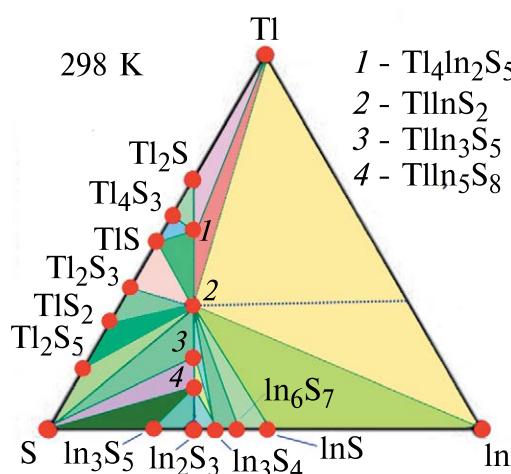


Рис. 10. Изотермический разрез фазовой диаграммы системы Tl–In–S при 298 К.

Для установления общих закономерностей взаимодействия легирующего элемента хрома с неполной 3d-оболочкой с соединением  $\text{TIInS}_2$  необходимо обоснованно выбрать и оптимизировать схему легирования. В связи с этим необходимы экспериментальные данные для определения области существования и областей гомогенности фаз на основе  $\text{TIInS}_2$  с легирующими элементами. Для представления о природе взаимодействия компонентов и практическом применении системы Tl–In–S необходимо знать диаграмму ее состояния. Экспериментальное построение диаграмм состояния многокомпонентных систем трудоемко. Поэтому для практических целей часто используют изотермические разрезы с инвариантными точками

и областями распределения твердых растворов на основе компонентов многокомпонентной системы.

Проведенные термодинамические расчеты граничных бинарных и тройных сечений диаграммы состояния Tl–In–S позволили определить характер фазового равновесия, фазовую устойчивость и области существования фаз, в частности на основе  $\text{TIInS}_2$ , в многокомпонентной системе в твердом состоянии.

Данные для бинарных и тройных сульфидных фаз позволили триангулировать систему Tl–In–S в твердом состоянии (рис. 10).

Таким образом, на основе термодинамических параметров и фазовых диаграмм бинарных сульфидов и квазибинарного разреза  $\text{TI}_2\text{S}$ – $\text{In}_2\text{S}_3$  определены стабильные коноды в тройной системе Tl–In–S при 298 К. Из расчетных параметров  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  ( $x = 0.005$  и  $0.01$ ) следует, что легирование  $\text{Cr}^{+3}$  не нарушает термодинамическую стабильность  $\text{TIInS}_2$ .

### 3.3. Диэлектрические свойства

Ниже приведены результаты исследования диэлектрических свойств выращенных монокристаллов  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  ( $x = 0.005, 0.01$ ) с моноклинной структурой, измеренных при температуре 298 К. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) образцов  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  представлены на рис. 11.

Сравнение данных показывает, что, если в образце  $\text{TIIn}_{0.995}\text{Cr}_{0.005}\text{S}_2$  значение  $\epsilon$  мало меняется в зависимости от частоты ( $\epsilon = 14.0$ – $16.2$ ), то в  $\text{TIIn}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{S}_2$  изменение  $\epsilon$  больше (кривые 1 и 2, рис. 11). Увеличение концентрации примеси хрома в образцах  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  от  $x = 0.005$  до  $0.01$  приводит к существенному уменьшению (в 4 раза в высокочастотной области) диэлектрической проницаемости

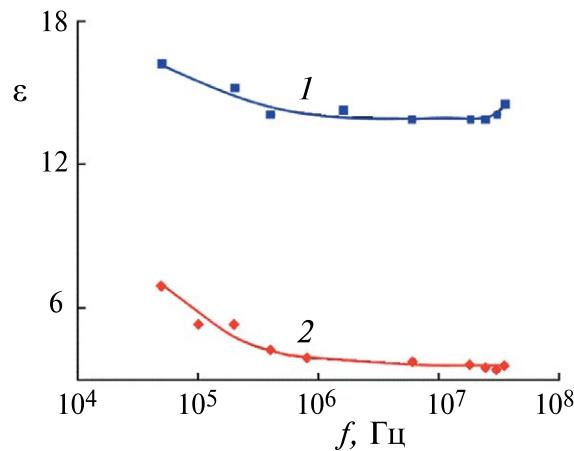


Рис. 11. Частотные зависимости действительной составляющей комплексной диэлектрической проницаемости монокристаллов  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$ :  $x = 0.005$  (1) и  $0.01$  (2);  $T = 298$  К.

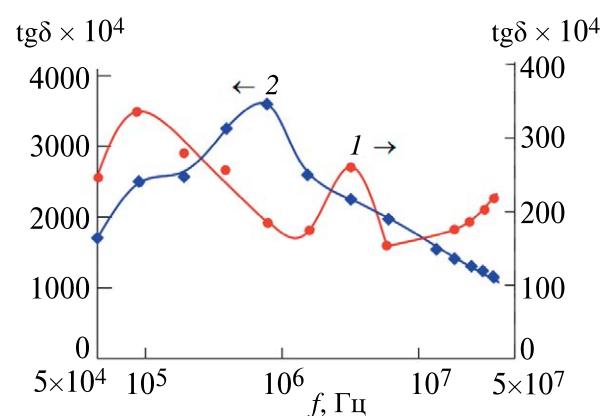


Рис. 12. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  в монокристаллах  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$ :  $x = 0.005$  (1) и  $0.01$  (2);  $T = 298$  К.

образцов (рис. 11). Монотонное уменьшение диэлектрической проницаемости монокристаллов  $\text{TiIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  с ростом частоты (кривые 1 и 2) свидетельствует о релаксационной дисперсии.

В чистом монокристалле  $\text{TiInS}_2$  с моноклинной структурой ( $a = 10.9017$ ,  $b = 10.9412$ ,  $c = 15.1809$  Å,  $Z = 16$ ) существенной дисперсии  $\epsilon$  не наблюдалось во всем исследованном нами диапазоне частот. Эти данные хорошо согласуются с нашими предыдущими результатами для нелегированного кристалла  $\text{TiInS}_2$  [2, 3].

Значения тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  в монокристаллах  $\text{TiIn}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{S}_2$  существенно превышали значения  $\text{tg}\delta$  в  $\text{TiIn}_{0.995}\text{Cr}_{0.005}\text{S}_2$  (рис. 12). Кроме того, в отличие от чистых кристаллов  $\text{TiInS}_2$ , на частотной зависимости  $\text{tg}\delta$  легированных хромом  $\text{TiIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  наблюдаются максимумы. Это подтверждает наличие релаксационных потерь в  $\text{TiIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  [3, 4].

На рис. 13 приведена частотная зависимость коэффициента диэлектрических потерь ( $\epsilon'' = \epsilon \text{tg}\delta$ ) для монокристаллов  $\text{TiIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$ . Видно, что увеличение концентрации примеси хрома в кристаллах  $\text{TiIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  приводит к увеличению  $\epsilon''$  и к более существенной частотной дисперсии (кривая 2, рис. 13).

### 3.4. AC-проводимость

Ниже приведены результаты исследования электрических свойств монокристаллов  $\text{TiIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  ( $x = 0.005, 0.01$ ), измеренных на переменном токе (ac-проводимость).

На рис. 14 представлены экспериментальные результаты изучения частотно-зависимой ac-проводимости монокристаллов  $\text{TiIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  при  $T = 298$  К. На этом же рисунке для сравнения приведена зависимость  $\sigma_{\text{ac}}(f)$  для монокристалла  $\text{TiInS}_2$  (кривая 3). В частотной области  $f = 10^5$ – $10^6$  Гц

ac-проводимость  $\text{TiInS}_2$  изменялась по закону  $\sigma_{\text{ac}} \sim f^{0.8}$ , а при  $f \geq 10^7$  Гц наблюдался суперлинейный участок зависимости  $\sigma_{\text{ac}}(f)$ .

Дисперсионная кривая  $\sigma_{\text{ac}}(f)$  образца  $\text{TiIn}_{0.995}\text{Cr}_{0.005}\text{S}_2$  от  $5 \times 10^4$  до  $1.6 \cdot 10^6$  Гц подчинялась закону  $\sigma_{\text{ac}} \sim f^{0.8}$ , а затем наклон кривой увеличивался и при  $f \geq 2.5 \times 10^7$  Гц сменялся суперлинейным участком. Т.е. легирование монокристалла  $\text{TiInS}_2$  хромом ( $x = 0.005$ ) приводило к удлинению участка  $\sigma_{\text{ac}} \sim f^{0.8}$  и смещению точки перехода к суперлинейной области в сторону более высоких частот. А при более высокой концентрации хрома в кристаллах  $\text{TiIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  ( $x = 0.01$ ) во всей изученной области частот от  $5 \times 10^4$  до  $3.5 \times 10^7$  Гц наблюдался только закон  $\sigma_{\text{ac}} \sim f^{0.8}$ .

Экспериментальная зависимость  $\sigma_{\text{ac}} \sim f^{0.8}$  соответствует прыжковой модели переноса заряда. Такой перенос в твердых телах обусловлен перескоками носителей заряда между состояниями, локализованными в запрещенной зоне [3–6, 42]. Это могут быть состояния, локализованные вблизи краев разрешенных зон, или состояния, локализованные вблизи уровня Ферми. Проводимость через состояния вблизи уровня Ферми обычно преобладает над проводимостью через состояния вблизи краев разрешенных зон полупроводников. Поэтому полученный нами закон  $\sigma_{\text{ac}} \sim f^{0.8}$  соответствует прыжковому механизму переноса заряда между состояниями, локализованными вблизи уровня Ферми. Для прыжкового механизма переноса заряда в твердых телах справедлива формула [43]:

$$\sigma_{\text{ac}}(f) = \frac{\pi^3}{96} e^2 k_B T N_F a_{\text{loc}}^5 f \left[ \ln \left( \frac{v_{\text{ph}}}{f} \right) \right]^4 \quad (29)$$

где  $e$  – заряд электрона,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $N_F$  – плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми,  $a_{\text{loc}} =$

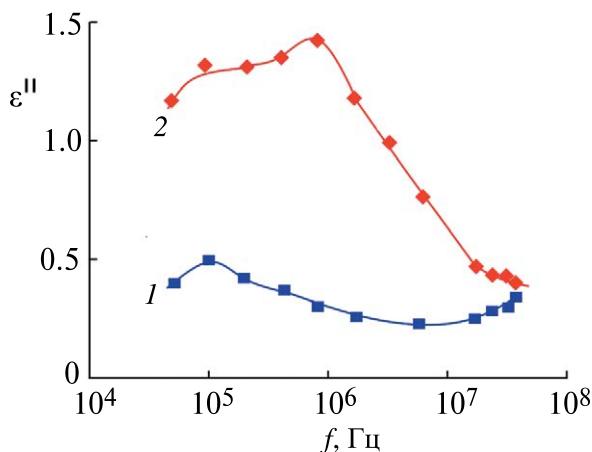


Рис. 13. Частотная зависимость мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon''$  образцов  $\text{TiIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$ :  $x = 0.005$  (1) и  $0.01$  (2);  $T = 298$  К.

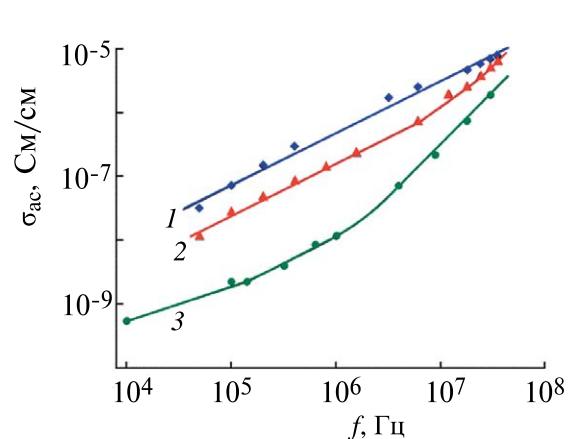


Рис. 14. Частотная зависимость ac-проводимости  $\sigma_{\text{ac}}$  монокристаллов  $\text{TiIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$ :  $x = 0.005$  (1),  $0.01$  (2) и  $0$  (3);  $T = 298$  К.

$1/\alpha$  – радиус локализации,  $\alpha$  – постоянная спада волновой функции локализованного носителя заряда  $\psi \sim e^{-\alpha r}$ ,  $v_{ph}$  – фононная частота.

Из формулы (29) следует, что при  $f \ll v_{ph}$  зависимость  $\sigma_{ac}(f)$  пропорциональна  $f^{0.8}$ . На основании экспериментальных значений  $\sigma_{ac}(f)$  и по формуле (29) мы рассчитали плотность локализованных состояний  $N_F$  на уровне Ферми образцов  $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ . Для монокристаллов  $TlIn_{0.995}Cr_{0.005}S_2$  и  $TlIn_{0.99}Cr_{0.01}S_2$  расчетные значения  $N_F$  составили  $7.9 \times 10^{18}$  и  $1.47 \times 10^{19}$  эВ $^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$ , соответственно. При вычислении  $N_F$  для радиуса локализации образцов  $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$  мы принимали значение  $a_{loc} = 14 \text{ \AA}$  [2]. Значение  $v_{ph}$  для  $TlInS_2$  составляло около  $10^{12}$  Гц [3].

Среднее расстояние прыжка ( $R$ ) по теории прыжковой проводимости на переменном токе можно определить по формуле [42]:

$$R = \frac{1}{2\alpha} \ln \left( \frac{v_{ph}}{f_{ave}} \right) \quad (30)$$

где  $1/f_{ave} = \tau$  – среднее время прыжков.

Среднее время прыжков в монокристаллах  $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$  составов  $x = 0.005$  и  $0.01$  составило 1.2 мкс и 0.057 мкс соответственно. Величину  $f_{ave}$  определяли как среднюю частоту, при которой имеет место закон  $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ . Среднее расстояние прыжков  $R$ , рассчитанное по формуле (30), в монокристаллах  $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$  составов  $x = 0.005$  и  $0.01$  составило 99 и 77  $\text{\AA}$  соответственно. Эти значения  $R$  в 5.5–7 раз превышают среднее расстояние между центрами локализации носителей заряда в  $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ . В диапазоне частот, в котором в кристаллах соблюдается закон  $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ , расстояние прыжков уменьшается с ростом частоты. Это соответствует прыжковой проводимости с переменной длиной скачка.

На высоких частотах обнаружен сверхлинейный характер частотной зависимости ас-проводимости образцов  $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ . Эту зависимость можно связать с переходом ас-проводимости с переменной длиной прыжка (зависящей от частоты) к проводимости с оптимальной длиной прыжка (не зависящей от частоты).

По формуле [42]:

$$\Delta E = \frac{3}{2\pi R^3 N_F} \quad (31)$$

мы оценили энергетический разброс состояний, локализованных вблизи уровня Ферми. Полученные значения  $\Delta E$  для  $TlIn_{0.995}Cr_{0.005}S_2$  и  $TlIn_{0.99}Cr_{0.01}S_2$  составили  $6 \times 10^{-2}$  эВ и  $7 \times 10^{-2}$  эВ соответственно. Концентрация глубоких ловушек, ответственных за ас-проводимость, определенная по формуле:  $N_t = N_F \cdot \Delta E$ , составила  $4.8 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$  в  $TlIn_{0.995}Cr_{0.005}S_2$  и  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  в  $TlIn_{0.99}Cr_{0.01}S_2$ .

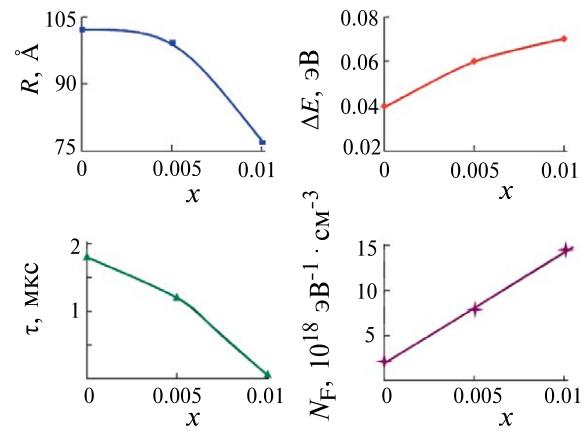


Рис. 15. Рассчитанные нами зависимости параметров локализованных состояний  $N_F$ ,  $R$ ,  $\tau$  и  $\Delta E$  от состава монокристаллов  $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ .

На рис. 15 представлены для сравнения зависимости рассчитанных нами параметров  $N_F$ ,  $R$ ,  $\tau$  и  $\Delta E$  от состава монокристаллов  $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ . Из этих зависимостей видно, что с увеличением концентрации примеси хрома в кристаллах  $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$  плотность состояний  $N_F$ , локализованных вблизи уровня Ферми, и их энергетический разброс  $\Delta E$  увеличиваются, а среднее время  $\tau$  и расстояние прыжков  $R$  уменьшаются.

### 3.5. Дозиметрические характеристики

Переходы из возбужденного состояния в нормальное состояние на уровне энергии электронной оболочки атомов и молекул вещества могут генерировать фотоны ультрафиолетового или видимого света. То есть такие переходы между фундаментальными энергетическими уровнями частиц могут порождать фотоны [44].

Другими словами, рентгеновские лучи возникают в электронных полях, окружающих ядро вещества. Атомы и молекулы вещества излучают рентгеновские лучи, когда электроны падают из оболочки с более высокой энергией (пространства вокруг ядра) в оболочку с более низкой энергией.

Полупроводниковые детекторы рентгеновского излучения очень чувствительны к излучению. Они позволяют регистрировать один вид излучения на фоне другого. Кроме того, к преимуществам полупроводниковых детекторов относятся следующие: высокое энергетическое и временное разрешение, малые габариты и масса, высокая механическая прочность, низкое напряжение питания и малое энергопотребление, технологичность и относительно невысокая стоимость для массового производства.

С целью определения степени чувствительности полупроводниковых материалов  $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$  к рентгеновскому излучению нами были проведены

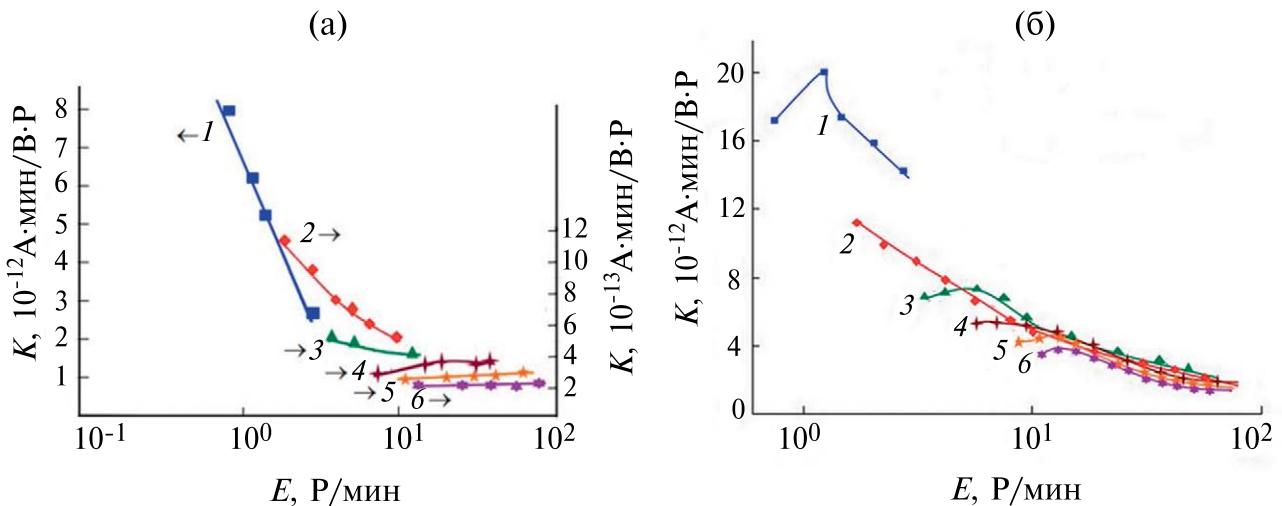


Рис. 16. Зависимости коэффициента рентгеночувствительности от мощности дозы облучения для монокристаллов  $\text{TlInS}_2$  (а) и  $\text{TlIn}_{0.995}\text{Cr}_{0.005}\text{S}_2$  (б) при различных ускоряющих напряжениях на трубке  $V_a$ , кэВ: 25 (1), 30 (2), 35 (3), 40 (4), 45 (5), 50 (6).  $T = 298$  К.

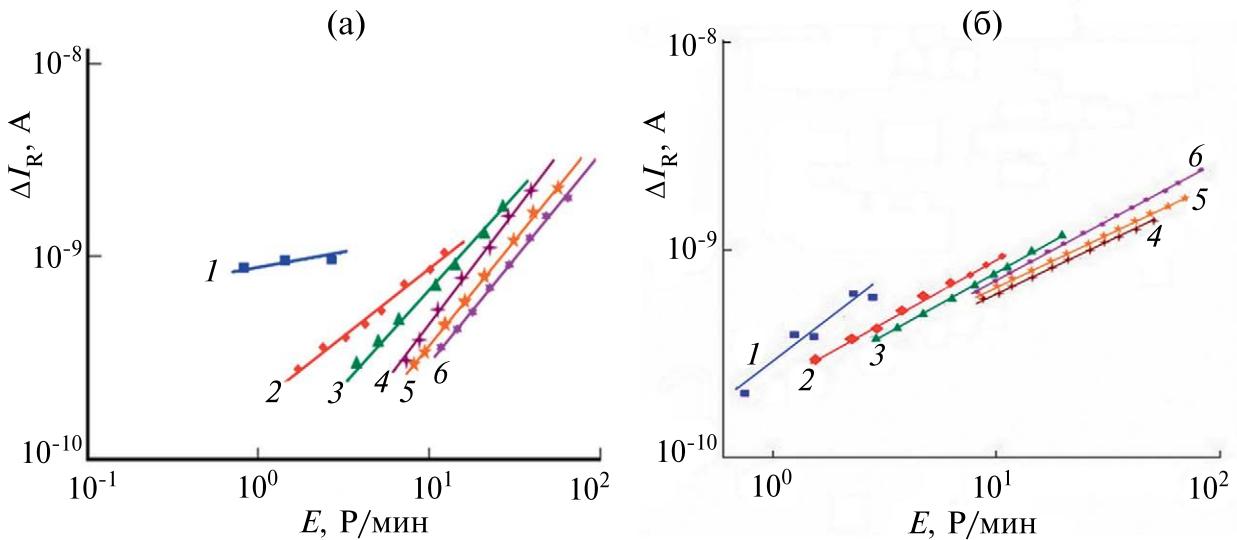


Рис. 17. Рентгенамперные характеристики монокристаллов  $\text{TlInS}_2$  (а) и  $\text{TlIn}_{0.995}\text{Cr}_{0.005}\text{S}_2$  (б) при различных ускоряющих напряжениях на трубке  $V_a$ , кэВ: 25 (1), 30 (2), 35 (3), 40 (4), 45 (5), 50 (6).  $T = 298$  К.

исследования. Изучена зависимость коэффициента рентгеновской чувствительности ( $K$ ) от мощности дозы ( $E$ ) для монокристаллов  $\text{TlIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  при различной жесткости рентгеновского излучения ( $V_a$ ). Полученные зависимости рентгеноэлектрических свойств оптимального состава  $\text{TlIn}_{0.995}\text{Cr}_{0.005}\text{S}_2$  с моноклинной структурой представлены на рис. 16.

При определении рентгеновских дозиметрических характеристик напряженность внешнего постоянного электрического поля, приложенного к кристаллам  $\text{TlInS}_2$  и  $\text{TlIn}_{0.995}\text{Cr}_{0.005}\text{S}_2$ , была одинаковой и составляла  $F = 700$  В/см.

Анализ полученных результатов показал, что коэффициент рентгеновской чувствительности ( $K$ ) кристалла  $\text{TlIn}_{0.995}\text{Cr}_{0.005}\text{S}_2$  закономерно снижается с увеличением мощности дозы  $E$  и ускоряющего напряжения  $V_a$  на рентгеновской трубке.

Сравнение зависимостей  $K(E)$  на рис. 16 а, б показывает, что введение примеси хрома в решетку  $\text{TlInS}_2$  приводит к значительному увеличению коэффициента рентгеновской чувствительности кристалла  $\text{TlIn}_{0.995}\text{Cr}_{0.005}\text{S}_2$ .

Таким образом, если в  $\text{TlInS}_2$  значения коэффициента  $K$  находились в диапазоне  $2.4 \times 10^{-13} - 7.8 \times$

$\times 10^{-12}$  (А · мин)/(В · Р), то в легированном кристалле  $\text{TIIn}_{0.995}\text{Cr}_{0.005}\text{S}_2$   $K = 1.8 \times 10^{-12} - 2 \times 10^{-11}$  (А · мин)/(В · Р).

В области малых доз (например, при  $E = 0.75$  Р/мин) "мягкого" рентгеновского излучения (при  $V_a = 25$  кэВ) отношение коэффициентов  $K$  после и до введения хрома составило 2.6. А в области высоких доз (например, при  $E = 78.05$  Р/мин) "жесткого" рентгеновского излучения (при  $V_a = 50$  кэВ) это отношение было 7.5.

Другой важной характеристикой рентгеноэлектрических свойств материала являются рентгеноамперные характеристики. На рис. 17 показаны зависимости рентгенотока от мощности дозы облучения в монокристаллах  $\text{TIInS}_2$  и  $\text{TIIn}_{0.995}\text{Cr}_{0.005}\text{S}_2$  при различной жесткости рентгеновских лучей.

Из рис. 17 видно, что зависимость стационарного рентгеновского тока от мощности дозы носит степенной характер:

$$\Delta I_R = \Delta I_{E,0} = I_E - I_0 \sim E^\alpha \quad (32)$$

где  $\alpha$  — показатель степени. Установлено, что показатель степени  $\alpha$  изменялся от 0.5 до 1.0 при мощности дозы в диапазоне 7.0–78.05 Р/мин.

## ВЫВОДЫ

Точность современных методов расчета свойств многокомпонентных систем на основе теории функционала плотности (DFT) продолжает улучшаться, а увеличение вычислительной мощности позволяет сравнивать свойства материалов для конкретных приложений.

Для прогнозирования и определения свойств функциональных материалов на примере 2D-полупроводника  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  с моноклинной структурой был использован метод DFT расчета зонных характеристик. Закономерности поведения электронов в таких слоистых материалах позволили рассчитать прикладные характеристики  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  для целевого применения. В  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  зонные характеристики и магнитные свойства рассчитаны методом DFT с учетом спин-орбитального вклада в полную энергию.

Влияние примеси хрома на свойства  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  связано с изменением областей запрещенных энергетических состояний, расположенных между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости материала. С учетом спин-орбитальных взаимодействий рассчитанная зонная структура сверхъячейки  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  характеризуется прямой запрещенной зоной. Например, для  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  ( $x = 0.005$ ) получено значение  $E_g = 1.82$  эВ. Эта величина  $E_g$  существенно ниже наших экспериментальных данных  $E_g = 2.33$  эВ для  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  ( $x = 0.005$ ).

Полный магнитный момент в  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  меньше магнитного момента примесного атома Cr. Например, для  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  ( $x = 0.005$ ) расчетное значение составляет  $3.003 \mu_B$  (функционал SGGA-PBE DFT). Локальный магнитный момент только примесного атома Cr составляет  $3.944 \mu_B$ , что согласуется со значением  $3.873 \mu_B$ , оцененным по электронной спиновой формуле. Улучшение магнитных свойств при легировании хромом может быть обусловлено взаимодействием примесных орбиталей Cr-3d через орбиталь S-3p в  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$ . Нано- и монокристаллы  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  с такими улучшенными магнитными свойствами могут быть полезны для приложений в спинтронике и оптоэлектронике.

Расчеты DFT, предсказывающие структурные характеристики  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$ , также подтверждены экспериментально. Однако заметные погрешности в расчетных значениях энергетической щели и ограничения DFT для дизайна материалов требуют корректировок при выборе функционала электронной плотности.

Путем расчета и анализа стандартных термодинамических функций, а также с учетом фазовых диаграмм граничных бинарных сульфидов и внутреннего квазибинарного разреза  $\text{TI}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$  определены устойчивые разрезы между компонентами в системе  $\text{TI}-\text{In}-\text{S}$ . Из рассчитанных термодинамических параметров и построенного изотермического сечения фазовой диаграммы системы  $\text{TI}-\text{In}-\text{S}$  следует, что легирование  $\text{Cr}^{+3}$  не нарушает термодинамическую стабильность материалов на основе  $\text{TIInS}_2$  при 298 К. Другими словами, построенный изотермический разрез  $\text{TI}-\text{In}-\text{S}$  на основе термодинамических расчетов граничных бинарных и тройных разрезов позволяет установить: характер фазового равновесия, фазовую устойчивость и границы области существования фаз, в частности на основе  $\text{TIInS}_2$ , в твердом состоянии.

В системе  $\text{TI}-\text{In}-\text{S}$ , в частности, соединение  $\text{TIInS}_2$  с моноклинной структурой занимает на диаграмме очень малую область гомогенности. Установлено, что рассчитанные значения энергии образования фазы  $\text{TIInS}_2$  в твердом состоянии соответствуют экспериментальным данным:  $\Delta_f H(\text{TIInS}_2) = -181$  кДж/моль (термодинамический расчет),  $\Delta_f H_{298}^0(\text{TIInS}_2) = -181.35 \pm 7.5$  кДж/моль (эксперимент).

Монокристаллы  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  ( $x = 0, 0.005, 0.01$ ), выращенные методом Бриджмена–Стокбаргера, имели моноклинную структуру. Монокристаллы  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  имели однофазную слоистую структуру; следов вторичной фазы, связанной с примесью Cr или его соединениями, обнаружено не было. В такой структуре  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  смещение положения основных дифракционных пиков  $\text{TIInS}_2$  на рентгенограммах не меняется с увеличением

концентрации легирования Cr ( $x = 0\text{--}0.01$ ). Исследования влияния концентрации легирующего компонента Cr на параметры кристаллической структуры, диэлектрические, электрические и рентгенодозиметрические характеристики  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  показали следующее.

Частотные зависимости диэлектрических функций и проводимости ( $\sigma_{ac}$ ) поперек слоев монокристаллических образцов  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  в переменных электрических полях измерены в диапазоне частот  $f = 5 \times 10^4\text{--}3.5 \times 10^7$  Гц при 298 К.

С ростом концентрации легирующей примеси хрома ( $x$ ) в монокристаллах  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  действительная составляющая ( $\epsilon$ ) комплексной диэлектрической проницаемости уменьшается, а ее минимая часть ( $\epsilon''$ ) и тангенс угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) увеличиваются.

Зависимость проводимости  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  на переменном токе от частоты позволила установить закономерность вида  $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ . Это позволило применить модель Мотта для прыжкового механизма переноса заряда по состояниям, локализованным вблизи уровня Ферми, и рассчитать основные физические параметры  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$ .

Используя положения модели прыжковой проводимости и экспериментальные данные, были рассчитаны следующие физические параметры образцов  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$ . Для монокристаллов  $\text{TIIn}_{0.995}\text{Cr}_{0.005}\text{S}_2$  и  $\text{TIIn}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{S}_2$  рассчитаны плотность ( $N_F = 7.9 \times 10^{18}$  и  $1.47 \times 10^{19}$  эВ $^{-1}\cdot\text{см}^{-3}$ ) и энергетический разброс состояний в окрестности уровня Ферми ( $\Delta E = 6 \times 10^{-2}$  и  $7 \times 10^{-2}$  эВ), среднее время ( $\tau = 1.2$  и 0.057 мкс) и расстояние прыжков ( $R = 99$  и 77 Å), соответственно.

Установлено, что с увеличением концентрации легирующей примеси хрома ( $x$ ) в кристаллах  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  проводимость на переменном токе увеличивается. Нано- и монокристаллы  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  с такими улучшенными магнитными свойствами могут быть полезны для приложений в наноэлектронике.

Установлено, что монокристаллы  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  очень чувствительны к рентгеновскому излучению. Например, отношение коэффициентов рентгеновской чувствительности  $\text{TIInS}_2$  после и до легирования хромом составляет 2.6 в области малых доз ( $E = 0.75$  Р/мин) “мягкого” рентгеновского излучения ( $V_a = 25$  кэВ). В области высоких доз ( $E = 78.05$  Р/мин) “жесткого” рентгеновского излучения ( $V_a = 50$  кэВ) это отношение составляло 7.5.

Эксперименты показали, что зависимость установившегося рентгеновского тока от мощности дозы (0.75–78.05 Р/мин) в монокристаллах  $\text{TIIn}_{0.995}\text{Cr}_{0.005}\text{S}_2$  при различных ускоряющих напряжениях на рентгеновской трубке ( $V_a = 25\text{--}50$  кэВ) имеет степенной характер:  $\Delta I_R \sim E^{\alpha}$  (показатель степени  $\alpha$  изменялся от 0.5 до 1.0) при 298 К.

Полученные данные по регистрации дозиметрической информации с использованием материала  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  могут быть использованы для изготовления неохлаждаемых полупроводниковых детекторов ионизирующего излучения, работающих при комнатной температуре.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при частичной поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (грант EİFBGM-4-RFTFI/2017–21/05/I-M-07) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18–57–06001 № Аз\_a, 2018).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мустафаева С. Н., Асадов М. М. Прыжковая проводимость на постоянном токе в монокристаллах  $\text{TiGaS}_2$  и  $\text{TiInS}_2$  // Физика твердого тела. 1998. Т. 40. № 4. С. 612–615.
2. Мустафаева С. Н., Асадов М. М., Рамазанзаде В. А. Диэлектрические свойства и проводимость на переменном токе монокристаллов  $\text{TiInS}_2$  // Физика твердого тела. 1996. Т. 38. № 1. С. 14–18.
3. Mustafaeva S. N., Asadov M. M. Effect of chemical composition of  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Er}_x\text{S}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.01$ ) crystals on their dielectric characteristics and the parameters of localized states // Physics of the Solid State. 2019. V. 61. No. 11. P. 1999–2004. <https://doi.org/10.1134/S1063783419110246>
4. Mustafaeva S. N., Asadov M. M., Huseynova S. S., Hasanov N. Z., Lukichev V. F. Ab initio calculations of electronic properties, frequency dispersion of dielectric coefficients and the edge of the optical absorption of  $\text{TIInS}_2\text{:Sn}$  single crystals // Physics of the Solid State. 2022. V. 64. No. 6. P. 617–627. <https://doi.org/10.21883/PSS.2022.06.53823.299>
5. Мустафаева С. Н., Асадов С. М., Гусейнова С. С. Ab initio расчет структуры и частотные зависимости диэлектрических свойств новых полупроводников  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$  ( $x = 0.001$  и  $0.005$ ) // Физика твердого тела. 2024. Т. 66. № 4. С. 542–549. <https://doi.org/10.61011/FTT.2024.04.57789.8>
6. Asadov S. M., Mustafaeva S. N., Huseynova S. S., Lukichev V. F. Simulation of Electronic Properties, Enthalpy of Formation, and Dielectric Characteristics of Yb-Doped Single Crystal  $\text{TIInS}_2$  // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2024. V. 98. No. 1. P. 1–8. <https://doi.org/10.1134/S0036024424010023>
7. Gasanly N. M. Low temperature absorption edge and photoluminescence study in  $\text{TIIn}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$  layered

- mixed crystals // *Physica B: Condensed Matter*. 2018. V. 530. P. 82–85.  
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.11.042>
8. *El-Nahass M. M., Ali H. A. M., Abu-Samaha F. S. H.* Optical characteristics of  $Tl_{0.995}Cu_{0.005}InS_2$  single crystals // *Physica B: Condensed Matter*. 2013. V. 415. P. 57–61.  
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2013.01.036>
9. *Delice S., Gasanly N. M.* Defect characterization in neodymium doped thallium indium disulfide crystals by thermoluminescence measurements // *Physica B: Condensed Matter*. 2016. V. 499. P. 44–48.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2016.07.006>
10. *Seyidov M. Yu., Mikailzade F. A., Suleymanov R. A., Aliyeva V. B., Mammadov T. G., Sharifov G. M.* Polarization switching in undoped and La-doped  $TlInS_2$  ferroelectric-semiconductors // *Physica B: Condensed Matter*. 2017. V. 526. P. 45–53.  
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.07.003>
11. *Tashmetov M. Yu., Khalokov F. K., Ismatov N. B., Umarov S. Kh.* Influence of accelerated electrons on the structure, crystallite size and surface of a  $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$  crystal with  $x = 0.01$  // *Uzbek Journal of Physics*. 2023. V. 23. No. 4. P. 51–56.  
<https://doi.org/10.52304/v23i4.289>
12. *Khalokov F. K., Imanova G. T., Umarov S. Kh., Tashmetov M. Yu., Gasanov N. Z., Esanov Z. U., Bekpulatov I. R.* Influence of electron irradiation on the band gap and microhardness of  $TlInS_2$ ,  $TlInSSe$  and  $TlIn_{0.99}Cr_{0.01}S_2$  single crystals // *Materials Research Innovations*. 2004. P. 1–5.  
<https://doi.org/10.1080/14328917.2024.2363583>
13. *Okumus E., Tokdemir Ö.S., Chumakov Y. M.* Identification of Mn dopant in the structure of  $TlInS_2$  layered semiconductor // *Materials Research Express*. 2019. V. 6. No. 5. P. 056110.  
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab063e>
14. *Mikailov F. A., Rameev B. Z., Kazan S., Yıldız F., Aktaş B.* Electron paramagnetic resonance investigation of  $Fe^{3+}$  doped  $TlInS_2$  single crystal // *Solid State Communications*. 2005. V. 35. No. 1–2. P. 114–118.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2005.03.043>
15. *Huang Z., Peng X., Yang H., He C., Xue L., Hao G., Zhang C., Liu W., Qi X., Zhong J.* The structural, electronic and magnetic properties of bi-layered  $MoS_2$  with transition-metals doped in the interlayer // *RSC Advances*. 2013. V. 3. No. 31. P. 12939–12943.  
<https://doi.org/10.1039/C3RA41490F>
16. *Ali R., Hanif M., Shah S.A.B. Abbas S. Z., Karim M. R. A., Arshad M., Ahmad S. H. A.* Effect of chromium-doping on structure and opto-electronics properties of nanostructured indium tin oxide thin films // *Applied Physics A*. 2022. V. 128. No. 508. P. 1–6  
<https://doi.org/10.1007/s00339-022-05639-1>
17. *Asadov M. M., Mustafaeva S. N., Guseinova S. S., Lukichev V. F.* Ab Initio calculations of the electronic properties and the transport phenomena in graphene materials // *Physics of the Solid State*. 2020. V. 62. No 11. P. 2224–2231.  
<https://doi.org/10.1134/S1063783420110037>
18. *Asadov M. M., Mustafaeva S. N., Guseinova S. S., Lukichev V. F., Tagiev D. B.* Ab Initio modeling of the effect of the position and properties of ordered vacancies on the magnetic state of a graphene monolayer // *Physics of the Solid State*. 2021. V. 63. No. 5. P. 797–806.  
<https://doi.org/10.1134/S1063783421050036>
19. *Asadov M. M., Mustafaeva S. N., Guseinova S. S., Lukichev V. F.* Simulation of supercell defect structure and transfer phenomena in  $TlInTe_2$  // *Russian Microelectronics*. 2023. V. 52. No. 1. P. 21–31.  
<https://doi.org/10.1134/S1063739722700196>
20. *Asadov M. M., Mammadova S. O., Guseinova S. S., Mustafaeva S. N., Lukichev V. F.* Simulation of the adsorption and diffusion of lithium atoms on defective graphene for a Li-ion battery // *Russian Microelectronics*. 2023. V. 52. No. 3. P. 167–185.  
<https://doi.org/10.1134/S1063739723700336>
21. *Asadov M. M., Mammadova S. O., Mustafaeva S. N., Huseynova S. S., Lukichev V. F.* Modeling of the electronic properties of M-doped supercells  $Li_4Ti_5O_{12}$ –M (M = Zr, Nb) with a monoclinic structure for lithium-ion batteries // *Russian Microelectronics*. 2024. V. 53. No. 1. P. 1–13.  
<https://doi.org/10.1134/S1063739723600127>
22. *Asadov M. M., Huseynova S. S., Mustafaeva S. N., Mammadova S. O., Lukichev V. F.* Simulation of the physical-chemical and electronic properties of lithium-containing 4H–SiC and binary phases of the Si–C–Li system // *Russian Microelectronics*. 2024. V. 53. No. 1. P. 14–34.  
<https://doi.org/10.1134/S1063739723600097>
23. *Asadov S. M., Mustafaeva S. N., Guseinov D. T.* X-ray dosimetric characteristics of  $AgGaS_2$  single crystals grown by chemical vapor transport // *Inorganic Materials*. 2017. V. 53. No. 5. P. 457–461.  
<https://doi.org/10.1134/S0020168517050028>
24. *Asadov, S. M., Mustafaeva, S. N., Guseinov, D. T., Kelbaliev, K. I.* Dependence of the X-ray dosimetric parameters of  $AgGaS_{2x}Se_{2-2x}$  single crystals on their composition // *Technical Physics*. 2018. V. 63. No. 4. P. 546–550.  
<https://doi.org/10.1134/S1063784218040047>
25. *Asadov S. M., Mustafaeva S. N., Guseinov D. T., Kelbaliev K. I., Lukichev V. F.* Dependence of the X-ray Sensitivity of  $AgGaS_2$  Single Crystals on Faces (001) and (100) on Dose and Hardness of Radiation // *Russian Microelectronics*. 2022. V. 51. No. 3. P. 117–125.  
<https://doi.org/10.1134/S1063739722030027>
26. *Vuckovic S., Song S., Kozlowski J., Sim E., Burke K.* Density functional analysis: The theory of density-corrected DFT // *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2019. V. 15. P. 1–30.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jctc.9b00826>
27. *Holzer C., Franzke Y. J., Pausch A.* Current density functional framework for spin–orbit coupling //

- The Journal of Chemical Physics. 2022. V. 157. P. 204102-16.  
<https://doi.org/10.1063/5.0122394>
28. Asadov M. M., Mustafaeva S. N., Guseinova S. S., Lukichev V. F. Ab initio calculations of electronic properties and charge transfer in  $Zn_{1-x}Cu_xO$  with wurtzite structure // Physics of the Solid State. 2022. V. 64. No. 5. P. 528–539.  
<https://doi.org/10.21883/PSS.2022.05.54011.270>
29. Babuka T., Gomonnaic O. O., Glukhova K. E., Kharkhalisa L. Yu., Sznajdere M., Zahn D.R.T. Electronic and Optical Properties of the  $TlInS_2$  Crystal: Theoretical and Experimental Studies // Acta Physica Polonica A. 2019. V. 136. No. 4. P. 640-644.  
<https://doi.org/10.12693/APhysPolA.136.640>
30. Asadov M. M., Mammadova S. O., Huseinova S. S., Mustafaeva S. N., Lukichev V. F. Ab initio calculation of the band structure and properties of modifications of the  $Ti_3Sb$  compound doped with lithium // Physics of the Solid State. 2022. V. 64. No. 11. P. 1594–1609.  
<https://doi.org/10.21883/PSS.2022.11.54179.395>
31. Alekperov O. Z., Ibragimov G. B., Axundov I. A. Growth of orthorhombic and tetragonal modifications of  $TlInS_2$  from its monoclinic phase // Physica Status Solidi C. 2009. Vol. 6. No. 5. P. 981–984.  
<https://doi.org/10.1002/pssc.200881191>
32. Mills K.C. Thermodynamic Data for Sulphides, Selenides and Tellurides, NPL, Teddington. John Wiley & Sons, Incorporated, 1974. ISBN 9780470606551. 845 p.
33. Vasiliev V. P., Minaev V. S.  $Tl$ - $S$  phase diagram, structure and thermodynamic Properties // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. 2008. V. 10. No. 6. P. 1299–1305.
34. Vasiliev V. P. Correlations between the Thermodynamic Properties of II–VI and III–VI Phases // Inorganic Materials. 2007. V. 43. No. 2. P. 115–124.  
<https://doi.org/10.1134/S0020168507020045>
35. <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html/welcome.html>
36. Kubaschewski O., Alcock C. B., Spencer P. J. Materials Thermochemistry. Pergamon Press, 1993. 363 p. ISBN 9780080418896
37. Okamoto, H. In-S (Indium-Sulfur). Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 2013. V. 34. P. 149–150.  
<https://doi.org/10.1007/s11669-012-0152-7>
38. Waldner P., Sitte W. Thermodynamic modeling of the  $Cr$ – $S$  system // International Journal of Materials Research. 2011. V. 102. No. 10. P. 1216–1225.  
<https://doi.org/10.3139/146.110587>
39. <https://himikatus.ru/art/phase-diagr1/In-Tl.php>
40. Бабанлы М. Б., Юсивов Ю. А. Электрохимические методы в термодинамике неорганических веществ. Баку, ЭЛМ, 2011. с. 145.
41. Asadov M. M., Kuli-zade E. S. Phase equilibria, thermodynamic analysis and electrical properties of the  $Li_2O$ – $Y_2O_3$ – $B_2O_3$  system // Journal of Alloys and Compounds. 2020. V. 842. P. 155632–32.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155632>
42. Mott N. F., Davis E. A. Electronic Processes in Non-Crystalline Materials. OUP, Oxford, 2012. 590 p. ISBN: 9780199645336
43. Pollak M. On the frequency dependence of conductivity in amorphous solids // Philosophical Magazine. 1971. V. 23. No. 183. P. 519–542.  
<https://doi.org/10.1080/14786437108216402>
44. Arshak K., Korostynska O. (Eds.) Advanced Materials and Techniques for Radiation Dosimetry. Boston. London. Artech House, Inc. 2006. 217 p. ISBN: 978-1-58053-340-9.

## Modeling of Structural Properties and Transport Phenomena in Doped Multicomponent 2D Semiconductors

S. M. Asadov<sup>a,b,c,\*</sup>, S. N. Mustafaeva<sup>d</sup>, A. N. Mammadov<sup>a,e</sup>, V. F. Lukichev<sup>f,\*\*\*</sup>

<sup>a</sup>Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry,

Ministry of Science and Education of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

<sup>b</sup>Scientific Research Institute “Geotechnological Problems of Oil, Gas, and Chemistry,”

Ministry of Science and Education of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

<sup>c</sup>Azerbaijan State Oil and Industry University, Ministry of Science and Education of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

<sup>d</sup>Institute of Physics, Ministry of Science and Education of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

<sup>e</sup>Azerbaijan Technical University, Ministry of Science and Education of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

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

\*e-mail: mirasadov@gmail.com

\*\*e-mail: lukichev@ftian.ru

Using density functional theory (DFT), the electronic structure, lattice parameters, magnetic and thermodynamic properties of  $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$  with a monoclinic system were calculated. The influence of the degree of doping with chromium impurities on the properties of  $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$  supercells has been studied.

Calculations were carried out using ab initio methods in the local electron density approximation (LDA) and in the generalized gradient approximation (GGA). Spin-orbit and Coulomb interactions were taken into account in DFT calculations. A change in the concentration of chromium impurity ( $x = 0.001\text{--}0.02$ ) in  $\text{TIInS}_2$  does not lead to a change in the equilibrium lattice parameters and the type of magnetic ordering in  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$ .

Phase equilibria and stability of binary and ternary compounds were studied by the thermodynamic method and the functional DFT GGA method in the  $\text{TI}\text{--In}\text{--S}$  ternary system. The constructed isothermal section of the phase diagram at 298 K confirms the insignificant region of homogeneity, based on intermediate ternary compounds, of the  $\text{TI}\text{--In}\text{--S}$  system. The formation energies of the compounds  $\text{TIInS}_2$  and  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  ( $x = 0.001\text{--}0.02$ ) were calculated by the DFT method and are thermodynamically consistent with each other. The energy of formation of the  $\text{TIInS}_2$  compound, calculated by theoretical methods, is also consistent with experimental data.

This indicates the adequacy of the calculation models used. In order to determine stable doping conditions, we analyzed the thermodynamic properties of the phases of the  $\text{TI}\text{--In}\text{--S}$  system, established stable states of multicomponent phases, stable equilibria between binary and ternary compounds of the  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  system.

Polycrystals were synthesized and  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  single crystals with different chromium impurity concentrations ( $x = 0, 0.001$  and  $0.02$ ) were grown from them. The crystal structure, thermodynamic, dielectric, electrical and dosimetric characteristics of  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  single crystals were studied. The calculated thermodynamic and physical properties of the  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  phases are compared with experimental data.

**Keywords:** multicomponent semiconductor,  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$ , density functional theory, electronic properties, Cr doping, single crystals, transport phenomena, dielectric properties, alternating current, conductivity, X-ray dosimetry

## REFERENCES

1. Mustafaeva S.N., Aliev V.A., Asadov M.M. DC hopping conduction in  $\text{TIGaS}_2$  and  $\text{TIInS}_2$  single crystals // Physics of the Solid State. 1998. V. 40. No 4. P. 612–615.
2. Mustafaeva S.N., Asadov M.M., Ramazanzade V.A. Dielectric properties and alternating current conductivity of  $\text{TIInS}_2$  single crystals // Physics of the Solid State. 1996. V. 38. No 1. P. 14–18.
3. Mustafaeva S.N., Asadov M.M. Effect of chemical composition of  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Er}_x\text{S}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.01$ ) crystals on their dielectric characteristics and the parameters of localized states // Physics of the Solid State. 2019. V. 61. No 11. P. 1999–2004, <https://doi.org/10.1134/S1063783419110246>
4. Mustafaeva S.N., Asadov M.M., Huseynova S.S., Hasanov N.Z., Lukichev V.F. Ab initio calculations of electronic properties, frequency dispersion of dielectric coefficients and the edge of the optical absorption of  $\text{TIInS}_2\text{:Sn}$  single crystals // Physics of the Solid State. 2022. V. 64. No 6. P. 617–627, <https://doi.org/10.21883/PSS.2022.06.53823.299>
5. Mustafaeva S.N., Asadov S.M., Guseinova S.S. Ab initio calculation of the structure and frequency dependences of dielectric properties of new semiconductors  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}_2$  ( $x = 0.001$  and  $0.005$ ), Physics of the Solid State. 2024. V. 66. No 4. P. 524–531, <https://doi.org/10.61011/FTT.2024.04.57789.8>
6. Asadov S.M., Mustafaeva S.N., Huseynova S.S., Lukichev V.F. Simulation of Electronic Properties, Enthalpy of Formation, and Dielectric Characteristics of Yb-Doped Single Crystal  $\text{TIInS}_2$  // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2024. V. 98. No. 1. P. 1–8, <https://doi.org/10.1134/S0036024424010023>
7. Gasanly N.M. Low temperature absorption edge and photoluminescence study in  $\text{TIIn}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$  layered mixed crystals // Physica B: Condensed Matter. 2018. V. 530. P. 82–85, <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.11.042>
8. El-Nahass M.M., Ali H.A.M., Abu-Samaha F.S.H. Optical characteristics of  $\text{TI}_{0.995}\text{Cu}_{0.005}\text{InS}_2$  single crystals // Physica B: Condensed Matter. 2013 V. 415. P. 57–61, <https://doi.org/10.1016/j.physb.2013.01.036>
9. Delice S., Gasanly N.M. Defect characterization in neodymium doped thallium indium disulfide crystals by thermoluminescence measurements // Physica B: Condensed Matter. 2016. V. 499. P. 44–48, <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2016.07.006>
10. Seyidov M.Yu., Mikailzade F.A., Suleymanov R.A., Aliyeva V.B., Mammadov T.G., Sharifov G.M. Polarization switching in undoped and La-doped  $\text{TIInS}_2$  ferroelectric-semiconductors // Physica B: Condensed Matter. 2017 V. 526. P. 45–53, <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.07.003>
11. Tashmetov M.Yu., Khalokov F.K., Ismatov N.B., Umarov S.Kh. Influence of accelerated electrons on the structure, crystallite size and surface of a  $\text{TIIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$  crystal with  $x = 0.01$  // Uzbek Journal of Physics. 2023. V. 23. No 4. P. 51–56, <https://doi.org/10.52304/v23i4.289>
12. Khalokov F.K., Imanova G.T., Umarov S.Kh., Tashmetov M.Yu., Gasanov N.Z., Esanov Z.U., Bekpulatov I.R. Influence of electron irradiation on the band gap and microhardness of  $\text{TIInS}_2$ ,  $\text{TIInSSe}$  and  $\text{TIIn}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{S}_2$

- single crystals // Materials Research Innovations. 2004. P. 1–5, <https://doi.org/10.1080/14328917.2024.2363583>
13. *Okumus E., Tokdemir Ö.S., Chumakov Y.M.* Identification of Mn dopant in the structure of  $\text{TIInS}_2$  layered semiconductor // Materials Research Express. 2019. V. 6. No 5. P. 056110, <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab063e>
14. *Mikailov F.A., Rameev B.Z., Kazan S., Yıldız F., Aktaş B.* Electron paramagnetic resonance investigation of  $\text{Fe}^{3+}$ -doped  $\text{TIInS}_2$  single crystal // Solid State Communications. 2005. V. 35. No 1–2. P. 114–118, <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2005.03.043>
15. *Huang Z., Peng X., Yang H., He C., Xue L., Hao G., Zhang C., Liu W., Qi X., Zhong J.* The structural, electronic and magnetic properties of bi-layered  $\text{MoS}_2$  with transition-metals doped in the interlayer // RSC Advances. 2013. V. 3. No 31. P. 12939–12943, <https://doi.org/10.1039/C3RA41490F>
16. *Ali R., Hanif M., Shah S.A.B., Abbas S. Z., Karim M. R. A., Arshad M., Ahmad S.H.A.* Effect of chromium-doping on structure and opto-electronics properties of nanostructured indium tin oxide thin films // Applied Physics A. 2022. V. 128. No 508. P. 1–6, <https://doi.org/10.1007/s00339-022-05639-1>
17. *Asadov M.M., Mustafaeva S.N., Guseinova S.S., Lukichev V.F.* Ab Initio calculations of the electronic properties and the transport phenomena in graphene materials // Physics of the Solid State. 2020. V. 62. No 11. P. 2224–2231, <https://doi.org/10.1134/S1063783420110037>
18. *Asadov M.M., Mustafaeva S.N., Guseinova S.S., Lukichev V.F., Tagiev D.B.* Ab Initio modeling of the effect of the position and properties of ordered vacancies on the magnetic state of a graphene monolayer // Physics of the Solid State. 2021. V. 63. No 5. P. 797–806, <https://doi.org/10.1134/S1063783421050036>.
19. *Asadov M.M., Mustafaeva S.N., Guseinova S.S., Lukichev V.F.* Simulation of supercell defect structure and transfer phenomena in  $\text{TIInTe}_2$  // Russian Microelectronics. 2023. V. 52. No 1. P. 21–31, <https://doi.org/10.1134/S1063739722700196>
20. *Asadov M.M., Mammadova S.O., Guseinova S.S., Mustafaeva S.N., Lukichev V.F.* Simulation of the adsorption and diffusion of lithium atoms on defective graphene for a Li-ion battery // Russian Microelectronics. 2023. V. 52. No 3. P. 167–185, <https://doi.org/10.1134/S1063739723700336>
21. *Asadov M.M., Mammadova S.O., Mustafaeva S.N., Huseynova S.S., Lukichev V.F.* Modeling of the electronic properties of M-doped supercells  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}-\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Zr, Nb}$ ) with a monoclinic structure for lithium-ion batteries // Russian Microelectronics. 2024. V. 53. No 1. P. 1–13, <https://doi.org/10.1134/S1063739723600127>
22. *Asadov M.M., Huseinova S.S., Mustafaeva S.N., Mammadova S.O., Lukichev V.F.* Simulation of the physical-chemical and electronic properties of lithium-containing 4H–SiC and binary phases of the Si–C–Li system // Russian Microelectronics. 2024. V. 53. No 1. P. 14–34, <https://doi.org/10.1134/S1063739723600097>
23. *Asadov S.M., Mustafaeva S.N., Guseinov D.T.* X-ray dosimetric characteristics of  $\text{AgGaS}_2$  single crystals grown by chemical vapor transport // Inorganic Materials. 2017. V. 53. No 5. P. 457–461, <https://doi.org/10.1134/S0020168517050028>
24. *Asadov S.M., Mustafaeva S.N., Guseinov D.T., Kelbaliev K.I.* Dependence of the X-ray dosimetric parameters of  $\text{AgGaS}_{2x}\text{Se}_{2-2x}$  single crystals on their composition // Technical Physics. 2018. V. 63. No 4. P. 546–550, <https://doi.org/10.1134/S1063784218040047>
25. *Asadov S.M., Mustafaeva S.N., Guseinov D.T., Kelbaliev K.I., Lukichev V.F.* Dependence of the X-ray Sensitivity of  $\text{AgGaS}_2$  Single Crystals on Faces (001) and (100) on Dose and Hardness of Radiation // Russian Microelectronics. 2022. V. 51. No 3. P. 117–125, <https://doi.org/10.1134/S1063739722030027>
26. *Vuckovic S., Song S., Kozlowski J., Sim E., Burke K.* Density functional analysis: The theory of density-corrected DFT // Journal of Chemical Theory and Computation. 2019. V. 15. P. 1–30, <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.9b00826>.
27. *Holzer C., Franzke Y.J., Pausch A.* Current density functional framework for spin–orbit coupling // The Journal of Chemical Physics. 2022. V. 157. P. 204102–16, <https://doi.org/10.1063/5.0122394>
28. *Asadov M.M., Mustafaeva S.N., Guseinova S.S., Lukichev V.F.* Ab initio calculations of electronic properties and charge transfer in  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$  with wurtzite structure // Physics of the Solid State. 2022. V. 64. No 5. P. 528–539, <https://doi.org/10.21883/PSS.2022.05.54011.270>
29. *Babuka T., Gomonnaic O.O., Glukhova K.E., Kharkhalisa L.Yu., Sznajdere M., Zahn D.R.T.* Electronic and Optical Properties of the  $\text{TIInS}_2$  Crystal: Theoretical and Experimental Studies // Acta Physica Polonica A. 2019. V. 136. No 4. P. 640–644, <https://doi.org/10.12693/APhysPola.136.640>
30. *Asadov M.M., Mammadova S.O., Huseinova S.S., Mustafaeva S.N., Lukichev V.F.* Ab initio calculation of the band structure and properties of modifications of the  $\text{Ti}_3\text{Sb}$  compound doped with lithium // Physics of the Solid State. 2022. V. 64. No 11. P. 1594–1609, <https://doi.org/10.21883/PSS.2022.11.54179.395>
31. *Alekperov O.Z., Ibragimov G.B., Axundov I.A.* Growth of orthorhombic and tetragonal modifications of  $\text{TIInS}_2$  from its monoclinic phase // Physica Status Solidi C. 2009. V. 6. No 5. P. 981–984, <https://doi.org/10.1002/pssc.200881191>

32. *Mills K.C.* Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides, NPL, Teddington. John Wiley and Sons, Incorporated, 1974, ISBN: 9780470606551.
33. *Vasiliev V.P., Minaev V.S.* Tl-S phase diagram, structure and thermodynamic Properties // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. 2008. V. 10. No 6. P. 1299–1305.
34. *Vasiliev V.P.* Correlations between the Thermodynamic Properties of II–VI and III–VI Phases // Inorganic Materials. 2007. V. 43. No 2. P. 115–124, <https://doi.org/10.1134/S0020168507020045>
35. <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html/welcome.html>
36. Kubaschewski O., Alcock C.B., Spencer P.J. Materials Thermochemistry. (6nd edn). Pergamon Press, 1993: ISBN 9780080418896
37. *Okamoto, H.* In-S (Indium-Sulfur). Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 2013. V. 34. P. 149–150, <https://doi.org/10.1007/s11669-012-0152-7>
38. *Waldner P., Sitte W.* Thermodynamic modeling of the Cr–S system // International Journal of Materials Research. 2011. V. 102. No 10. P. 1216–1225, <https://doi:10.3139/146.110587>
39. <https://himikatus.ru/art/phase-diagr1/In-Tl.php>
40. *Babany M.B., Yusibov Yu.A.* Electrochemical methods in thermodynamics of inorganic substances. (1st edn). Baku, Elm, 2011, ISBN: 9789952453171
41. *Asadov M.M., Kuli-zade E.S.* Phase equilibria, thermodynamic analysis and electrical properties of the  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  system // Journal of Alloys and Compounds. 2020. V. 842. P. 155632–32, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155632>
42. *Mott N.F., Davis E.A.* Electronic Processes in Non-Crystalline Materials. (2nd edn). OUP, Oxford, 2012, ISBN: 9780199645336
43. *Pollak M.* On the frequency dependence of conductivity in amorphous solids // Philosophical Magazine. 1971. V. 23. No 183. P. 519–542, <https://doi:10.1080/14786437108216402>
44. *Arshak K., Korostynska O.* (Eds.) Advanced Materials and Techniques for Radiation Dosimetry. (1st edn). Boston. London. Artech House, Inc. 2006, ISBN: 9781580533409.

## III-НИТРИДНЫЕ НЕМТ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ С УЛЬТРАТОНКИМ БАРЬЕРОМ *AlN*: ПОЛУЧЕНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

© 2024 г. А. С. Гусев\*, А. О. Султанов, Р. В. Рыжук,  
Т. Н. Неволина, Д. Цунваза, Г. К. Сафаралиев, Н. И. Каргин

Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, Россия

\*E-mail: ASGusev@mephi.ru

Поступила в редакцию 13.08.2024 г.

После доработки 20.09.2024 г.

Принята к публикации 20.09.2024 г.

Методом МЛЭ с плазменной активацией азота получены *III*-нитридные *HEMT* гетероструктуры, содержащие ультратонкий барьер *AlN*. Исследовано влияние режимов нуклеации и роста буферного слоя на кристаллическое качество, морфологию поверхности и электрофизические свойства экспериментальных ГС. Слоевое сопротивление оптимизированной ГС составило менее 230 Ом/□. Изготовлены тестовые СВЧ транзисторы с затвором Шоттки. Предложена параметрическая модель *HEMT* на основе *AlN/GaN* ГС.

**Ключевые слова:** молекулярно-лучевая эпитаксия, *GaN*, ультратонкий *AlN* барьер, *HEMT*

DOI: 10.31857/S0544126924060066

### 1. ВВЕДЕНИЕ

*III*-нитридные *HEMT* гетероструктуры (гетероэпитаксиальные структуры с *2D* электронным газом) – это основа для формирования мощных СВЧ транзисторов и монолитных интегральных схем. В настоящее время известно много вариантов *A<sup>III</sup>N* гетероэпитаксиальных структур (ГС) с *2D* электронным газом. Наиболее распространенными и изученными являются ГС с барьерным слоем на основе тройных соединений *AlGaN* и *InAlN*. Альтернативу им ввиду своих фундаментальных преимуществ (низкое слоевое сопротивление и подавление короткоканальных эффектов) могут составить ГС с ультратонким барьером *AlN*. Подобные ГС признаны рядом авторов [1–11] как наиболее перспективный материал для увеличения удельной мощности СВЧ ЭКБ и продвижения вверх по шкале частот. У *AlN/GaN* ГС ввиду большой разницы в спонтанной (являющейся следствием низкой симметрии кристаллической решетки) и пьезоэлектрической (обусловленной механическими напряжениями) поляризации между *AlN* и *GaN* достигима чрезвычайно высокая плотность двумерного электронного газа (*2DEG*), более  $6 \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup> по некоторым теоретическим оценкам [4, 5]. Кроме того, в подобных структурах следует ожидать и относительно высокую подвижность электронов из-за отсутствия рассеяния на неоднородностях

твердого раствора *AlGaN* [12]. Уникальное сочетание высокой плотности *2DEG* и относительно высокой подвижности позволяет получать рекордно низкие значения слоевого сопротивления. В качестве доказательства последнего утверждения на рис. 1 приводится зависимость слоевого сопротивления ( $\rho_s$ ) от плотности *2DEG* ( $n_s$ ) для ГС с барьерными слоями различного вида, построенная на основе анализа литературных данных [2, 3, 6, 9–11, 13–39]. Рекордные значения  $\rho_s = 120 \div 130$  Ом/□ получены авторами [6, 11] именно в ГС с ультратонким барьером *AlN*. Однако низкое  $\rho_s$  – это не единственное достоинство *AlN/GaN* ГС применительно к *HEMT* технологии. Здесь следует отметить и высокое аспектное соотношение  $L_g/d$  (где  $L_g$  – длина затвора изготавливаемого транзистора,  $d$  – толщина барьера), которое в разы больше данного параметра, реализуемого в классических *AlGaN/GaN* ГС, что дает возможность свободно масштабировать параметр  $L_g$  (а значит и предельную частоту усиления по току  $f_t \approx Lg^{-1}$ ), не опасаясь проявления эффектов короткого канала в полевом транзисторе: снижения порогового напряжения, снижения потенциального барьера под затвором (*DIBL*-эффект) и др. Поэтому исследования и разработки в предметной области вдвое актуальны (направлены одновременно на увеличение удельной выходной мощности и частоты отсечки *III*-нитридных приборов).

Целью данной работы являлось развитие физико-технологических подходов к получению *HEMT*-гетероструктур с ультратонким *AlN* барьером, включая изготовление на основе экспериментальных ГС тестовых образцов СВЧ транзисторов.

## 2. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ТЕТЕРОСТРУКТУР

Все экспериментальные ГС выращивались в установке молекулярно-лучевой эпитаксии *GEN 930* ("Veeco"), оснащенной азотно-плазменным активатором *UNI-Bulb Veeco RF*. Мощность ВЧ-источника и поток азота составляли 350 Вт и 1,6 стандартных кубических сантиметров в минуту, соответственно. В качестве подложек для экспериментов были использованы пластины лейкосапфира диаметром 50,8 мм, имеющие вицинальный угол 0,25° рабочей поверхности в сторону плоскости *t* относительно сингулярной грани *c*. Перед началом роста подложки 30 минут отжигали в вакууме при температуре 1000°C, затем проводилась процедура нитридизации (т. е. выдержка пластины в потоке активного азота при той же температуре в течение 5 минут).

Нуклеационный слой *AlN* с расчетной толщиной 40 нм формировался в азот-обогащенных условиях ( $F_{Al}/F_N \approx 0,6$ ) при стационарных потоках алюминия и азота. Температуру нуклеации  $T_n$  варьировали от образца к образцу в диапазоне от 610 до 810°C (согласно показаниям термопары) с целью анализа влияния данного параметра на кристаллическую структуру, морфологию поверхности и электрофизические свойства ГС. При выращивании буферного *GaN* слоя расчетной толщины 1650 нм в азот стабилизованных условиях применялась *MME* методика [40, 41] ( $t_1 = 8$  с;  $t_2 = 14$  с, количество циклов 990). *GaN* буфер получали при потоке *Ga*, эквивалентном давлению  $P^* = 7,5 \cdot 10^{-7}$  Торр, и средней температуре подложки  $\langle T_s \rangle$  в пределах 750 – 753°C (по ИК пирометру). Конкретное значение  $T_s$  в рамках указанного диапазона выбиралось исходя из необходимости поддержания постоянной скорости роста нитрида галлия для всех

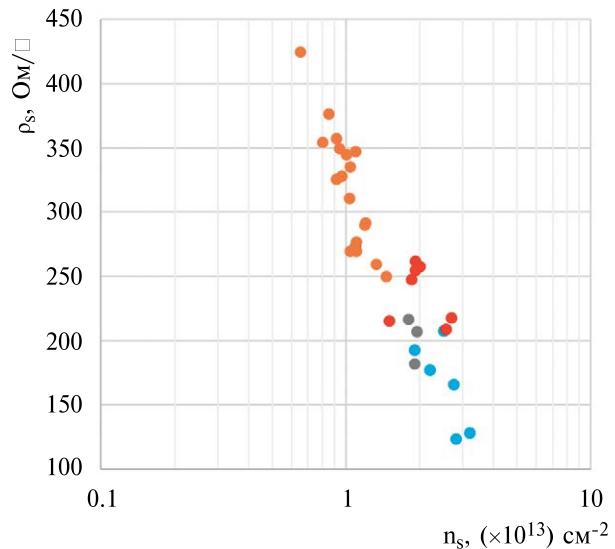


Рис. 1. Зависимость  $\rho_s$  от  $n_s$  для ГС с барьерными слоями различного состава:  $Al_xGaN$  ( $0,18 \leq x \leq 0,36$ ) – коричневые маркеры;  $In_xAl_{1-x}N$  ( $x = 0,17–0,18$ ) – красные маркеры;  $InAlGaN$  с различной мольной долей *In* – серые маркеры; *AlN* – голубые маркеры [2, 3, 6, 9–11, 13–39].

экспериментальных образцов данной серии. Легирование ГС не проводилось. Зародышеобразование и рост контролировали *in situ* методом дифракции быстрых отраженных электронов (ДБЭ). Типичные дифракционные картины, регистрируемые от исходной сапфировой подложки и экспериментальных образцов в направлении [1120] на стадиях нуклеации и формирования *GaN* буфера приведены на рис. 2, *a*, *б* и *в*. В свою очередь, смена наблюдаемого типа реконструкции поверхности *GaN* с 1×1 (рисунок 2, *в*) на 2×2 в случае остановки ростового процесса и снижения  $T_s$  до 600°C (рисунок 2, *г*) свидетельствует о ее металлической (*Ga*) полярности [42].

После завершения роста *GaN* буфера при стационарном потоке алюминия ( $F_{Al}/F_N \approx 1$ )

Таблица 1. Условия роста и параметры экспериментальных ГС с ультратонким барьером *AlN*

№	<i>AlN</i> (нуклеационный слой)			<i>GaN</i> (буферный слой)			<i>AlN</i> (барьерный слой)			Полная толщина ГС SE/SEM
	$T_n$ (°C)	$T_{Al}$ (°C)	Оценка толщины слоя, нм	$\langle T_s \rangle$ (°C) Pyro	$T_{Ga}$ , (°C)	Оценка толщины слоя, нм	Время роста слоя, с	$T_{Al}$ (°C)	Оценка толщины слоя, нм	
165	610	1060/990	38,8	750	976/1139	1652	45	1086/1025	5,8	1698/1690
164	660	1060/990	42,5	752	977/1139	1658	45	1086/1025	5,6	1707/1700
163	710	1060/990	39,5	753	976/1139	1695	45	1086/1025	5,5	1741/1730
160	810	1060/989	–	751	977/1139	–	45	1086/1025	–	–/1670
Среднеквадратичное отклонение ( $\sigma$ ), нм									25	
Коэффициент вариации ( $C_v$ ), %									1,5	

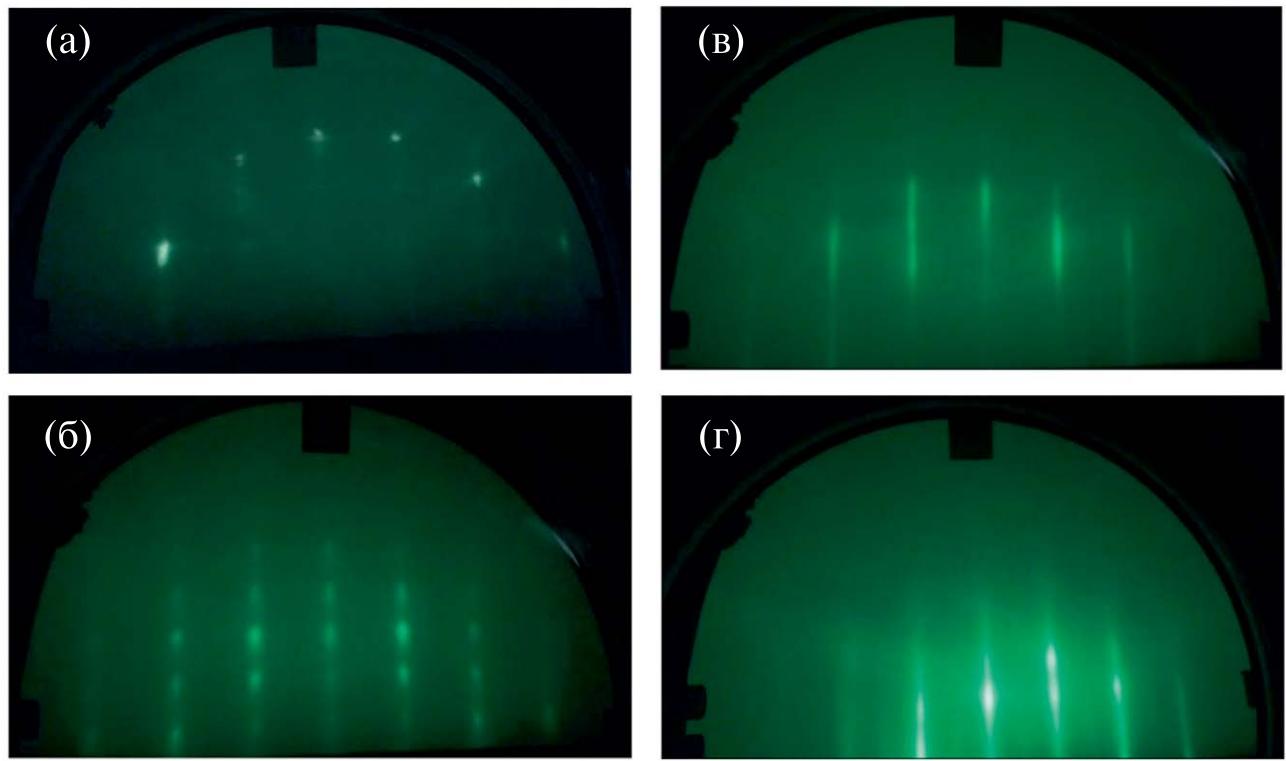


Рис. 2. Типичные картины ДОБЭ от исходной подложки (a) и экспериментальных ГС в направлении  $[11\bar{2}0]$  на стадии нуклеации (b); в процессе формирования GaN буфера (c); в случае остановки процесса роста GaN и снижения параметра  $T_s$  до  $600^{\circ}\text{C}$  (d).

формировался ультратонкий барьер AlN. Условия выращивания и параметры конструкции экспериментальных ГС сведены в табл. 1. В завершение на поверхность ГС наносился “cap” слой из нитрида галлия толщиной  $\approx 1$  нм (в табл. 1 не указан).

Как следует из данных табл. 1, среднеквадратичное отклонение ( $\sigma$ ) параметра полной толщины ГС составляет 25 нм при его среднем значении 1698 нм, а коэффициент вариации ( $C_v$ ) не превышает 1,5 %, что свидетельствует об удовлетворительной

Таблица 2. Электрофизические параметры экспериментальных ГС AlN/GaN с различной  $T_s$

№ ГС	Холловские параметры 2DEG для экспериментальных ГС (при 300 К)			Удельное сопротивление буферного слоя GaN по данным холловских измерений (300 К)
	$\mu_H$ ( $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ )	$n_s$ ( $\text{см}^{-2}$ )	$\rho_s$ ( $\text{Ом}/\square$ )	
165	—	—	—	$3,9 \cdot 10^5$
164	934	$2,22 \cdot 10^{13}$	302	$1,5 \cdot 10^6$
163	1066	$2,58 \cdot 10^{13}$	227	$1,6 \cdot 10^8$
160	870	$2,23 \cdot 10^{13}$	322	$3,1 \cdot 10^8$

Таблица 3. Условия роста и параметры экспериментальных ГС AlN/GaN с различной  $\langle T_s \rangle$

№ ГС	$\langle T_s \rangle$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) – Pyro	$\mu_H$ ( $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ )	$n_s$ ( $\text{см}^{-2}$ )	$\rho$ , $\text{Ом}/\square$	$RMS$ , нм
180	745	796	$2,63 \cdot 10^{13}$	299	0,68
179	748	973	$2,69 \cdot 10^{13}$	239	—
193	750,4	1018	$2,63 \cdot 10^{13}$	234	0,65
163	753	1066	$2,58 \cdot 10^{13}$	227	0,72
181	755	950	$2,84 \cdot 10^{13}$	232	0,84
183	762	536	$2,37 \cdot 10^{13}$	492	1,04

воспроизводимости технологических параметров. Также отклонения между результатами сканирующей электронной микроскопии (*SEM*) и спектральной эллипсометрии (*SE*), указанными в столбце полной толщины, составляют менее 1 %, демонстрируя хорошую сходимость модели при аппроксимации зависимостей угловых величин  $\Delta$  и  $\Psi$  от длины волны.

Для определения основных электрофизических параметров ГС (холловской подвижности, концентрации носителей заряда в канале, слоевого сопротивления полной ГС) были выполнены измерения эффекта Холла. Измерения проводились на установке HMS-3000 (“*Ecopia*”) при комнатной температуре в геометрии ван дер Пау с расположением контактов в углах квадрата размером 5×5 мм. Контакты наносились на предварительно вырезанные куски пластин путем подпаивания индия. Величина магнитного поля, перпендикулярного плоскости образца, составляла 0,55 Тл. Измерения осуществлялись в нескольких местах исходных пластин, затем полученные значения усреднялись (табл. 2).

Значений холловской подвижности ( $\mu_H$ ) и слоевой концентрации носителей ( $n_s$ ), характерных для квазидвумерного электронного газа, в случае низкотемпературной нуклеации при  $T_n = 610^\circ\text{C}$  (ГС № 165) зафиксировано не было. Наилучшими электрофизическими параметрами обладает экспериментальная ГС №163 ( $\mu_H = 1066 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$  при  $n_s = 2,58 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ) с температурой нуклеации  $710^\circ\text{C}$ .

На этой же пластине зафиксировано рекордное для данной работы значение холловской подвижности:  $1100 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ , что при  $n_s = 2,54 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  приводит к величине удельного сопротивления в  $223 \text{ Ом/}\square$ . Дальнейшее увеличение температуры зародышеобразования (нуклеационного роста) до  $T_n = 810^\circ\text{C}$  не повлекло за собой улучшение транспортных свойств. ГС №160 демонстрирует посредственную холловскую подвижность ( $870 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ ) при сравнимой с ГС №164 слоевой концентрации носителей ( $2,23 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ), что соответствует значению сопротивления канала ( $322 \text{ Ом/}\square$ ).

Для анализа качества *GaN* буфера образцы ГС были подвергнуты плазмохимическому травлению на глубину, обеспечивающую полное удаление нитрида алюминия (около 20 нм). Удельное сопротивление экспериментальных образцов после снятия барьера, рассчитанное исходя из результатов холловских измерений, также представлено в таблице 2. В работе получены ГС (№162 и 163), содержащие высокоомный *GaN* буфер со значением  $\rho_s \sim 10^8 \text{ Ом/}\square$ , 157 дополнительного легирования атомами углерода или железа. Причем при уменьшении температуры зародышеобразования (ГС №164 и 165) наблюдается существенная (на два-три порядка) деградация изолирующих свойств буферного слоя.

На втором этапе для оптимизации режимов формирования буферного слоя был выращен ряд образцов с различной  $\langle T_s \rangle$  (средняя температура роста *GaN* буфера по ИК пирометру).  $\langle T_s \rangle$  варьировалась от образца к образцу в диапазоне

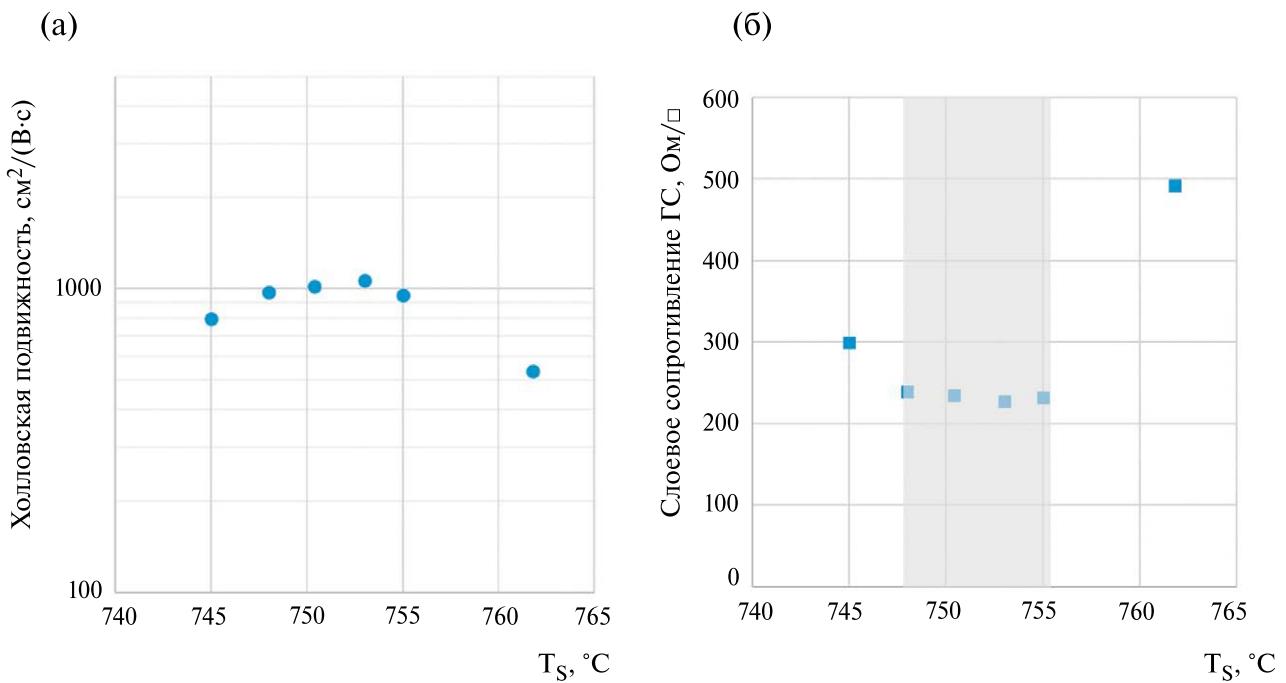


Рис. 3. (а) зависимость подвижности 2DEG от параметра  $\langle T_s \rangle$ ; (б) зависимость слоевого сопротивления полной ГС от параметра  $\langle T_s \rangle$ .

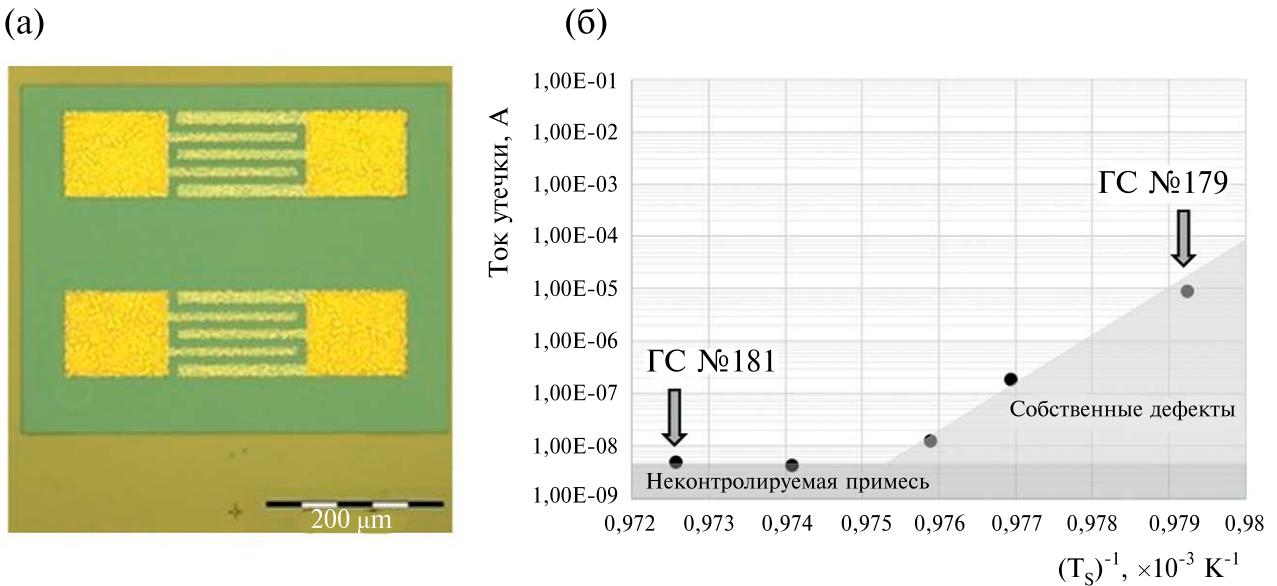


Рис. 4. (а) топология тестовой структуры, (б) экспериментальная зависимость среднего (по выборке) тока утечки через тест мезаизоляции от параметра  $\langle T_s \rangle$ .

745–760°C. В остальном процедура молекулярно-лучевой эпитаксии соответствовала условиям получения ГС № 163.

Экспериментальные данные о холловской подвижности ( $\mu_H$ ), слоевой концентрации носителей заряда ( $n_s$ ) и среднеквадратичной шероховатости поверхности ( $RMS$ ) экспериментальных образцов данной серии сведены в табл. 3. Оценка среднеквадратичной ( $RMS$ ) шероховатости поверхности ГС выполнена на основе результатов атомно-силовой микроскопии. АСМ-измерения осуществлялись в полуконтактном режиме с применением сканирующего зондового микроскопа “Solver Open” (НТ-МДТ) на воздухе при комнатной температуре. Использовались кантилеверы марки *NSG01* (длина балки 125 мкм с коэффициентом жесткости 5,1 Н/м, резонансная частота 87–230 кГц, радиус кривизны острия 10 нм).

На рис. 3 *a*, *b* показаны зависимости подвижности 2DEG и слоевого сопротивления полной ГС ( $\rho_s$ ), соответственно, от параметра  $\langle T_s \rangle$ . Из представленных экспериментальных зависимостей следует, что ГС с наилучшими транспортными свойствами ( $\rho = 230$ –240 Ом/□) могут быть получены в диапазоне  $\langle T_s \rangle \approx 748$ –755°C. Причем со стороны высоких температур этот диапазон ограничен увеличением шероховатости ГС, что хорошо согласуется со сведениями о термической стабильности

нитрида галлия [43] и с данными о вкладе шероховатости гетерограницы в рассеяние квазидвумерных носителей заряда [44].

Со стороны меньших температур “окно” низкого слоевого сопротивления (выделено заливкой на рисунке 3, *b*) ограничено ухудшением изоляционных свойств *GaN* буфера. Доказательством данному утверждению служат результаты измерений тока утечки через тестовую структуру, топология которой приведена на рис. 4, *a*. Тест имел встречно-штыревую геометрию с общей длиной мезаструктуры ≈ 0,7 мм. Изоляция “левой” и “правой” гребенок выполнялась путем плазмохимического травления поверхности ГС на глубину до 90 нм через маску из фотополимера.

На рис. 4, *b* представлена экспериментальная зависимость среднего (по пластине) тока утечки через тест при напряжении 30 В от параметра  $\langle T_s \rangle$ . Увеличение проводимости буфера в низкотемпературной части графика обусловлено ростом концентрации собственных дефектов решетки *GaN* и сопровождается появлением у образцов фотолюминесценции в желто-оранжевой области спектра. Выход на плато при повышенных  $\langle T_s \rangle$  вызван, по всей видимости, присутствием неконтролируемой фоновой примеси. В целом (по выборке) величина тока через тест для ГС № 179 составила  $8,8 \pm 3$  мА, что при длине мезаструктуры ≈ 0,7 мм и напряжении питания 30 В приводит к удельному сопротивлению  $\sim 10^6$  Ом·мм. Тогда как у образца № 181 средняя величина тока утечки равна  $4,7 \pm 2$  нА, а удельное сопротивление изоляции ( $\sim 10^9$  Ом·мм) является достаточным [14] для практического применения.

Таблица 4. Значения коэффициентов в модели Angelov2

$I_{pk0}$ , мА	$\alpha$ , В <sup>-1</sup>	$\lambda$ , В <sup>-1</sup>
100	0,38	0,05

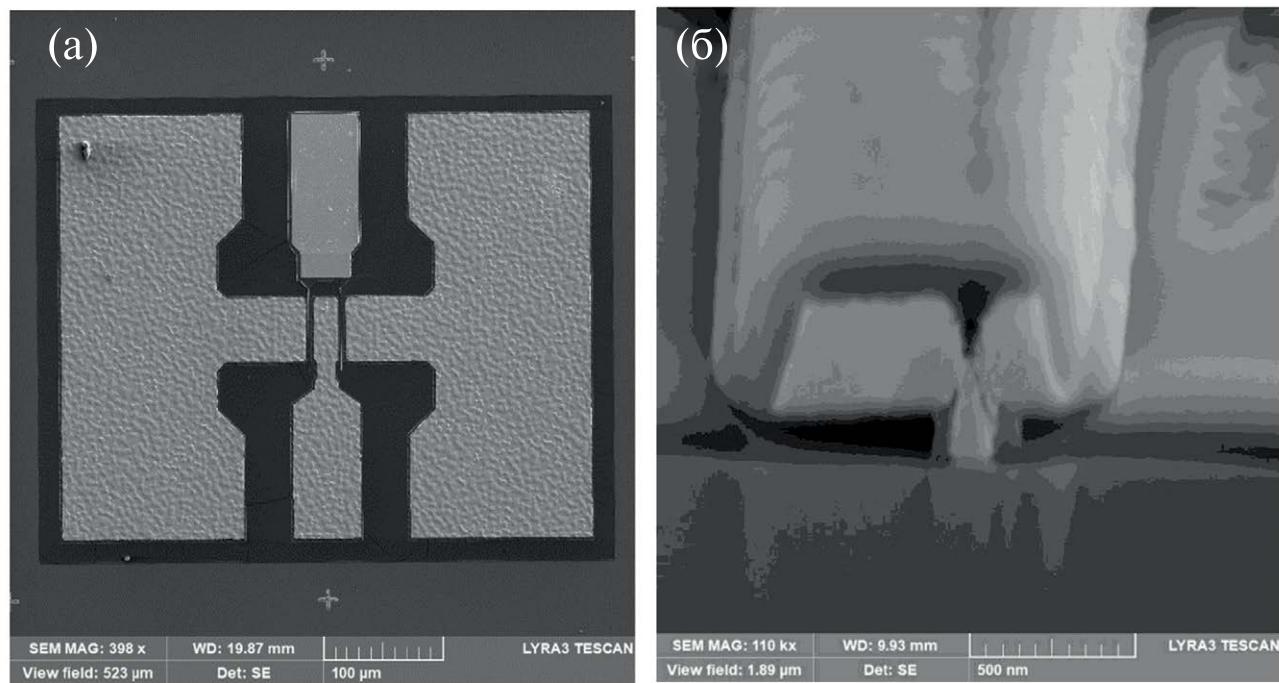


Рис. 5. (а) РЭМ изображение топологии тестового транзистора; (б) РЭМ изображение поперечного среза (ФИП) его затворной части (Т-образный затвор)

### 3. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕСТОВЫХ НЕМТ-ТРАНЗИСТОРОВ С ЗАТВОРОМ ШОТТКИ

На основе экспериментальной ГС, обладающей наилучшими электрофизическими параметрами (ГС №163), были изготовлены тестовые НЕМТ-транзисторы с затвором Шоттки. Процесс

изготовления НЕМТ-транзисторов (постройкой процессинг) включал следующие основные технологические операции:

– формирование межприборной изоляции методом плазмохимического травления в среде  $BCl_3/Ar$  через предварительно нанесенную резистивную маску (S1818) на глубину 70–90 нм;

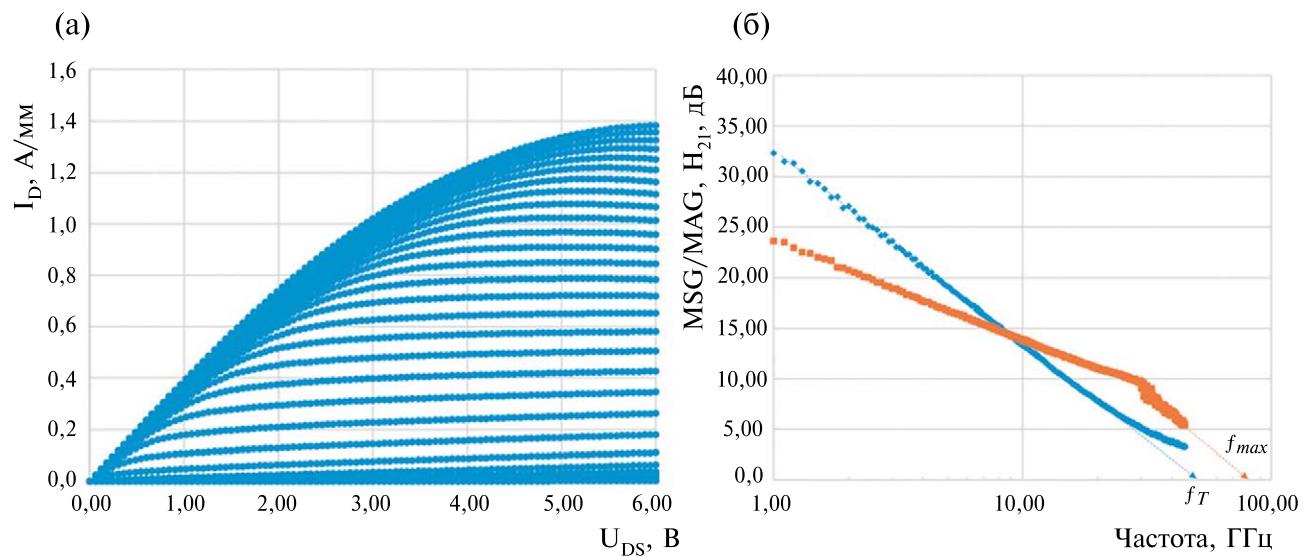


Рис. 6. Семейство выходных (DC) характеристик одного из тестовых транзисторов (при изменении напряжения на затворе  $U_{GS}$  от  $-7,0$  до  $+2,5$  В) (а); типичные частотные зависимости модуля коэффициента передачи по току ( $|h_{21}|$ ) и максимально достижимого/стабильного коэффициента усиления по мощности ( $MAG/MSG$ ) тестового транзистора (б).

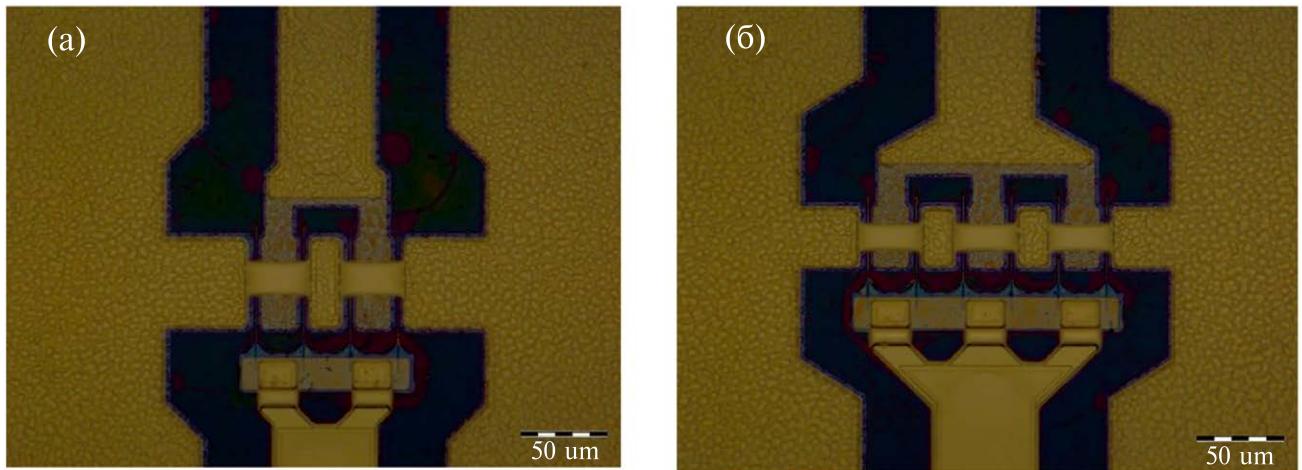


Рис. 7. Топология 4-х (а) и 6-секционного (б) транзисторов с межсоединениями в виде воздушных мостов (изображения получены с помощью оптической микроскопии).

– фотолитография омических контактов под *“lift-off”* процесс (*LOR 5A*);

– резистивное напыление омических контактов *Ti*(30 нм)/*Al*(90 нм)/*Ni*(50 нм)/*Au*(110 нм), “взрыв”

и вжигание металлизации при 750°C в течение 30 с (быстрый термический отжиг в среде *N<sub>2</sub>*);

– электронно-лучевая литография грибообразных затворов с применением трехслойной

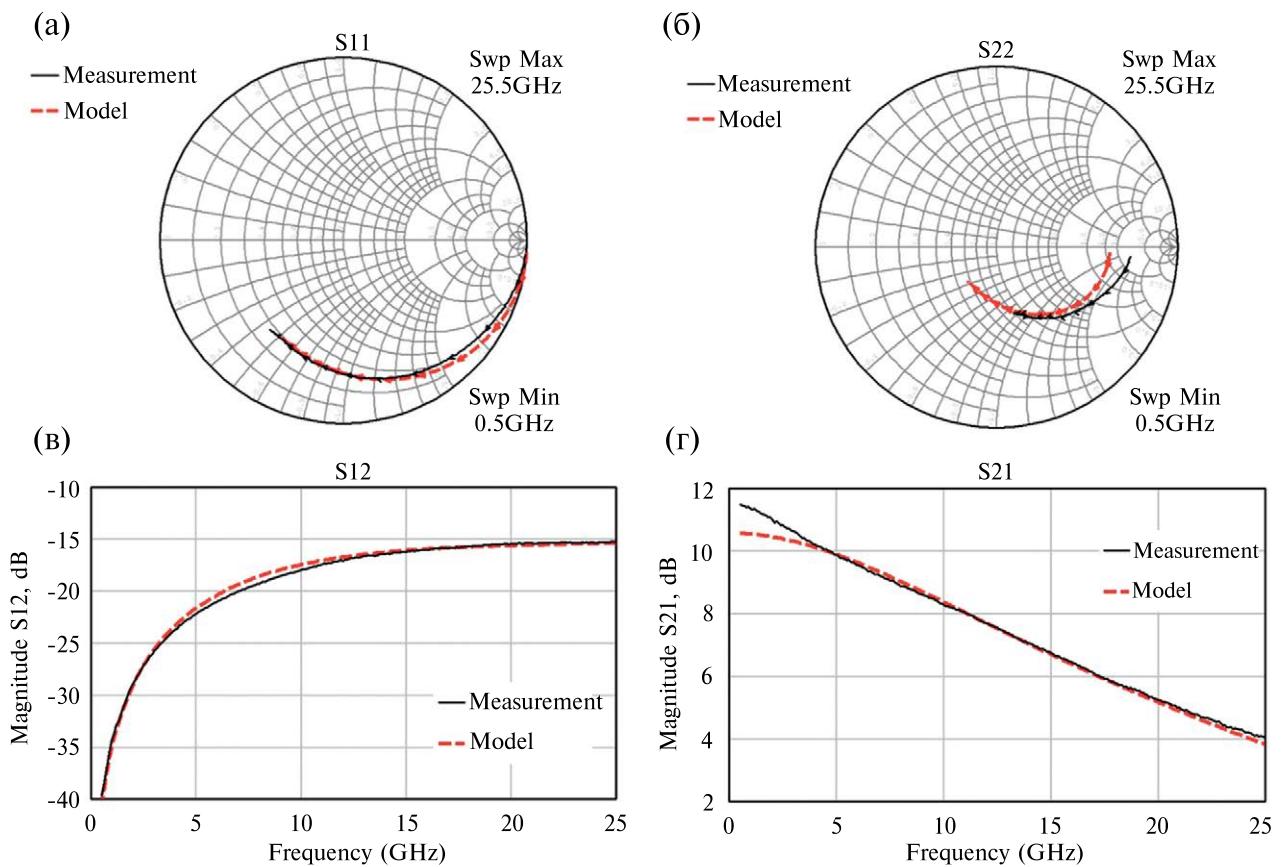


Рис. 8. S-параметры *AlN/GaN HEMT* в диапазоне частот 0,5–25,5 ГГц при  $U_{GS} = -2,75$  В и  $U_{DS} = 5$  В (сплошными линиями изображены измеренные характеристики, пунктирумы – результаты моделирования).

системы резистов *PMMA/PMGI/PMMA*, последующее нанесение затворной металлизации *Ni*(40 нм)/*Au*(350 нм)/*Ti* (15 нм) посредством “*lift-off*” процесса;

– пассивация поверхности пластины путем плазмохимического осаждения слоя нитрида кремния толщиной около 100 нм, вскрытие окон в диэлектрике;

– формирование электрических межсоединений (для тестовых структур применялся один уровень металлизации *Ti*(10 нм)/*Au*(400 нм)/*Ti*(10 нм)).

Сформированные тестовые модули содержали как транзисторы упрощенной прямоугольной геометрии с шириной затвора  $W_g = 50$  мкм для измерения статических ВАХ, так и секционированные структуры с  $W_g = 2 \times 50$  мкм и топологией, обеспечивающей применение *GSG* зондовых головок для измерения *S*-параметров. Расстояние “исток–сток” в обоих случаях составляло 3 мкм. Параметр длины затвора  $L_g$ , обеспеченный использованием электронно-лучевой литографии, равен  $\approx 150$  нм (рис. 5).

Измерения статических ВАХ (входной, выходной и передаточной характеристик) осуществлялись с помощью анализатора полупроводниковых приборов B1500A (“*Agilent/Keysight*”) и зондовой станции EP6 (“*Cascade Microtech*”). Анализ статических ВАХ изготовленных приборов (рис. 6, *a*) показал, что они имеют максимальный ток насыщения стока до 1,4 А/мм (при  $U_{GS} = +2,5$  В), крутизну характеристики  $G_m$  до 330 мСм/мм и сопротивление в открытом состоянии  $R_{on}$  до 2,6 Ом·мм. Средние значения рассматриваемых параметров для всей выборки тестовых модулей составили  $1,27 \pm 0,07$  А/мм,  $306 \pm 18$  мСм/мм и  $2,9 \text{ Ом} \cdot \text{мм} \pm 0,3$ , соответственно. Пороговое напряжение  $U_{th} \approx -3,2$  В (определен по точке максимальной крутизны).

Для анализа работоспособности транзисторов в СВЧ-диапазоне выполнялись измерения

$$I_{ci} = I_{pk0} [1 + \tanh(\Psi)] \cdot \tanh(\alpha U_{ci}) \cdot (1 + \lambda U_{ci}),$$

где  $U_{ci}$  – напряжение сток–исток,  $\Psi$  – функция степенного ряда, содержащего варьируемые параметры,  $I_{pk0}$ ,  $\alpha$ ,  $\lambda$  – параметры модели, описывающие поведение характеристики тока стока в области насыщения (табл. 4).

На рис. 8 представлены экспериментальные и рассчитанные значения *S*-параметров транзистора, измеренные в точке с наибольшей крутизной: при напряжении на затворе  $U_{GS} = -2,75$  В и напряжении сток–исток  $U_{DS} = 5$  В.

Как видно из рисунка 8, модель *AlN/GaN HEMT* позволяет охарактеризовать транзистор в высокочастотном диапазоне (*X*-диапазоне) с погрешностью около 3%, что находится в пределах допустимой ошибки измерений. Некоторые расхождения

*S*-параметров экспериментальных структур в двухсекционном исполнении с  $W_g = 2 \times 50$  мкм. Измерения осуществлялись с помощью высокопрекционарного векторного анализатора цепей *PNA-X N5245A* (“*Agilent/Keysight*”) и зондовой станции *PM8* (“*Cascade Microtech*”) в импульсном режиме в частотном диапазоне 0,5–45 ГГц и при мощности СВЧ-сигнала – 10 дБм. Оценка предельных частот усиления по току  $f_i$  и мощности  $f_{max}$  приводит к значениям 50 и 80 ГГц, соответственно (рисунок 6, *b*). Максимальный стабильный коэффициент усиления на частоте 20 ГГц составил 11–12 дБ.

#### 4. ПАРАМЕТРИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ *HEMT* НА ОСНОВЕ *AlN/GAN* ГС

На следующем этапе технологического маршрута путем соединения контактов истока воздушными мостами формировались “многопальцевые” затворы секционированных транзисторов. Топология полученных 4-х и 6-секционных транзисторов приведена на рис. 7.

Для характеристизации экспериментальных образцов были проведены измерения ВАХ и *S*-параметров тестового транзистора с шестью затворными секциями шириной 50 мкм. Исследования проводились в частотном диапазоне от 0,5 до 25,5 ГГц. В процессе работы были рассмотрены модели *Angelov2*, *Fujii* и *EEHEMT*, успешно применяемые для параметризации *HEMT* [45, 46]. Ключевые величины модели определялись путем экстракции внешних и внутренних параметров аналогично методике, представленной в работе [47]. Наилучшую сходимость продемонстрировала модель *Angelov2*. Процедура ее оптимизации позволила минимизировать расхождения с экспериментальными данными и достичь совпадения характеристик на уровне не менее 92%. В частности, зависимость величины тока стока для модели *Angelov2* определяется следующим выражением:

в низкочастотной области (менее 4 ГГц) связаны с особенностями настройки измерительного стенда.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом молекулярно-лучевой эпитаксии с плазменной активацией азота получены *AlN/GaN HEMT* гетероструктуры (ГС), содержащие ультратонкий барьер *AlN* (5 нм). Исследовано влияние режимов нуклеации и роста буферного слоя на кристаллическое качество, морфологию поверхности и электрофизические свойства экспериментальных ГС. Слоевое сопротивление оптимизированной ГС составило менее 230 Ом/□. Сопротивление

мезаизоляции, характеризующее изоляционные свойства буфера  $\sim 10^9$  Ом·мм.

На основе оптимизированных ГС были изготовлены тестовые СВЧ транзисторы с затвором Шоттки ( $L_g \approx 150$  нм). Анализ характеристик тестовых приборов показал, что они имеют максимальный ток насыщения стока до 1,4 А/мм (при  $U_{GS} = +2,5$  В), крутизну характеристики  $G_m$  до 330 мСм/мм и сопротивление в открытом состоянии до  $R_{on} = 2,6$  Ом·мм. Предельные частоты усиления по току  $f_t$  и по мощности  $f_{max}$  достигают 50 и 80 ГГц, соответственно.

Предложена параметрическая модель *HEMT* на основе *AlN/GaN* ГС, позволяющая описать поведение транзистора в *X*-диапазоне частот с погрешностью около 3%. Модель может быть использована в коммерческих САПР при проектировании СВЧ МИС.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена с применением оборудования центра коллективного пользования “Гетероструктурная СВЧ-электроника и физика широкозонных полупроводников” НИЯУ МИФИ в рамках государственного задания (код проекта FSWU-2023-0088).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *I.P. Smorchkova, S. Keller, S. Heikman et al.* Two-dimensional electron-gas *AlN/GaN* heterostructures with extremely thin *AlN* barriers // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – V. 77. – I. 24. – pp. 3998–4000. <https://doi.org/10.1063/1.1332408>
2. *Yu Cao and Debdeep Jena*, High-mobility window for two-dimensional electron gases at ultrathin *AlN/GaN* heterojunctions // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 90. – I. 18. – article ID 182112. <https://doi.org/10.1063/1.2736207>
3. *D.J. Meyer et al.*, High electron velocity submicrometer *AlN/GaN MOS-HEMTs* on freestanding *GaN* substrates // in *IEEE Electron Device Letters*. – 2013. – V. 34. – № 2. – pp. 199 – 201. doi: 10.1109/LED.2012.2228463.
4. *J.S. Xue, J.C. Zhang, Y. Hao*, Ultrathin barrier *AlN/GaN* high electron mobility transistors grown at a dramatically reduced growth temperature by pulsed metal organic chemical vapor deposition // *Appl. Phys. Lett.* – 2015. – V. 107. – I. 4. – article ID 043503. <https://doi.org/10.1063/1.4927743>
5. *O. Ambacher, J. Smart, J.R. Shealy et al.* Two-dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization charges in *N*- and *Ga*-face *AlGaN/GaN* heterostructures // *J. Appl. Phys.* – 1999. – V. 85. – pp. 3222–3233. <https://doi.org/10.1063/1.369664>
6. *Y. Cao, K. Wang, G. Li et al.* MBE growth of high conductivity single and multiple *AlN/GaN* heterojunctions // *Journal of Crystal Growth*. – 2011. – V. 323. – I. 1. – pp. 529–533. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.12.047>
7. *X. Luo et al.* Scaling and high-frequency performance of *AlN/GaN HEMTs* // in *IEEE International Symposium on Radio-Frequency Integration Technology*. – 2011. – pp. 209–212. doi: 10.1109/RFIT.2011.6141776.
8. *K. Harrouche, R. Kabouche, E. Okada et al.* High performance and highly robust *AlN/GaN HEMTs* for millimeter-wave operation // in *IEEE Journal of the Electron Devices Society*. – 2019. – V. 7. – pp. 1145–1150. doi: 10.1109/JEDS.2019.2952314
9. *I.P. Smorchkova et al.* *AlN/GaN* and *(Al, Ga)N/AlN/GaN* two-dimensional electron gas structures grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy // *Journal of Applied Physics*. – 2001. – V. 90. – № 10 – pp. 5196–5201. <https://doi.org/10.1063/1.1412273>
10. *T. Zimmermann et al.* *AlN/GaN* Insulated-gate HEMTs with 2,3 A/mm output current and 480 mS/mm transconductance // *IEEE Electron Device Letters*. – 2008. – V. 29. – № 7. – pp. 661–664. <https://ieeexplore.ieee.org/document/4558119>
11. *C.Y. Chang et al.* Very low sheet resistance *AlN/GaN* high electron mobility transistors // *Proc. CS MAN-TECH Conference*. – 2009. – pp. 18–21.
12. *Д.Ю. Протасов, Т.В. Малин, А.В. Тихонов и др.* Рассеяние электронов в гетероструктурах *AlGaN/GaN* с двумерным электронным газом // Физика и техника полупроводников, 2013, том 47, вып. 1, стр. 36–47.
13. *S. Mukhopadhyay, C. Liu, J. Chen et al.* Crack-free high-composition ( $> 35\%$ ) thick-barrier ( $> 30$  nm) *AlGaN/AlN/GaN* high-electron-mobility transistor on sapphire with low sheet resistance ( $< 250 \Omega/\square$ ) // *Crystals*. – 2023. – V. 13(10). – Article ID 1456. <https://doi.org/10.3390/cryst13101456>
14. *S. Müller, K. Köhler, R. Kiefer et al.* Growth of *AlGaN/GaN* based electronic device structures with semi-insulating *GaN* buffer and *AlN* interlayer // *Phys. Stat. Sol. (C)*. – 2005. – V. 2. – № 7. – pp. 2639–2642. <https://doi.org/10.1002/pssc.200461288>
15. *R.K. Kaneriya, C. Karmakar, G. Rastogi et al.* Influence of *AlN* spacer and *GaN* cap layer in *GaN* heterostructure for *RF HEMT* applications // *Microelectronic engineering*. – 2022. – V. 255. – Article ID 111724. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2022.111724>

16. *D.F. Storm, D.S. Katzer, S.C. Binari et al.* Room temperature Hall mobilities above  $1900 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  in *MBE-grown AlGaN/GaN HEMT structures* // *Electronics letters*. – 2004. – V. 40. – I. 19. – pp. 1226–1227. DOI: 10.1049/el:20045859
17. *D.F. Storm, D.S. Katzer, J.A. Mittereder et al.* Growth and characterization of plasma-assisted molecular beam epitaxial-grown *AlGaN/GaN* heterostructures on free-standing hydride vapor phase epitaxy *GaN* substrates // *Journal of vacuum science & technology B*. – 2005. – V. 23. – № 3. – pp. 1190–1193. <https://doi.org/10.1116/1.1885013>
18. *Y.-K. Noh, S.-T. Lee, M.-D. Kim et al.* High electron mobility transistors with Fe-doped semi-insulating *GaN* buffers on (110) *Si* substrates grown by ammonia molecular beam epitaxy // *Journal of crystal growth*. – 2019. – V. 509. – pp. 141–145. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysGro.2018.07.016>
19. *S. Wu, X. Ma, L. Yang et al.* A millimeter-wave *AlGaN/GaN HEMT* fabricated with transitional-recessed-gate technology for high-gain and high-linearity applications // *IEEE Electron device letters*. – 2019. – V. 40. – № 6. – pp. 846–849. DOI: 10.1109/LED.2019.2909770
20. *Y. Cordier, M. Portail, S. Chenot et al.* *AlGaN/GaN* high electron mobility transistors grown on *3C-SiC/Si(111)* // *Journal of crystal growth*. – 2008. – V. 310. – I. 20. – pp. 4417–4423. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysGro.2008.07.063>
21. *Y. Cordier, J.-C. Moreno, N. Baron et al.* Demonstration of *AlGaN/GaN* high-electron-mobility transistors grown by molecular beam epitaxy on *Si(110)* // *IEEE Electron device letters*. – 2008. – V. 29. – № 11. – pp. 1187–1189. DOI: 10.1109/LED.2008.2005211
22. *Z. Chen, Y. Pei, S. Newman et al.* Growth of *AlGaN/GaN* heterojunction field effect transistors on semi-insulating *GaN* using an *AlGaN* interlayer // *Appl. phys. lett.* – 2009. – V. 94. – article ID 112108. <https://doi.org/10.1063/1.3103210>
23. *L. Guo, X. Wang, C. Wang et al.* The influence of 1 nm *AlN* interlayer on properties of the *Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>N/AlN/GaN HEMT* structure // *Microelectronics journal*. – 2008. – V. 39. – I. 5. – pp. 777–781. <https://doi.org/10.1016/j.mejo.2007.12.005>
24. *C. Wang, H.-T. Hsu, T.-J. Huang et al.* Effect of *AlN* Spacer on the *AlGaN/GaN HEMT* Device Performance at Millimeter-Wave Frequencies // *2018 Asia-Pacific microwave conference (APMC)*. – 2018. – pp. 1208–1210. DOI: 10.23919/APMC.2018.8617568
25. *X. Wang, G. Hu, Z. Ma et al.* *AlGaN/AlN/GaN/SiC HEMT* structure with high mobility *GaN* thin layer as channel grown by *MOCVD* // *Journal of crystal growth*. – 2007. – V. 298. – pp. 835–839. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysGro.2006.10.219>
26. *R.S. Balmer, K.P. Hilton, K.J. Nash et al.* Analysis of thin *AlN* carrier exclusion layers in *AlGaN/GaN* microwave heterojunction field-effect transistors // *Semiconductor science and technology*. – 2004. – V. 19. – № 6. – pp. L65–L67. DOI 10.1088/0268-1242/19/6/L02
27. *Ma Zhi-Yong, Wang Xiao-Liang, Hu Guo-Xin et al.* Growth and Characterization of *AlGaN/AlN/GaN HEMT* structures with a compositionally step-graduated *AlGaN* barrier layer // *Chinese physics letters*. – 2007. – V. 24. – № 6. – pp. 1705–1708.
28. *W. Xiaoliang, H. Guoxin, M. Zhiyong et al.* *MOCVD-grown AlGaN/AlN/GaN HEMT* structure with high mobility *GaN* thin layer as channel on *SiC* // *Chin. J. semicond.* – 2006. – V. 27. – I. 9. – pp. 1521–1525.
29. *M. Gonschorek, J.-F. Carlin, E. Feltin et al.* High electron mobility lattice-matched *AlInN/GaN* field-effect transistor heterostructures // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 89. – article ID 062106. <https://doi.org/10.1063/1.2335390>
30. *M. Hiroki, N. Maeda, T. Kobayashi*, Fabrication of an *InAlN/AlGaN/AlN/GaN* heterostructure with a flat surface and high electron mobility // *Applied Physics Express*. – 2008. – V. 1. – № 11. – article ID 111102. <https://doi.org/10.1143/APEX.1.111102>
31. *J. Kuzmik, G. Pozzovivo, S. Abermann et al.* Technology and performance of *InAlN/AlN/GaN HEMTs* with gate insulation and current collapse suppression using *ZrO<sub>2</sub>* or *HfO<sub>2</sub>* // *IEEE Transactions on Electron Devices*. – 2008. – V. 55. – № 3. – pp. 937–941. doi: 10.1109/TED.2007.915089.
32. *J. Guo, Y. Cao, C. Lian et al.* Metal-face *InAlN/AlN/GaN* high electron mobility transistors with regrown ohmic contacts by molecular beam epitaxy // *Phys. Status Solidi (A)*. – 2011. – V. 208. – № 7. – pp. 1617–1619. <https://doi.org/10.1002/pssa.201001177>
33. *Y. Yue, Z. Hu, J. Guo et al.* Ultrascaled *InAlN/GaN* high electron mobility transistors with cutoff frequency of 400 GHz // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2013. – V. 52. – № 8S. – article ID 08JN14. <https://doi.org/10.7567/JJAP.52.08JN14>
34. *T. Han, S. Dun Y. Lu et al.* 70-nm-gated *InAlN/GaN HEMTs* grown on *SiC* substrate with  $f_T/f_{max} > 160$  GHz // *Journal of Semiconductors*. – 2016. – V. 37. – № 2. – article number 024007. <https://doi.org/10.1088/1674-4926/37/2/024007>
35. *A. Malmros, J.-T. Chen, H. Hjelmgren et al.* Enhanced mobility in *InAlN/AlN/GaN HEMTs* using a *GaN* interlayer // *IEEE Transactions on Electron Devices*. – 2019. – V. 66. – I. 7. – pp. 2910–2915. DOI: 10.1109/TED.2019.2914674
36. *F. Medjdoub, R. Kabouche, A. Linge et al.* High electron mobility in high-polarization sub-10 nm barrier thickness *InAlGaN/GaN* heterostructure // *Applied*

- Physics Express. – 2015. – V. 8. – № 10. – article ID 101001.  
<https://doi.org/10.7567/APEX.8.101001>
37. *G. Zhu, K. Zhang, Y. Kong et al.* High electron mobility in high-polarization sub-10 nm barrier thickness *InAlGaN/GaN* heterostructure // Applied Physics Express. – 2017. – V. 10. – № 11. – article ID 114101.  
<https://doi.org/10.7567/APEX.10.114101>
38. *J. Kotani, A. Yamada, T. Ohki et al.* Recent advancement of *GaN HEMT* with *InAlGaN* barrier layer and future prospects of *AlN*-based electron devices // IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM). – 2018. – pp. 30.4.1–30.4.4.  
 DOI: 10.1109/IEDM.2018.8614519
39. *I. Sanyal, Y.-C. Lee, Y.-C. Chen et al.* Achieving high electron mobility in *AlInGaN/GaN* heterostructures: the correlation between thermodynamic stability and electron transport properties // Appl. Phys. Lett. – 2019. – V. 114. – article ID 222103.  
<https://doi.org/10.1063/1.5090874>
40. *S. Burnham, W. Doolittle*, *In situ* growth regime characterization of *AlN* using reflection high energy electron diffraction // Journal of vacuum science & technology B. – 2006. – V. 24. – pp. 2100–2104.
41. *S. Burnham, G. Namkoong, K. Lee et al.* Reproducible reflection high energy electron diffraction signatures for improvement of *AlN* using *in situ* growth regime characterization // Journal of Vacuum Science & Technology B. – 2007. – V. 25. – pp. 1009–1013.
42. *A.R. Smith, R.M. Feenstra, D.W. Greve et al.* Determination of wurtzite *GaN* lattice polarity based on surface reconstruction // Appl. Phys. Lett. – 1998. – V. 72. – I.17 – pp. 2114–2116.  
<https://doi.org/10.1063/1.121293>
43. *S. Fernández-Garrido, G. Koblmüller, E. Calleja et al.* In situ *GaN* decomposition analysis by quadrupole mass spectrometry and reflection high-energy electron diffraction // Journal of applied physics. – 2008. – V. 104. – article ID 033541  
<https://doi.org/10.1063/1.2968442>
44. *A.S. Gusev, A.O. Sultanov, A.V. Katkov et al.* Analysis of carrier scattering mechanisms in *AlN/GaN HEMT* heterostructures with an ultrathin *AlN* barrier // Russian Microelectronics. – 2024. – V. 53. – № 3. – pp. 252–259.
45. *I. Angelov, H. Zirath, N. Rosman*, A new empirical nonlinear model for *HEMT* and *MESFET* devices // IEEE Transactions on microwave theory and techniques. – 1992. – V. 40. – № 12. – pp. 2258–2266
46. *K. Fujii, Y. Hara, F.M. Ghannouchi et al.* A nonlinear *GaAs* FET model suitable for active and passive mm-wave applications. – 2000. – IEICE Trans. – V. E83-A. – № 2. – p. 228.
47. *D. Tsunvaza, R.V. Ryzhuk, I.S. Vasil'evskii et al.* The design of nonlinear model of pseudomorphic 0,15  $\mu\text{m}$  pHEMT *AlGAs/InGaAs/GaAs* transistor // Russian microelectronics. – 2023. – V. 52. – № 3. – pp. 160–166.

### III-nitride HEMT Heterostructures with an Ultrathin *AlN* Barrier: Fabrication and Experimental Application

**A. S. Gusev\*, A. O. Sultanov, R. V. Ryzhuk, T. N. Nevolina,  
 D. Tsunvaza, G. K. Safaraliev, N. I. Kargin**

*National Research Nuclear University MEPhI, Moscow, Russia*

\*e-mail: ASGusev@mephi.ru

Using molecular beam epitaxy (MBE) with plasma-activated nitrogen, *III*-nitride *HEMT* heterostructures with an ultrathin *AlN* barrier were obtained. The effects of nucleation and buffer layer growth conditions on the crystalline quality, surface morphology, and electrophysical properties of the experimental heterostructures were studied. The sheet resistance of the optimized heterostructure was less than  $230 \Omega/\square$ . Test microwave transistor samples with Schottky gates were fabricated. A parametric model of the *HEMT* based on the *AlN/GaN* heterostructure was proposed.

**Keywords:** molecular beam epitaxy, *GaN*, ultrathin *AlN* barrier, *HEMT*

## REFERENCES

1. I.P. Smorchkova, S. Keller, S. Heikman et al. Two-dimensional electron-gas  $AlN/GaN$  heterostructures with extremely thin  $AlN$  barriers // Appl. Phys. Lett. – 2000. – V. 77. – I. 24. – pp. 3998–4000. <https://doi.org/10.1063/1.1332408>
2. Yu Cao and Debdeep Jena. High-mobility window for two-dimensional electron gases at ultrathin  $AlN/GaN$  heterojunctions // Appl. Phys. Lett. – 2007. – V. 90. – I. 18. – article ID 182112. <https://doi.org/10.1063/1.2736207>
3. D.J. Meyer et al., High electron velocity submicrometer  $AlN/GaN$  MOS-HEMTs on freestanding GaN substrates // in IEEE Electron Device Letters. – 2013. – V. 34. – № 2. – pp. 199–201. doi: 10.1109/LED.2012.2228463.
4. J.S. Xue, J.C. Zhang, Y. Hao, Ultrathin barrier  $AlN/GaN$  high electron mobility transistors grown at a dramatically reduced growth temperature by pulsed metal organic chemical vapor deposition // Appl. Phys. Lett. – 2015. – V. 107. – I. 4. – article ID 043503. <https://doi.org/10.1063/1.4927743>
5. O. Ambacher, J. Smart, J.R. Shealy et al. Two-dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization charges in N- and Ga-face  $AlGaN/GaN$  heterostructures // J. Appl. Phys. – 1999. – V. 85. – pp. 3222–3233. <https://doi.org/10.1063/1.369664>
6. Y. Cao, K. Wang, G. Li et al. MBE growth of high conductivity single and multiple  $AlN/GaN$  heterojunctions // Journal of Crystal Growth. – 2011. – V. 323. – I. 1. – pp. 529–533. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.12.047>
7. X. Luo et al. Scaling and high-frequency performance of  $AlN/GaN$  HEMTs // in IEEE International Symposium on Radio-Frequency Integration Technology. – 2011. – pp. 209–212. doi: 10.1109/RFIT.2011.6141776.
8. K. Harrouche, R. Kabouche, E. Okada et al. High performance and highly robust  $AlN/GaN$  HEMTs for millimeter-wave operation // in IEEE Journal of the Electron Devices Society. – 2019. – V. 7. – pp. 1145–1150. doi: 10.1109/JEDS.2019.2952314
9. I.P. Smorchkova et al.  $AlN/GaN$  and  $(Al, Ga)N/AlN/GaN$  two-dimensional electron gas structures grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy // Journal of Applied Physics. – 2001. – V. 90. – № 10 – pp. 5196–5201. <https://doi.org/10.1063/1.1412273>
10. T. Zimmermann et al.  $AlN/GaN$  Insulated-gate HEMTs with 2,3 A/mm output current and 480 mS/mm transconductance // IEEE Electron Device Letters. – 2008. – V. 29. – № 7. – pp. 661–664. <https://ieeexplore.ieee.org/document/4558119>
11. C.Y. Chang et al. Very low sheet resistance  $AlN/GaN$  high electron mobility transistors // Proc. CS MANTECH Conference. – 2009. – pp. 18–21.
12. D. Yu. Protasov, T.V. Malin, A.V. Tikhonov et al. Scattering of 2DEG electrons in  $AlGaN/GaN$  heterostructures // Fizika I Tehnika Poluprovodnikov (Phys. and Tech. of Semicon.). – 2013. – V. 47(1), – pp. 36–47
13. S. Mukhopadhyay, C. Liu, J. Chen et al. Crack-free high-composition (> 35%) thick-barrier (>30 nm)  $AlGaN/AlN/GaN$  high-electron-mobility transistor on sapphire with low sheet resistance (< 250  $\Omega/\square$ ) // Crystals. – 2023. – V. 13(10). – Article ID 1456. <https://doi.org/10.3390/cryst13101456>
14. S. Müller, K. Köhler, R. Kiefer et al. Growth of  $AlGaN/GaN$  based electronic device structures with semi-insulating  $GaN$  buffer and  $AlN$  interlayer // Phys. Stat. Sol. (C). – 2005. – V. 2. – № 7. – pp. 2639–2642. <https://doi.org/10.1002/pssc.200461288>
15. R.K. Kaneria, C. Karmakar, G. Rastogi et al. Influence of  $AlN$  spacer and  $GaN$  cap layer in  $GaN$  heterostructure for RF HEMT applications // Microelectronic engineering. – 2022. – V. 255. – Article ID 111724. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2022.111724>
16. D.F. Storm, D.S. Katzer, S.C. Binari et al. Room temperature Hall mobilities above 1900  $cm^2/(V\cdot s)$  in MBE-grown  $AlGaN/GaN$  HEMT structures // Electronics letters. – 2004. – V. 40. – I. 19. – pp. 1226 – 1227. DOI: 10.1049/el:20045859
17. D.F. Storm, D.S. Katzer, J.A. Mittereder et al. Growth and characterization of plasma-assisted molecular beam epitaxial-grown  $AlGaN/GaN$  heterostructures on free-standing hydride vapor phase epitaxy  $GaN$  substrates // Journal of vacuum science & technology B. – 2005. – V. 23. – № 3. – pp. 1190–1193. <https://doi.org/10.1116/1.1885013>
18. Y.-K. Noh, S.-T. Lee, M.-D. Kim et al. High electron mobility transistors with Fe-doped semi-insulating  $GaN$  buffers on (110) Si substrates grown by ammonia molecular beam epitaxy // Journal of crystal growth. – 2019. – V. 509. – pp. 141–145. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.07.016>
19. S. Wu, X. Ma, L. Yang et al. A millimeter-wave  $AlGaN/GaN$  HEMT fabricated with transitional-recessed-gate technology for high-gain and high-linearity applications // IEEE Electron device letters. – 2019. – V. 40. – № 6. – pp. 846–849. DOI: 10.1109/LED.2019.2909770
20. Y. Cordier, M. Portail, S. Chenot et al.  $AlGaN/GaN$  high electron mobility transistors grown on 3C-SiC/Si(111) // Journal of crystal growth. – 2008. – V. 310. – I. 20. – pp. 4417–4423. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.07.063>
21. Y. Cordier, J.-C. Moreno, N. Baron et al. Demonstration of  $AlGaN/GaN$  high-electron-mobility transistors grown by molecular beam epitaxy on Si(110) // IEEE

- Electron device letters. – 2008. – V. 29. – № 11. – pp. 1187 – 1189.  
DOI: 10.1109/LED.2008.2005211.
22. Z. Chen, Y. Pei, S. Newman et al. Growth of  $AlGaN/GaN$  heterojunction field effect transistors on semi-insulating  $GaN$  using an  $AlGaN$  interlayer // Appl. phys. lett. – 2009. – V. 94. – article ID 112108.  
<https://doi.org/10.1063/1.3103210>
23. L. Guo, X. Wang, C. Wang et al. The influence of 1 nm AlN interlayer on properties of the  $Al0.3Ga0.7N/AlN/GaN$  HEMT structure // Microelectronics journal. – 2008. – V. 39. – I. 5. – pp. 777–781.  
<https://doi.org/10.1016/j.mejo.2007.12.005>.
24. C. Wang, H.-T. Hsu, T.-J. Huang et al. Effect of AlN Spacer on the  $AlGaN/GaN$  HEMT Device Performance at Millimeter-Wave Frequencies // 2018 Asia-Pacific microwave conference (APMC). – 2018. – pp. 1208–1210.  
DOI: 10.23919/APMC.2018.8617568
25. X. Wang, G. Hu, Z. Ma et al.  $AlGaN/AlN/GaN/SiC$  HEMT structure with high mobility  $GaN$  thin layer as channel grown by MOCVD // Journal of crystal growth. – 2007. – V. 298. – pp. 835–839.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysGro.2006.10.219>.
26. R.S. Balmer, K.P. Hilton, K.J. Nash et al. Analysis of thin  $AlN$  carrier exclusion layers in  $AlGaN/GaN$  microwave heterojunction field-effect transistors // Semiconductor science and technology. – 2004. – V. 19. – № 6. – pp. L65–L67.  
DOI 10.1088/0268-1242/19/6/L02
27. Ma Zhi-Yong, Wang Xiao-Liang, Hu Guo-Xin et al. Growth and Characterization of  $AlGaN/AlN/GaN$  HEMT structures with a compositionally step-graded  $AlGaN$  barrier layer // Chinese physics letters. – 2007. – V. 24. – № 6. – pp. 1705–1708.
28. W. Xiaoliang, H. Guoxin, M. Zhiyong et al. MOCVD-grown  $AlGaN/AlN/GaN$  HEMT structure with high mobility  $GaN$  thin layer as channel on  $SiC$  // Chin. J. semi-cond. – 2006. – V. 27. – I. 9. – pp. 1521–1525.
29. M. Gonschorek, J.-F. Carlin, E. Feltin et al. High electron mobility lattice-matched  $AlInN/GaN$  field-effect transistor heterostructures // Appl. Phys. Lett. – 2006. – V. 89. – article ID 062106.  
<https://doi.org/10.1063/1.2335390>
30. M. Hiroki, N. Maeda, T. Kobayashi, Fabrication of an  $AlN/AlGaN/AlN/GaN$  heterostructure with a flat surface and high electron mobility // Applied Physics Express. – 2008. – V. 1. – № 11. – article ID 111102.  
<https://doi.org/10.1143/APEX.1.111102>
31. J. Kuzmik, G. Pozzovivo, S. Abermann et al. Technology and performance of  $InAlN/AlN/GaN$  HEMTs with gate insulation and current collapse suppression using  $ZrO_2$  or  $HfO_2$  // IEEE Transactions on Electron Devices. – 2008. – V. 55. – № 3. – pp. 937–941.  
doi: 10.1109/TED.2007.915089.
32. J. Guo, Y. Cao, C. Lian et al. Metal-face  $InAlN/AlN/GaN$  high electron mobility transistors with regrown ohmic contacts by molecular beam epitaxy // Phys. Status Solidi (A). – 2011. – V. 208. – № 7. – pp. 1617–1619.  
<https://doi.org/10.1002/pssa.201001177>
33. Y. Yue, Z. Hu, J. Guo et al. Ultrascaled  $InAlN/GaN$  high electron mobility transistors with cutoff frequency of 400 GHz // Japanese Journal of Applied Physics. – 2013. – V. 52. – № 8S. – article ID 08JN14.  
<https://doi.org/10.7567/JJAP.52.08JN14>
34. T. Han, S. Dun, Y. Lu et al. 70-nm-gated  $InAlN/GaN$  HEMTs grown on  $SiC$  substrate with  $f_T/f_{max} > 160$  GHz // Journal of Semiconductors. – 2016. – V.37. – № 2. – article number 024007.  
<https://doi.org/10.1088/1674-4926/37/2/024007>
35. A. Malmros, J.-T. Chen, H. Hjelmgren et al. Enhanced mobility in  $InAlN/AlN/GaN$  HEMTs using a  $GaN$  interlayer // IEEE Transactions on Electron Devices. – 2019. – V. 66. – I. 7. – pp. 2910–2915.  
DOI: 10.1109/TED.2019.2914674
36. F. Medjdoub, R. Kabouche, A. Linge et al. High electron mobility in high-polarization sub-10 nm barrier thickness  $InAlGaN/GaN$  heterostructure // Applied Physics Express. – 2015. – V. 8. – № 10. – article ID 101001.  
<https://doi.org/10.7567/APEX.8.101001>
37. G. Zhu, K. Zhang, Y. Kong et al. High electron mobility in high-polarization sub-10 nm barrier thickness  $InAlGaN/GaN$  heterostructure // Applied Physics Express. – 2017. – V. 10. – № 11. – article ID 114101.  
<https://doi.org/10.7567/APEX.10.114101>
38. J. Kotani, A. Yamada, T. Ohki et al. Recent advancement of  $GaN$  HEMT with  $InAlGaN$  barrier layer and future prospects of  $AlN$ -based electron devices // IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM). – 2018. – pp. 30.4.1–30.4.4.  
DOI: 10.1109/IEDM.2018.8614519
39. I. Sanyal, Y.-C. Lee, Y.-C. Chen et al. Achieving high electron mobility in  $AlInGaN/GaN$  heterostructures: the correlation between thermodynamic stability and electron transport properties // Appl. Phys. Lett. – 2019. – V. 114. – article ID 222103.  
<https://doi.org/10.1063/1.5090874>
40. S. Burnham, W. Doolittle, In situ growth regime characterization of  $AlN$  using reflection high energy electron diffraction // Journal of vacuum science & technology B. – 2006. – V. 24. – pp. 2100–2104.
41. S. Burnham, G. Namkoong, K. Lee et al. Reproducible reflection high energy electron diffraction signatures for improvement of  $AlN$  using in situ growth regime characterization // Journal of Vacuum Science & Technology B. – 2007. – V. 25. – pp. 1009–1013.
42. A.R. Smith, R.M. Feenstra, D.W. Greve et al. Determination of wurtzite  $GaN$  lattice polarity based on surface reconstruction // Appl. Phys. Lett. – 1998. – V. 72. – I.17 – pp. 2114 – 2116.  
<https://doi.org/10.1063/1.121293>
43. S. Fernández-Garrido, G. Koblmüller, E. Calleja et al. In situ  $GaN$  decomposition analysis by quadrupole mass

- spectrometry and reflection high-energy electron diffraction // *Journal of applied physics*. – 2008. – V. 104. – article ID 033541  
<https://doi.org/10.1063/1.2968442>
44. *A.S. Gusev, A.O. Sultanov, A.V. Katkov et al.* Analysis of carrier scattering mechanisms in *AlN/GaN HEMT* heterostructures with an ultrathin AlN barrier // *Russian Microelectronics*. – 2024. – V. 53. – № 3. – pp. 252–259.
45. *I. Angelov, H. Zirath, N. Rosman*, A new empirical nonlinear model for *HEMT* and *MESFET* devices // *IEEE Transactions on microwave theory and techniques*. – 1992. – V. 40. – № 12. – pp. 2258–2266
46. *K. Fujii, Y. Hara, F.M. Ghannouchi et al.* A nonlinear GaAs FET model suitable for active and passive mm-wave applications. – 2000. – *IEICE Trans.* – V. E83-A. – № 2. – p. 228.
47. *D. Tsunvaza, R.V. Ryzhuk, I.S. Vasil'evskii et al.* The design of nonlinear model of pseudomorphic 0,15  $\mu\text{m}$  pHEMT *AlGaAs/InGaAs/GaAs* transistor // *Russian microelectronics*. – 2023. – V. 52. – № 3. pp. 160–166.  
<https://doi.org/10.1134/S1063739723700415>

## БИПОЛЯРНЫЙ ТРАНЗИСТОР С ТУННЕЛЬНЫМ ПРОБОЕМ

© 2024 г. С. Ш. Рехвиашвили<sup>1,\*</sup>, Д. С. Гаев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт прикладной математики и автоматизации КБНЦ РАН,  
Нальчик, Россия

<sup>2</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,  
Нальчик, Россия

\*E-mail: rsergo@mail.ru

Поступила в редакцию 30.07.2024 г.

После доработки 20.09.2024 г.

Принята к публикации 20.09.2024 г.

В статье рассматривается биполярный транзистор, функционирующий при туннельном пробое коллекторного перехода. Эквивалентная схема транзистора строится из двух низковольтных диодов стабилитронов, включенных навстречу друг другу. Интегральные микросхемы на комплементарных транзисторах с туннельным пробоем могут изготавливаться на одном кристалле с помощью КМОП-технологии. Проведены экспериментальные и теоретические исследования физической модели транзистора. Процессы инжекции и экстракции носителей заряда в условиях туннельного пробоя коллекторного перехода приводят к снижению роли барьерных емкостей  $p-n$ -переходов и существенному повышению скорости переключения транзистора. Выявлено, что стандартная SPICE-модель диода количественно не воспроизводит экспериментальные данные для стабилитронов с туннельным типом пробоя. Предложено новое выражение, корректно описывающее вольт-амперную характеристику для данного случая в широком диапазоне напряжений. Получено условие пробоя транзистора и вычислено напряжение пробоя.

**Ключевые слова:** биполярный транзистор, стабилитрон, туннельный пробой, статические и динамические характеристики, троичная логика

DOI: 10.31857/S0544126924060072

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В электронике давно применяется лавинный транзистор, исходная рабочая точка которого устанавливается в области лавинного пробоя коллекторного перехода [1]. При больших значениях обратного смещения (это, как правило, десятки вольт) в коллекторном переходе происходит процесс ударной ионизации, который вызывает лавинообразный рост концентрации свободных носителей заряда. В условиях лавинного пробоя формируется однородное распределение электрического поля по всей площади коллекторного перехода, что обеспечивает устойчивость работы транзистора. Образующаяся лавина из основных носителей заряда сводит к минимуму рекомбинационные потери тока в базе транзистора, поэтому коэффициент передачи тока эмиттера в схеме с общей базой в активном режиме  $\alpha_F$  в данном случае близок к единице. Главными особенностями лавинного транзистора являются с-образная вольт-амперная характеристика (ВАХ) и отрицательное дифференциальное сопротивление в цепи “коллектор-эмиттер”, что обеспечивает сверхбыстрое переключение тока в этой цепи.

На практике лавинные транзисторы используются в основном для создания импульсных генераторов и мультивибраторов, а также находят применение в измерительной и лазерной технике [2, 3]. К основным недостаткам лавинных транзисторов можно отнести нагрев, склонность к необратимому тепловому пробою, а также сложность или невозможность изготовления и эксплуатации интегральных микросхем на их основе.

Данная работа посвящена реализации и исследованию биполярного транзистора с туннельным пробоем  $p-n$ -перехода коллектора, который предлагается использовать вместо лавинного пробоя. Как известно [4, с. 153], напряжение пробоя зависит от уровней легирования полупроводниковых областей и для механизма туннельного пробоя не превышает 5–6 В. Это, по нашему мнению, делает перспективным применение транзистора для создания быстродействующих цифровых интегральных микросхем с уровнем логической единицы по абсолютному значению менее 2 В. В этой связи уместно упомянуть, что в настоящее время на рынке достаточно широко распространены диоды стабилитроны с номинальным напряжением пробоя 1.8 В. Транзистор для цифровой схемотехники,

в которой не требуется усиление мощности сигнала, может быть выполнен в виде симметричных структур типа  $p^+-p-n^+$  или  $p^+-n-p^+$  с суммарными уровнями легирования слоев выше  $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

Симметричный относительно базы биполярный транзистор с туннельным пробоем коллекторного и/или эмиттерного  $p-n$ -переходов представляется в виде двух одинаковых диодов стабилитронов, включенных навстречу друг другу. Аналог инжекционной модели Эберса–Молла прибора изображен на рис. 1a. Были выбраны диоды с номинальным пробивным напряжением 3 В, из которых строили действующий макет транзистора. Исследовали статические и динамические характеристики схемы на рис. 1b, а также ВАХ отдельных диодов. Полученные характеристики показаны на рис. 2, 3. В экспериментах использовали приборы Rigol MSO1074, Rigol DG1062 и DT9208A; схемотехническое моделирование проводили с помощью программы TINA-TI [5]. Ниже приведен пример задания на моделирование схемы на рис. 1b в формате SPICE.

\*Tunnel Breakdown Transistor  
V1 1 0 PULSE(0 2 10u 0u 25u 50u)

V2 0 3 3.5

R1 2 3 5.1k

D1 2 1 ZENER

D2 0 1 ZENER

.MODEL ZENER D(IS=1u RS=0.1 BV=2.1 IBV=50m  
+ CJO=50p TT=0.1u)

.TRAN 0.001u 100u

.DC V1 0 1.8 0.1

.PROBE V(2)

.END

Сравнение численных расчетов с экспериментальными данными показывает, что встроенная SPICE-модель диода не позволяет в полной мере правильно воспроизводить реальные свойства стабилитрона с туннельным типом пробоя как отдельно, так и в составе схемы на рис. 1b. Учет параметров IBVL и NBVL на участке пробоя низкого уровня не привносит принципиальных изменений. Макромодель, предложенная в [6], не улучшает данную ситуацию, поскольку не учитывает физику процессов в приборе и, как следствие, неверно характеризует сопротивление утечки. Все сказанное, прежде всего, относится к работе диода в области пробоя. В стандартной SPICE-модели учитывается только лавинный пробой, что неприменимо к туннельному пробою и низковольтным стабилитронам. В итоге не удается должным образом задать наклон статических характеристик (см., например, рис. 2a); для более или менее приемлемого описания предпробойной области таких диодов приходится путем эмпирического подбора уменьшать напряжение и увеличивать начальный ток пробоя. По указанным причинам SPICE-моделирование дает лишь качественные результаты. На аналогичные проблемы было указано в работе [7], в которой проводилось моделирование мемристорно-диодного кроссбара.

## 3. ОБСУЖДЕНИЕ И ТЕОРИЯ

Отличительной особенностью работы транзистора с туннельным пробоем является обострение фронтов импульсов в широком частотном диапазоне. Из результатов моделирования схемы на рис. 1b следует, что в области пробоя барьерная емкость перестает оказывать влияние на переходной процесс. Основным динамическим параметром здесь служит время переноса носителей заряда через структуру, которое

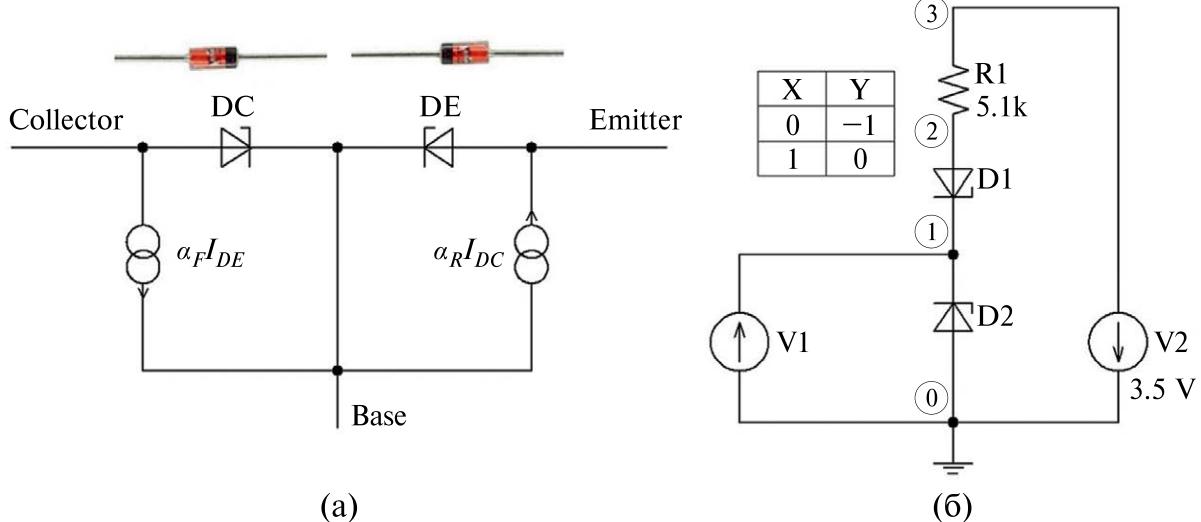


Рис. 1. Эквивалентная электрическая схема транзистора с туннельным пробоем (а) и схема для исследования статических и динамических характеристик (б).

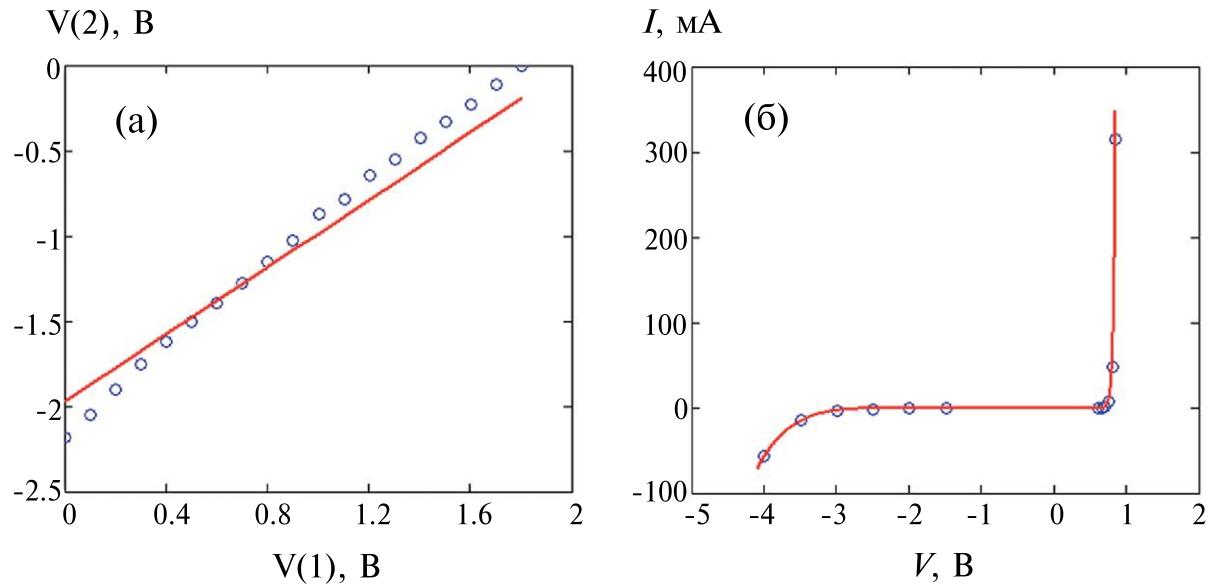


Рис. 2. Передаточная характеристика по напряжению схемы на рис. 1б (а) и ВАХ диода (б): кружки — экспериментальные данные; сплошные линии — расчеты по SPICE-модели и формуле (1).

взаимосвязано с подвижностью неравновесных носителей заряда. В отличие от традиционных режимов работы bipolarного транзистора, в нашем случае ток через транзистор формируется основными носителями заряда. Для схемы на рис. 1б это электроны. Если на входе схемы сигнал отсутствует, то диод D1 закрыт. На выходе устанавливается высокое отрицательное напряжение, соответствующее напряжению источника питания  $V_2$ . Если же на вход схемы подается положительное напряжение, то вследствие туннельного пробоя диод D1 открывается, сопротивление транзистора резко уменьшается и на выходе устанавливается напряжение низкого уровня. При обратном смещении происходит некоторое увеличение ширины области пространственного заряда и сужение базовой области (эффект Эрли). Это вместе с высокой скоростью дрейфа носителей

заряда в сильном электрическом поле повышает быстродействие транзистора.

Характер работы схемы на рис. 1б наглядно демонстрирует таблица состояний на вставке и наводит на концепцию троичной логики  $\{0, 1, -1\}$ . Троичная логика считается самой оптимальной с точки зрения плотности записи информации [8]. Симметричная форма представления чисел упрощает работу с отрицательными числами, поскольку для хранения знака отпадает необходимость в дополнительном разряде. Помимо этого, операция сравнения в троичной логике выполняется всего за один шаг. В целом математически доказано, что троичная логика значительно эффективнее, чем двоичная логика. Транзистор с туннельным пробоем, по нашему мнению, является перспективным кандидатом для создания схемотехнического базиса быстродействующей интегральной троичной логики принципиально

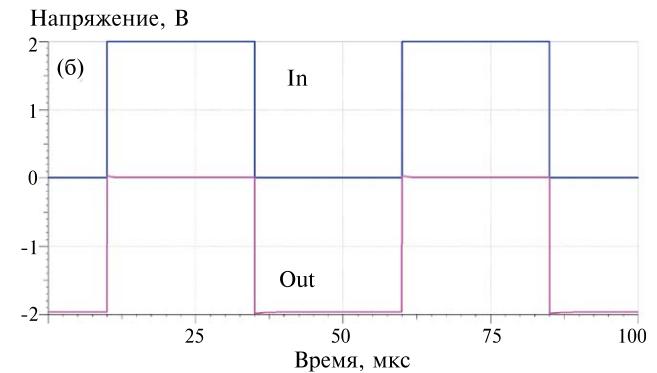
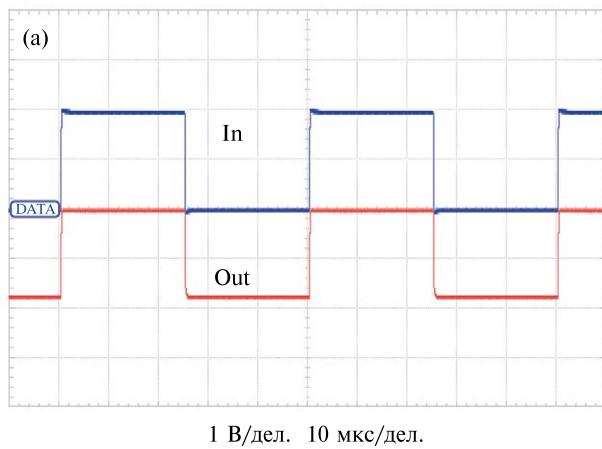


Рис. 3. Осциллограммы сигналов схемы на рис. 1б: (а) — эксперимент; (б) — SPICE-моделирование.

нового типа. Цифровые интегральные микросхемы на биполярных транзисторах с туннельным пробоем разного типа проводимости могут изготавливаться по современной КМОП-технологии. В частности, на рис. 4 представлена типовая структура транзисторной пары в рассматриваемом аспекте, технология изготовления которой хорошо укладывается в блок технологического маршрута формирования истоковых и стоковых областей.

Последним рассмотрим вопрос о ВАХ диода с туннельным типом пробоя. Учитывая высокий уровень легирования полупроводниковых областей диода, при больших значениях обратного смещения логично предположить, что реализуется механизм автоэлектронной эмиссии прохождения носителей заряда через  $p$ - $n$ -переход. Согласно этому, для тока можно написать выражение

$$I(V) = \begin{cases} I_S \left[ \exp\left(\frac{V}{nV_T}\right) - 1 \right], & V \geq 0, \\ \gamma I_S \left( \frac{V}{V_0} \right)^2 \exp\left(-\frac{V_0}{V}\right), & V < 0, \end{cases} \quad (1)$$

где  $I_S$  — ток насыщения в отсутствие туннелирования,  $n$  — параметр неидеальности  $p$ - $n$ -перехода,  $\gamma$  и  $V_0$  — параметры аппроксимации обратной ветви ВАХ,  $V_T$  — температурный потенциал, равный 26 мВ при температуре 300 К. В (1) при  $V \geq 0$  и  $V < 0$  соответственно имеют место уравнения Шокли [4, с. 138] и Фаулера–Нордгейма [9, с. 405]. Результаты расчета по (1) прямой и обратной ветвей ВАХ в сравнении с экспериментальными данными показаны сплошной кривой на рис. 2б. Параметры в (1) имели следующие значения:  $I_S = 95$  пА,  $n = 1.13$ ,  $\gamma = 6 \cdot 10^{16}$ ,  $V_0 = 30$  В. Можно видеть, что расчеты хорошо согласуются с экспериментом.

Запись (1) позволяет формально ввести в рассмотрение эффективный коэффициент умножения

концентрации носителей заряда, который обусловлен процессом туннелирования

$$M(V) = \gamma \left( \frac{V}{V_0} \right)^2 \exp\left(-\frac{V_0}{V}\right). \quad (2)$$

Увеличение тока через коллекторный переход, вызываемое процессом туннелирования, приводит к увеличению коэффициента передачи тока эмиттера

$$\alpha_F = \alpha_{F0} M(V) = \alpha_{F0} \gamma \left( \frac{V}{V_0} \right)^2 \exp\left(-\frac{V_0}{V}\right), \quad (3)$$

где  $\alpha_{F0}$  — значение  $\alpha_F$  без учета туннелирования. Ток коллектора транзистора с разомкнутой базой

$$I_C = \frac{\alpha_{F0} M(V)}{1 - \alpha_{F0} M(V)} I_{C0}, \quad (4)$$

где  $I_{C0}$  — значение  $I_C$  без учета туннелирования. Если полярности входного и выходного сигналов совпадают, то напряжение пробоя транзистора находится из уравнения

$$\alpha_F = \alpha_{F0} M(V_B) = 1. \quad (5)$$

В точке пробоя для коэффициента передачи тока базы в схеме с общим эмиттером, как это и требуется, получаем

$$\beta_F = \frac{\alpha_F}{1 - \alpha_F} \rightarrow \infty. \quad (6)$$

Уравнение (5) является трансцендентным. Несмотря на это, его решение выражается в явном виде

$$V_B = \frac{V_0}{2W \left( \frac{\sqrt{\alpha_{F0} \gamma}}{2} \right)}, \quad (7)$$

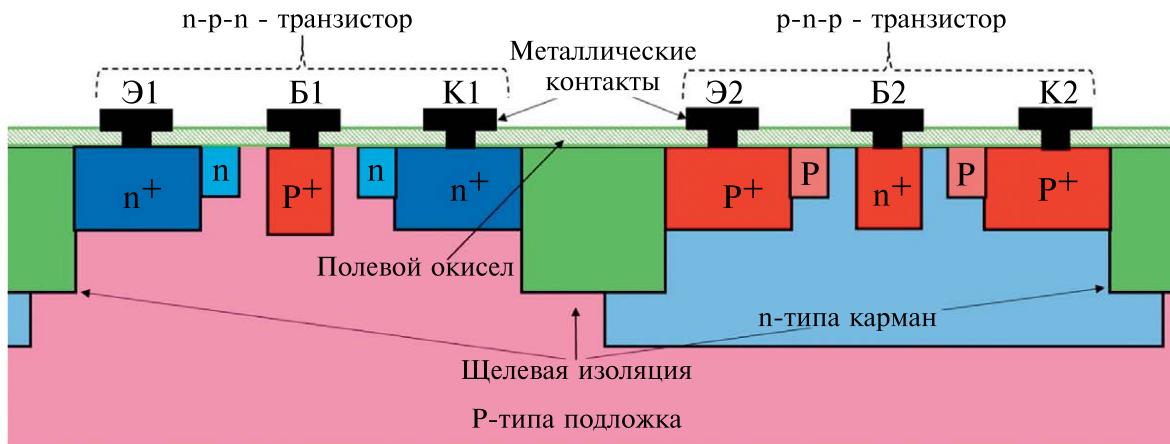


Рис. 4. Типовая структура совмещенных биполярных транзисторов с туннельным пробоем.

где  $W(x)$  — функция Ламберта [10, 11]. В качестве справки укажем, что положительную часть основной ветви функции Ламберта удобно вычислять по приближенной формуле [10]:

$$W(x) \approx \begin{cases} 0.665 \left[ 1 + 0.0195 \ln(x+1) \right] \ln(x+1) + 0.04, & 0 \leq x \leq 500, \\ \ln(x-4) - \left[ 1 - \frac{1}{\ln(x)} \right] \ln(\ln(x)), & x > 500. \end{cases} \quad (8)$$

Для ВАХ на рис. 2б получается оценка  $V_B \sim 1$  В, что по порядку величины совпадает с контактной разностью потенциалов р-п-перехода. Данная оценка означает, что туннельный пробой фактически наступает при напряжении, меньшем номинального (паспортного) значения пробивного напряжения. Это также следует из непосредственных измерений ВАХ: при  $V > V_B$  ток через транзистор начинает стремительно возрастать.

Весьма примечательным является то, что вблизи пробоя состояние с бесконечным значением  $\beta_F$  может быть достигнуто даже с двумя дискретными диодами, т.е. условие тонкой базы здесь не имеет принципиального значения. При определенном входном запирающем напряжении, зависящем от напряжения питания, входной ток базы становится равным нулю, в то время как выходной ток коллектора всегда отличен от нуля. Для схемы на рис. 1б это запирающее входное напряжение должно быть отрицательным. Отметим, что в [12, 13] обнаружено обострение фронтов выходного сигнала простого инвертора на биполярном транзисторе и повышение коэффициента  $\beta_F$  при непрерывной оптической засветке кристалла транзистора. Как показано в настоящей работе, похожие явления наблюдаются и при электрическом пробое биполярного транзистора. Из этого следует, что оптическое и электрическое воздействия на транзисторную структуру с одинаковой эффективностью могут использоваться для изменения концентрации подвижных носителей заряда и управления током в области лавинного или туннельного пробоя.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработка элементной базы на новых физических принципах для быстродействующих цифровых интегральных микросхем представляет собой чрезвычайно актуальную задачу.

В настоящей работе впервые экспериментально и теоретически изучена работа модели биполярного транзистора с туннельным пробоем коллекторного перехода. Применение данного прибора видится многообещающим для создания интегральных цифровых устройств троичной логики по следующим причинам: а) возможность формирования положительного и отрицательного сигналов без применения двухполлярного питания; б) малое напряжение

переключения, которое по абсолютному значению может составить менее 2 В; в) предельное быстродействие, соответствующее времени жизни основных неравновесных носителей заряда; г) отсутствие жестких требований по коэффициенту усиления и толщине базы транзисторов; д) одинаковые электрофизические свойства эмиттера и коллектора, что упрощает проектирование топологии интегральных микросхем; е) адаптирование КМОП-технологии для изготовления интегральных микросхем.

Основная проблема интегральных микросхем на биполярных транзисторах, работающих в области пробоя, по-видимому, может заключаться в повышенных токах потребления и нагреве кристалла. Данная проблема, однако, является предметом отдельных исследований.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Miller S. L., Ebers J. J. // Bell Labs Tech. J. 1955. V. 34. № 5. P. 883–902.
- Дьяконов В. П. Лавинные транзисторы и их применение в импульсных устройствах. М.: Сов. радио, 1973. 208 с.
- Дьяконов В. П. Лавинные транзисторы и тиристоры. Теория и применение. М.: Солон-Пресс, 2012. 384 с.
- Тилл У., Лаксон Дж. Интегральные схемы. Материалы, приборы, изготовление. М.: Мир, 1985. 504 с.
- Алексин В. А. Электроника: теория и практика. Моделирование в среде TINA-8. М.: Горячая Линия — Телеком, 2017. 308 с.
- Wong S., Hu C. M. // IEEE Circuits and Devices Magazine. 1991. V. 7. № 4. P. 9–12.
- Писарев А. Д., Бусыгин А. Н., Бобылев А. Н., Удовицентко С. Ю. // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2017. Т. 3. № 4. С. 142–149.
- Есин А. А. // Управление большими системами. 2020. № 88. С. 69–98.
- Добрецов Л. Н., Гомоюнова М. В. Эмиссионная электроника. М.: Наука, 1966. 564 с.

10. Дубинов А. Е., Дубинова И. Д., Сайков С. К. W-функция Ламберта и ее применение в математических задачах физики. Саров: ФГУП “РФЯЦ-ВНИИ-ЭФ”, 2006. 160 с.
11. Mezo I. The Lambert W function: Its generalizations and applications. N.Y.: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2022. 252 p.
12. Рехвиашвили С. Ш., Нарожнов В. В. Способ повышения быстродействия транзисторов и транзисторных интегральных схем. Патент РФ № 2799113. Приоритет от 18.03.2022.
13. Альтудов Ю. К., Гаев Д. С., Псху А. В., Рехвиашвили С. Ш. // Микроэлектроника. 2023. Т.52. № 6. С. 489–496.

## Tunnel Breakdown Bipolar Transistor

S. Sh. Rekhiashvili<sup>a,\*</sup>, D. S. Gaev<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Institute of Applied Mathematics and Automation KBSC RAS, Nalchik, Russia

<sup>b</sup>Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, Russia

\*e-mail: rsergo@mail.ru

The article considers a bipolar transistor operating under tunnel breakdown of the collector junction. The equivalent circuit of the transistor is built from two low-voltage Zener diodes connected towards each other. Integrated circuits on complementary transistors with tunnel breakdown can be manufactured on a single crystal using CMOS technology. Experimental and theoretical studies of the physical model of the transistor are carried out. The processes of injection and extraction of charge carriers under tunnel breakdown of the collector junction lead to a decrease in the role of barrier capacitances of  $p-n$  junctions and a significant increase in the switching speed of the transistor. It is revealed that the standard SPICE model of the diode does not quantitatively reproduce the experimental data for Zener diodes with tunnel breakdown. A new expression is proposed that correctly describes the volt-ampere characteristic for this case in a wide voltage range. The transistor breakdown condition is obtained and the breakdown voltage is calculated.

**Keywords:** bipolar transistor, Zener diode, tunnel breakdown, static and dynamic characteristics, ternary logic

## REFERENCES

1. Miller S. L., Ebers J. J. Alloyed junction avalanche transistors // Bell Labs Tech. J. 1955. V.34. No 5. P. 883–902, <https://doi.org/10.1002/j.1538-7305.1955.tb03783.x>
2. Dyakonov V. P. Avalanche transistors and their application in pulsed devices. Moscow: Soviet Radio, 1973. 208 p. (in Russian)
3. Dyakonov V. P. Avalanche transistors and thyristors. Theory and application. Moscow: Solon-Press, 2012. 384 p. (in Russian)
4. Till W. C., Luxon J. T. Integrated circuits: Materials, devices, and fabrication. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1982. 462 p.
5. Alyokhin V. A. Electronics: Theory and practice. Modeling in the TINA-8 environment. Moscow: Hotline — Telecom, 2017. 308 p. (in Russian)
6. Wong S., Hu C. M. SPICE macro model for the simulation of Zener diode I–V characteristics // IEEE Circuits and Devices Magazine. 1991. V.7. No. 4. P. 9–12, <https://doi.org/10.1109/101.134564>
7. Pisarev A. D., Busygina A. N., Bobylev A. N., Udrovichenko S. Yu. Combined memristor-diode crossbar as a memory storage base // Tyumen State University Herald. Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy. 2017. V.3. No. 4. P. 142–149, DOI: <https://doi.org/10.21684/2411-7978-2017-3-4-142–149> (in Russian)
8. Esin A. Analysis and design principles of modern control systems based on multi-valued logic models // Large-scale Systems Control. 2020. No. 88. P. 69–98, <https://doi.org/10.25728/ubs.2020.88.4> (in Russian)
9. Dobretsov L. N., Gomoyunova M. V. Emission electronics. M.: Nauka, 1966. 564 p. (in Russian)
10. Dubinov A. E., Dubinova I. D., Saikov S. K. The Lambert W function and its applications to mathematical problems of physics. Sarov: RFNC–VNIIEF, 2006. 252 p. (in Russian)
11. Mezo I. The Lambert W function: Its generalizations and applications. N.Y.: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2022. 252 p.
12. Rekhiashvili S. Sh., Narozhny V. V. A method for increasing the performance of transistors and transistor integrated circuits. RF Patent No. 2799113. Priority from 03/18/2022.
13. Al'tudov Y. K., Gaev D. S., Pskhu A. V., Rekhiashvili S. Sh. Optically pumped bipolar transistor // Russian Microelectronics. 2023. V.52. No. 6. P. 510–516, <https://doi.org/10.1134/S1063739723700762>

## ПАРАМЕТРЫ ПЛАЗМЫ И КИНЕТИКА ТРАВЛЕНИЯ Si/SiO<sub>2</sub> В СМЕСЯХ ФТОРУГЛЕРОДНЫХ ГАЗОВ С АРГОНОМ И ГЕЛИЕМ

© 2024 г. А. М. Ефремов<sup>1,\*</sup>, В. Б. Бетелин<sup>2</sup>, К.-Н. Kwon<sup>3</sup>

<sup>1</sup>НИИМЭ, Зеленоград, Москва, Россия

<sup>2</sup>ФГУФНЦ НИИСИ РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>Korea University, Sejong 339-700, South Korea

\*E-mail: amefremov@mail.ru

Поступила в редакцию 01.07.2024 г.

После доработки 20.09.2024 г.

Принята к публикации 20.09.2024 г.

Проведено сравнительное исследование электрофизических параметров плазмы, концентраций атомов фтора, а также кинетики реактивно-ионного травления Si и SiO<sub>2</sub> в смесях CF<sub>4</sub> + Ar/He, CHF<sub>3</sub> + Ar/He и C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> + Ar/He переменного (0–45% He) начального состава. Установлено, что замещение Ar на He при постоянном содержании фторуглеродного компонента а) возмущает характеристики электронной компоненты плазмы; б) практически не влияет на интенсивность ионной бомбардировки обрабатываемой поверхности; и в) приводит к снижению скоростей травления Si и SiO<sub>2</sub> на фоне аналогичного изменения концентрации атомов фтора. Показано, что доминирующим механизмом травления всегда является гетерогенная химическая реакция, эффективная вероятность которой увеличивается (в плазме CF<sub>4</sub>) или сохраняет неизменное значение (в плазме CHF<sub>3</sub> и C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>) с ростом доли гелия в плазмообразующем газе. Сделаны предположения о механизмах процессов, обуславливающих эти эффекты.

**Ключевые слова:** фторуглеродные газы, плазма, атомы фтора, травление, полимеризация, кинетика, механизм

DOI: 10.31857/S0544126924060087

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Фторуглеродные газы с общей формулой C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>F<sub>z</sub> широко используются в технологии интегральной микроэлектроники для очистки и создания технологического рельефа на поверхности кремния и его соединений [1–3]. Основным инструментом при проведении таких операций является реактивно-ионное травление (РИТ) в реакторах индуктивно-связанной плазмы, допускающих независимое регулирование концентраций активных частиц и энергии ионной бомбардировки [4, 5]. Это обуславливает широкие возможности адаптации выходных параметров РИТ (скорости, селективности по отношению к материалу маски, анизотропии профиля травления) под требования конкретного процесса. Известно также, что выходные параметры РИТ зависят от полимеризационной способности фторуглеродного газа, определяемой отношением  $z/x$  в его молекуле [5–7]. В частности, низкая полимеризационная способность плазмы CF<sub>4</sub> ( $z/x = 4$ ) обуславливает высокие скорости процесса (из-за малой толщины или островковой

структуре полимерной пленки на подвергаемой травлению поверхности), но существенно ограничивает возможности РИТ в плане анизотропии травления и селективности в паре SiO<sub>2</sub>/Si [5, 6]. Напротив, в плазме C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> ( $z/x = 2$ ) формируется толстая сплошная полимерная пленка, которая приводит к снижению потока атомов фтора на границе полимер/обрабатываемая поверхность. Результатом являются низкие скорости травления, но высокие значения анизотропии процесса (из-за маскирования полимером боковых стенок формируемого рельефа) [4–6] и селективности в паре SiO<sub>2</sub>/Si (из-за меньшей толщины полимерной пленки на поверхности диоксида кремния) [7–9]. Таким образом, выбор фторуглеродного газа для целей конкретного процесса зависит от того, какой из выходных параметров РИТ является наиболее критичным.

Характерной чертой современной технологии РИТ является использование бинарных плазмообразующих смесей, комбинирующих фторуглеродный газ с инертной добавкой, например — с аргоном. Роль последнего заключается

в стабилизации плазмы, а также в усилении ионной составляющей РИТ за счет увлечения интенсивности ионной бомбардировки. Так как в отсутствии кислорода именно ионная бомбардировка обеспечивает разрушение фторуглеродной полимерной пленки на обрабатываемой поверхности, начальный состав смеси является единственным инструментом регулирования полимеризационной способности плазмы [10, 11] и выходных параметров РИТ. По этой причине имеется достаточное количество работ, посвященных исследованию физико-химических свойств плазмы в смесях  $\text{CF}_4 + \text{Ar}$ ,  $\text{CHF}_3 + \text{Ar}$  и  $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar}$  [10–16]. По результатам этих работ а) выявлены механизмы влияния аргона на параметры электронной и ионной компонент плазмы; б) определены ключевые плазмохимические процессы, формирующие стационарные концентрации активных частиц; и в) установлены взаимосвязи между начальным составом смеси и кинетикой РИТ различных материалов. В качестве важного результата этих работ можно отметить также создание системы отслеживающих параметров, позволяющих прогнозировать изменение баланса «травление/полимеризация» основываясь только на характеристиках газовой фазы.

В последнее время появилось несколько работ, наглядно показывающих, что замещение аргона на гелий в смеси  $\text{CF}_4 + \text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar} + \text{He}$  при одновременном увеличении энергии ионной бомбардировки способствует существенному увеличению анизотропии травления  $\text{SiO}_2$  [17, 18]. Очевидно, что природа этого эффекта может быть связана с несколько иным (по сравнению с аргоном) влиянием гелия как на концентрации активных частиц (через электрофизические параметры плазмы и скорости реакций под действием электронного удара), так и на кинетику процесса травления (через изменение полимеризационной способности плазмы и/или отношения плотностей потоков нейтральных и заряженных частиц). К сожалению, немногочисленные исследования смесей фторуглеродных газов с гелием касаются лишь тетрафторметана [19–21], при этом сравнение наблюдаемых эффектов с аналогичными свойствами смесей с аргоном отсутствует. Соответственно, отсутствует и понимание механизмов процессов, определяющих особенности применения Не-содержащих смесей в технологии РИТ.

С учетом вышесказанного, целью данной работы являлось сравнительное исследование плазмы смесей  $\text{CF}_4 + \text{Ar}/\text{He}$ ,  $\text{CHF}_3 + \text{Ar}/\text{He}$  и  $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar}/\text{He}$ , начальный состав которых варьировался за счет измерения соотношения концентраций инертных газов. Основное внимание было уделено а) диагностике плазмы для получения данных по концентрациям и плотностям потоков активных частиц на обрабатываемую поверхность; и б) анализу кинетики и механизмов РИТ кремния в приближении

эффективной вероятности взаимодействия. Данная величина представляет собой отношение химической составляющей скорости РИТ к плотности потока атомов фтора, при этом характер ее зависимости от условий возбуждения плазмы при постоянной температуре поверхности позволяет эффективно выявлять сторонние факторы, влияющие на кинетику гетерогенной химической реакции [15, 16].

## 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводились при возбуждении индукционного ВЧ (13.56 МГц) разряда в реакторе планарного типа с цилиндрической ( $r = 13$  см,  $l = 16$  см) рабочей камерой из анодированного алюминия [15, 16]. В качестве постоянных входных параметров выступали общий расход плазмообразующего газа ( $q = 40$  станд. см<sup>3</sup>/мин), его рабочее давление ( $p = 6$  мтор), вкладываемая мощность ( $W = 700$  Вт, что соответствовало плотности мощности  $\sim 0.7$  Вт/см<sup>3</sup>) и мощность смещения ( $W_{dc} = 200$  Вт). Варьируемым параметром являлось соотношение концентраций инертных газов в смесях  $\text{CF}_4 + \text{Ar} + \text{He}$ ,  $\text{CHF}_3 + \text{Ar} + \text{He}$  и  $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar} + \text{He}$  при постоянном содержании фторуглеродных компонентов. В частности, парциальные расходы  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CHF}_3$  или  $\text{C}_4\text{F}_8$  всегда составляли 20 станд. см<sup>3</sup>/мин, что отвечало постоянной доле этих газов, равной 50%. Соответственно, варьирование  $q_{\text{He}}$  в диапазоне 0–18 станд. см<sup>3</sup>/мин обеспечивало увеличение доли гелия  $y_{\text{He}} = q_{\text{He}} / q$  до 48% за счет пропорционального снижения  $y_{\text{Ar}}$  до 2%. Остаточный аргон был необходим для измерения концентрации атомов фтора оптико-спектральным методом.

Для получения информации по влиянию состава плазмообразующего газа на параметры электронной и ионной компонент плазмы был задействован двойной зонд Лангмюра DLP2000 (Plasmart Inc., Korea). Обработка зондовых вольт-амперных характеристик (ВАХ) проводилась с использованием известных положений зондовой теории для разрядов низкого давления в предположениях о Максвелловской функции распределения электронов по энергиям (ФРЭ) и бесстолкновительном пробеге ионов в пределах двойного электрического слоя у поверхности зонда [5, 21]. В результате обработки ВАХ получали данные по температуре электронов ( $T_e$ ) и плотности ионного тока на зонд ( $J_+$ ). Для минимизации погрешности измерений из-за полимеробразования на зондах были задействованы а) импульсная очистка рабочей поверхности зондов ионной бомбардировкой; и б) кондиционирование зондов в плазме 50%  $\text{Ar} + 50\%$   $\text{O}_2$  в течение  $\sim 2$  мин перед каждым измерением. Эффективность очистки подтверждалась отсутствием принципиальных различий зондовых ВАХ, измеряемых

в независимых экспериментах при идентичных условиях возбуждения плазмы.

Для получения информации по влиянию состава плазмообразующего газа на концентрацию атомов фтора в плазме использовался метод оптической эмиссионной спектроскопии в варианте актинометрии. В экспериментах использовалась известная аналитическая пара F 703.8 нм/Ar 750.4 нм, которая характеризуется а) отсутствием ступенчатых и/или диссоциативных механизмов заселения возбужденных состояний; и б) низкими временами жизни возбужденных атомов, что позволяет пре-небречь процессами не излучательной релаксации [22]. Расчеты концентраций атомов фтора проводили по соотношению

$$n_F = y_{Ar} N_0 C_{Ar}^F \frac{I_F}{I_{Ar}}, \quad (1)$$

где  $I$  — интенсивности излучения, измеренные с помощью спектрометра AvaSpec-3648 (JinYoung Tech, Korea);  $N_0 = p / k_B T_{gas}$  — общая концентрация частиц в реакторе при данной температуре газа,  $T_{gas}$ ; и  $C_{Ar}^F$  — актинометрический коэффициент, определяемый отношением констант возбуждения и вероятностей соответствующих оптических переходов [22, 23]. В работе [22] было показано также, что  $C_{Ar}^F \approx 2$  в диапазоне  $T_e = 2-6$  эВ, при этом концентрации атомов фтора, найденные по ур. (1), хорошо согласуются с результатами масс-спектральных измерений.

Подвергаемые травлению образцы представляли собой фрагменты окисленных и не окисленных пластин Si(100) размером  $\sim 2 \times 2$  см, поверхность которых была частично маскирована фоторезистом толщиной  $\sim 1.5$  мкм. Образцы располагались в центральной части нижнего электрода, температура которого стабилизировалась на уровне  $20 \pm 3$  °С с помощью системы водяного охлаждения. Величину отрицательного смещения на нижнем электроде,  $-U_{dc}$ , измеряли высоковольтным зондом AMN-CTR (Youngsin Eng, Korea). Высоту ступеньки травления  $h$  определяли с помощью профилометра Alpha-step D-500 (KLA-Tencor, USA). В предварительных экспериментах было найдено, что а) время травления  $\tau < 2$  мин всегда обеспечивает квазистационарный процесс, характеризующийся линейной зависимостью  $\Delta h = f(\tau)$ ; и б) увеличение площади обрабатываемой поверхности (числа одновременно загружаемых образцов) не приводит к снижению скорости травления  $\Delta R = h/\tau$  и не сопровождается заметными возмущениями электрофизических параметров плазмы. Таким образом, реализуемый в наших условиях режим травления однозначно отражает кинетику гетерогенных процессов на обрабатываемой поверхности и характеризуется пренебрежимо малым влиянием продуктов травления на параметры газовой фазы.

Анализ кинетики травления базировался результатах многочисленных (в том числе — наших) работ по исследованию механизмов реактивно-ионных процессов в плазме фторуглеродных газов [7–9, 15, 16, 24]. В частности, полагалось, что

1) Наблюдаемая скорость травления  $R_{Si}$  или  $R_{SiO_2}$  может быть представлена как сумма скоростей физического распыления ( $R_{phys}$ ) и ионно-стимулированной химической реакции ( $R_{chem}$ ).

2) Скорость физического распыления  $R_{phys} = Y_S \Gamma_+$ , где  $Y_S = f(\varepsilon_i)$  — коэффициент распыления (атом/ион) [5, 24, 25],  $\varepsilon_i \approx e| -U_{dc}|$  — энергия бомбардирующих ионов, а  $\Gamma_+ \approx J_+ / e$  — плотность их потока на обрабатываемую поверхность. Относительное изменение  $R_{phys}$  (равно как и скорости любого другого ионно-стимулированного процесса) при варьировании условий возбуждения плазмы может быть отслежено параметром  $\sqrt{M_i \varepsilon_i \Gamma_+}$ , где  $M_i$  — эффективная масса ионов [14–16].

3) Скорость ионно-стимулированной химической реакции  $R_{chem} = \gamma_R \Gamma_F$ , где  $\gamma_R$  — эффективная вероятность взаимодействия, а  $\Gamma_F \approx 0.25 n_F \sqrt{8RT_{gas} / \pi M_F}$  — плотность потока атомов фтора. В условиях постоянства температуры образца (что в полной мере соответствует условиям наших экспериментов) величина  $\gamma_R$  представляет совокупный эффект сторонних факторов, ускоряющих или ингибирующих реакцию. Одним из таких факторов, влияющим на  $\gamma_R$  в плазме фторуглеродных газов, является толщина полимерной пленки  $h_{pol}$ . Так, сплошная толстая пленка затрудняет доступ атомов фтора к обрабатываемой поверхности, при этом выполняются условия  $\Gamma'_F < < \Gamma_F$  и  $\Gamma'_F = f(h_{pol})$ , где  $\Gamma'_F$  — плотность потока атомов фтора на границе пленка/Si.

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По результатам предшествующих работ [4, 5, 26, 27] можно заключить, что совокупность выходных параметров РИТ для данной комбинации «материал поверхности/активный газ» формируется действием нескольких факторов, а именно а) концентрациями активных частиц в объеме плазмы; б) кинетическими характеристиками их взаимодействия с материалом поверхности; и в) дополнительными механизмами, активирующими или ингибирующими целевой гетерогенный процесс через влияние на его вероятность, константу скорости и т. д. Так как эти эффекты также инициируются потоками активных частиц, приходящими из объема плазмы, анализ кинетики и понимание механизма травления требуют выявления взаимосвязей между условиями проведения РИТ и физико-химическими

параметрами плазмы, определяющими ее стационарный состав.

В серии предшествующих работ [10, 11, 15, 16, 28] мы провели сравнительные исследования электрофизических параметров и состава плазмы  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CHF}_3$  и  $\text{C}_4\text{F}_8$  в смесях с аргоном. Было показано, что добавка аргона а) влияет на кинетику процессов при электронном ударе через изменение электрофизических параметров плазмы (температуры и концентрации электронов); б) увеличивает интенсивность ионной бомбардировки обрабатываемой поверхности; и в) снижает толщину фторуглеродной полимерной пленки, что приводит росту вероятности гетерогенного взаимодействия атомов фтора. В сочетании со снижением концентрации атомов фтора, последний эффект часто приводит к немонотонной (с максимумом) зависимости скорости травления от состава смеси [15]. Еще одним важным выводом, имеющим принципиальное

значение для данной работы, является отсутствие общности механизмов, определяющих стационарные концентрации атомов фтора. Так, основными каналами генерации атомов фтора в плазме  $\text{CF}_4$  являются реакции R1:  $\text{CF}_x + e \rightarrow \text{CF}_{x-1} + \text{F} + e$  и R2:  $\text{CF}_x + e \rightarrow \text{CF}_{x-1}^+ + \text{F} + 2e$ , при этом гибель атомов обеспечивается гетерогенными процессами R3:  $\text{CF}_x + \text{F} \rightarrow \text{CF}_{x+1}$  и R4:  $2\text{F} \rightarrow \text{F}_2$ . Так как константы скоростей (вероятности) R3 и R4 практически не зависят от состава смеси и условий возбуждения плазмы, поведение концентрации атомов фтора полностью определяется кинетикой R1 ( $x = 4, 3$ ) и R2 ( $x = 4$ ). Напротив, гибель атомов фтора в плазме  $\text{CHF}_3$  происходит преимущественно в объеме, в реакциях вида R5:  $\text{CHF}_x + \text{F} \rightarrow \text{CF}_x + \text{HF}$ . Соответственно, совокупный эффект от R5 и R6:  $\text{CHF}_x + \text{H} \rightarrow \text{CHF}_{x-1} + \text{HF}$  обеспечивает высокие степени диссоциации трифторметана и доминирование HF над другими компонентами

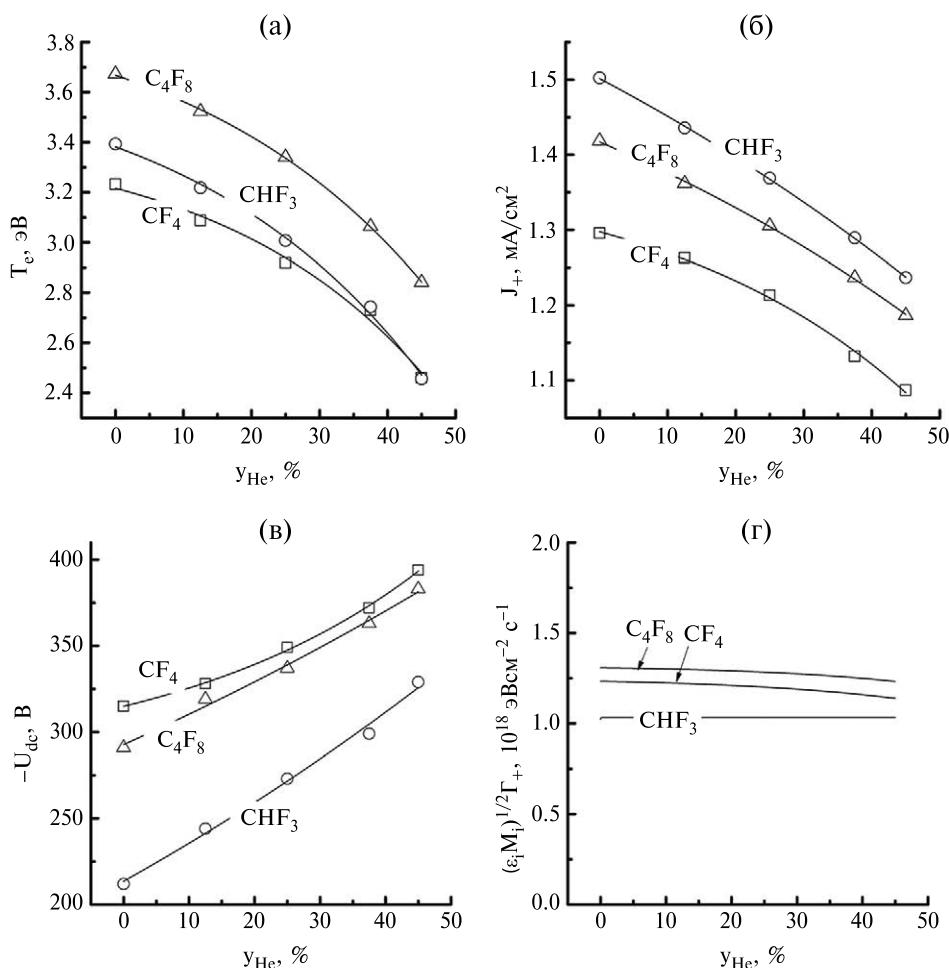


Рис. 1. Температура электронов (а), плотность ионного тока (б), отрицательное смещение на обрабатываемой поверхности (в) и параметр  $\sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+$ , отслеживающий изменение интенсивности ионной бомбардировки (г), в смесях  $\text{CF}_4 + \text{Ar}/\text{He}$ ,  $\text{CHF}_3 + \text{Ar}/\text{He}$  и  $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar}/\text{He}$  в зависимости от содержания гелия в плазмообразующем газе.

газовой фазы. Аналогичная ситуация имеет место и в плазме  $C_4F_8$ , где скорость гибели атомов фтора в объемном процессе R7:  $F + C_2F_4 \rightarrow CF_2 + CF_3$  превышает сумму скоростей R3 и R4. Поэтому смеси  $CHF_3 + Ar$  и  $C_4F_8 + Ar$  отличаются более низкими, по сравнению с  $CF_4 + Ar$ , концентрациями атомов фтора при сравнимых скоростях образования этих частиц в процессах электронного удара.

На рис. 1 представлены экспериментальные данные, иллюстрирующие изменение параметров электронной и ионной компонент плазмы при замещении аргона на гелий. Эти результаты могут быть обобщены в виде следующих заключений:

– Температура электронов (рис. 1(а)) и плотность ионного тока (рис. 1(б)) монотонно снижаются с ростом гелия в смеси, при этом характер изменения этих величин качественно близок для всех трех смесей. Очевидной общей причиной здесь является высокая пороговая энергия и низкая константа скорости реакции R8:  $He + e \rightarrow He^+ + 2e$  (19.1 эВ и  $2.7 \times 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$  при  $T_e = 3 \text{ эВ}$ ) по сравнению с аналогичными значениями для R9:  $Ar + e \rightarrow Ar^+ + 2e$  ( $\approx 15.8 \text{ эВ}$  и  $2.5 \times 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$  при  $T_e = 3 \text{ эВ}$ ). Таким образом, замещение аргона на гелий

обогащает газовую фазу трудноионизуемыми частицами и уменьшает эффективность ионизации, что приводит к снижению концентраций электронов и положительных ионов. Данный факт подтверждается изменением величины  $J_+$ , которое является более резким по сравнению с  $\sqrt{T_e}$ . Логично предположить также, что следствием снижения концентрации электронов является уменьшение степеней диссоциации молекулярных компонентов плазмы, приводящее к росту доли крупных многоатомных частиц среди продуктов плазмохимических реакций. Соответственно, имеет место увеличение интегральных потерь энергии электронов в процессах упругого и неупругого взаимодействия с частицами газа, приводящее к снижению средней энергии (температуры) электронов.

– Величина отрицательного смещения (рис. 1(с)) заметно возрастает с ростом доли гелия в смеси, что соответствует аналогичному изменению энергии ионной бомбардировки в условиях  $W_{dc} = \text{const}$ . Причиной этого является снижение потока положительных ионов, частично компенсирующее избыточный отрицательный заряд на нижнем

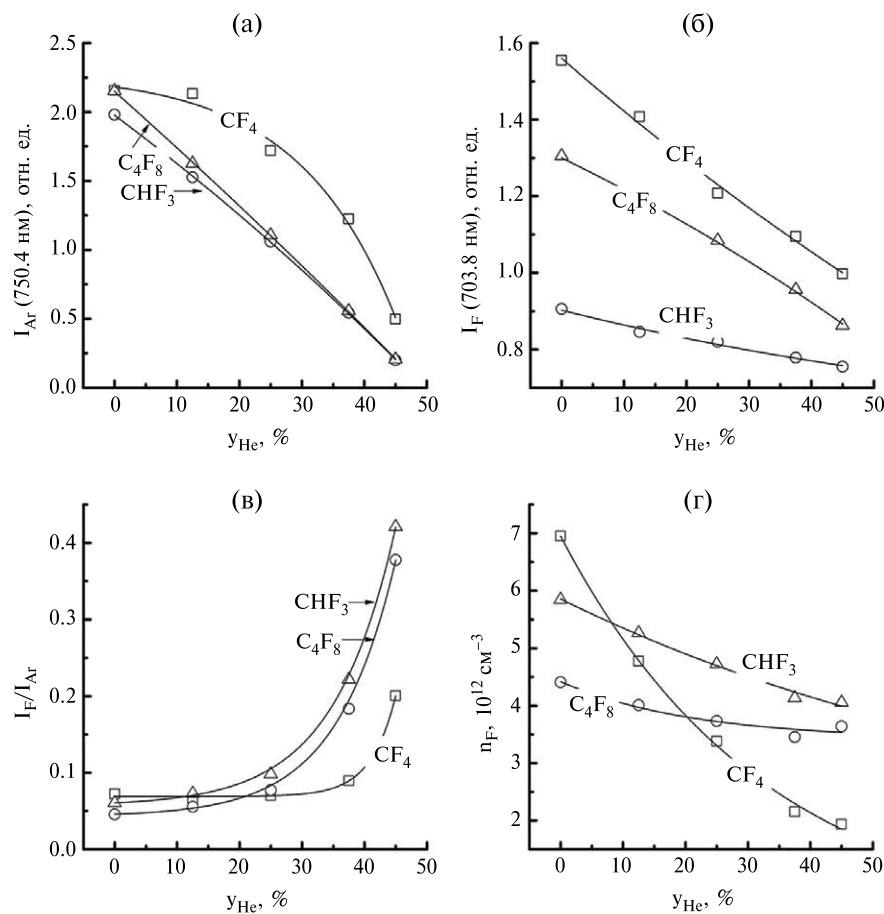


Рис. 2. Интенсивности излучения аналитических линий (а, б, в) и концентрации атомов фтора (г) в смесях  $CF_4 + Ar/He$ ,  $CHF_3 + Ar/He$  и  $C_4F_8 + Ar/He$  в зависимости от содержания гелия в плазмообразующем газе.

электроде. Кроме этого, увеличение  $y_{He}$  не приводит к пропорциональному росту доли  $He^+$  в составе ионной компоненты плазмы в силу  $k_3 \ll k_2$ . В результате, как можно видеть из рис. 1(г), противоположные изменения энергии и плотности потока ионов на фоне  $M_i \approx \text{const}$  обуславливают  $\sqrt{M_i \varepsilon_i} \Gamma_+ \approx \text{const}$ . Фактически это означает, что замещение аргона на гелий не оказывает заметного

влияния на интенсивность ионной бомбардировки обрабатываемой поверхности.

На рис. 2(а, б) показано влияние начального состава смесей на интенсивности излучения линий Ar 750.4 нм и F 703.8 нм. Очевидно, что характер зависимостей  $I = f(y_{He})$  не отражает поведения концентраций соответствующих частиц по причине непостоянства параметров электронной

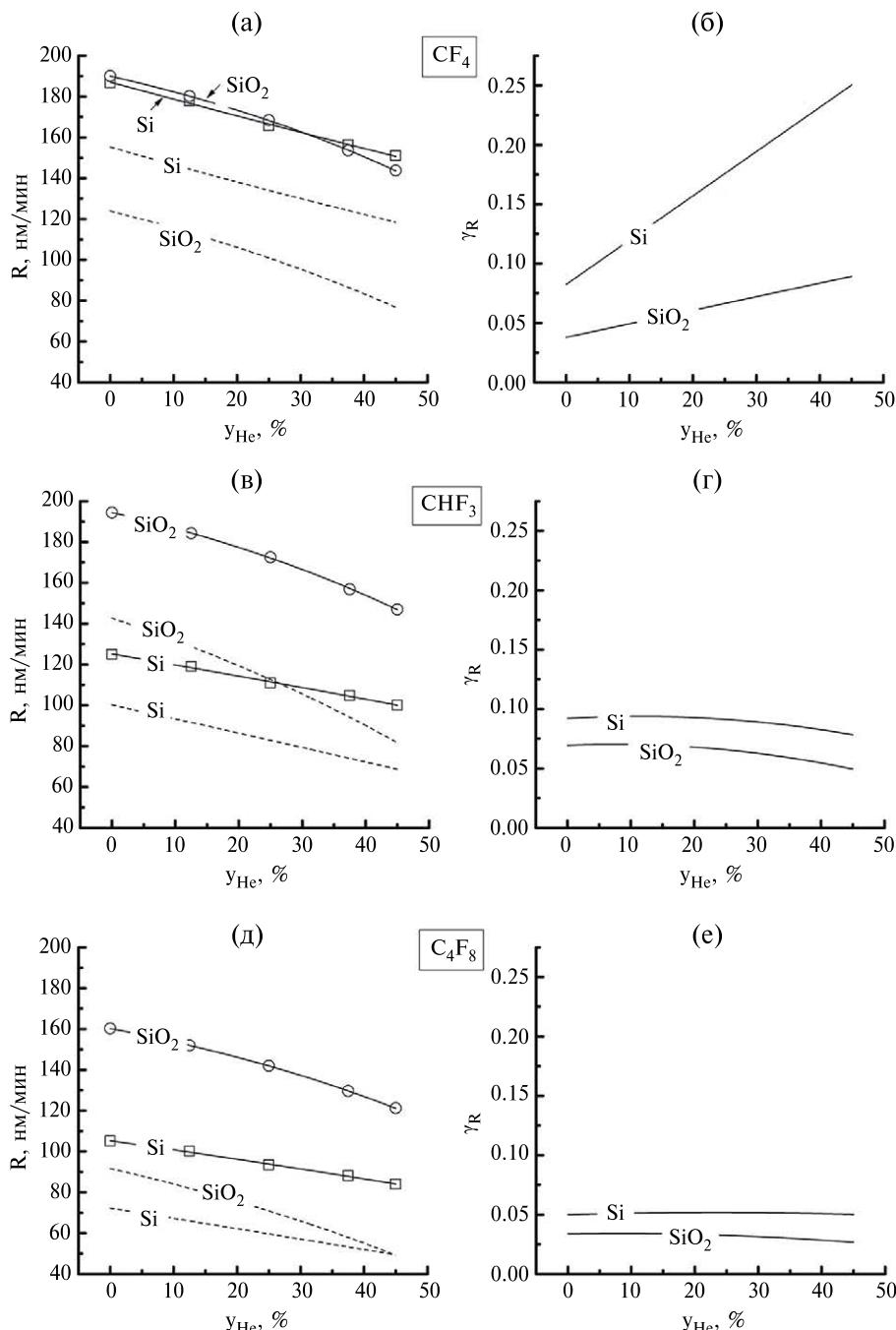


Рис. 3. Скорость травления (а, в, д) и эффективная вероятность гетерогенной химической реакции (б, г, е) в смесях  $CF_4 + Ar/He$ ,  $CHF_3 + Ar/He$  и  $C_4F_8 + Ar/He$  в зависимости от содержания гелия в плазмообразующем газе. Пунктирные линии на рис. а, в) и д) представляют химическую составляющую скорости травления.

компоненты плазмы. Отношения интенсивностей излучения (рис. 2(в)), а также результаты расчета абсолютных концентраций по ур. (1) (рис. 2(г)) позволяют заключить, что а) кинетика атомов фтора в смеси на основе  $\text{CF}_4$  заметно отличается от та-  
ковой в двух других смесях; и б) увеличение  $y_{\text{He}}$  всегда вызывает снижение концентрации атомов фтора. По нашему мнению, резкая зависимость  $n_F = f(y_{\text{He}})$  в плазме  $\text{CF}_4 + \text{Ar} + \text{He}$  (в 3.6 раза при 0–48% He) отражает аналогичное изменение скорости образования атомов в реакциях R1 и R2, обусловленное одновременным снижением констант скоростей и концентрации электронов. Хотя аналогичный эффект характерен и для двух других смесей, его действие частично нивелируется изменением кинетики гибели атомов. Так, особенностью плазмы  $\text{CHF}_3$  является то, что константы скоростей реакций в группе R5 уменьшаются более чем на порядок величины в ряду  $\text{CHF} - \text{CHF}_2 - \text{CHF}_3$  [30]. Поэтому снижение степени диссоциации исходных молекул с ростом  $y_{\text{He}}$  сопровождается снижением и эффективной частоты гибели атомов. Можно предположить, что в смеси на основе  $\text{C}_4\text{F}_8$  подобный эффект может быть связан с изменением частоты гибели атомов фтора в R7. Косвенным подтверждением этого могут служить результаты моделирования плазмы  $\text{C}_4\text{F}_8$ , показывающие уменьшение концентрации  $\text{C}_2\text{F}_4$  при одновременном снижении температуры и концентрации электронов [31].

На рис. 3 (а, в, д) показано как содержание гелия в смеси влияет на скорости травления Si и  $\text{SiO}_2$  в условиях постоянства давления газа и вкладываемой мощности. Можно видеть, что максимальная скорость и минимальная селективность травления ожидаются в смеси на основе тетрафторметана, которая отличается а) максимальной концентрацией атомов фтора (рис. 2(д)); и б) минимальной полимеризационной способностью в силу максимального значения  $z/x$ . Последний факт неоднократно подтверждался в работах по экспериментальному исследованиям и моделированию плазмы различных фторуглеродных газов [8–10]. Монотонное снижение скоростей травления с ростом  $y_{\text{He}}$  во всех трех смесях не согласуется с постоянством интенсивности ионной бомбардировки (рис. 1(г)), но качественно отслеживает изменение концентрации (рис. 2(г)) и плотности потока атомов фтора. Данный факт косвенно свидетельствует о протекании процесса травления в режиме лимитирования потоком нейтральных частиц. Для получения дополнительной информации по механизму травления мы провели оценку скоростей физического распыления  $R_{\text{phys}}$  ( $Y_S \approx 0.18$ –0.39 атом/ион для Si и 0.20–0.43 атом/ион для  $\text{SiO}_2$  при  $\varepsilon_i = 200$ –400 эВ) и определили химическую составляющую скорости для каждого из материалов как  $R_{\text{chem}} = R - R_{\text{phys}}$ .

На основании полученных данных можно заключить, что а) величина  $R_{\text{chem}}$  всегда составляет не менее 50% от наблюдаемой скорости травления и формирует характер ее зависимости от начального состава смеси; б) замещение аргона на гелий снижает как абсолютную величину  $R_{\text{chem}}$ , так и ее вклад в суммарную скорость травления, что в условиях  $R_{\text{phys}} \approx \text{const}$  полностью согласуется с изменением плотности потока атомов фтора; и в) правило  $R_{\text{chem}, \text{Si}} > R_{\text{chem}, \text{SiO}_2}$  справедливо лишь для плазмы тетрафторметана. Последний факт адекватно отражает различия в скоростях спонтанной и ионно-стимулированной химической реакции в условиях тонкой сплошной или дискретной полимерной пленки, которая даже при  $h_{\text{pol}, \text{Si}} > h_{\text{pol}, \text{SiO}_2}$  обеспечивает практически одинаковый доступ атомов фтора к поверхности Si и  $\text{SiO}_2$ . Расчеты эффективной вероятности гетерогенной химической реакции  $\gamma_R = R_{\text{chem}} / \Gamma_F$  показали, что данная величина заметно возрастает в плазме  $\text{CF}_4 + \text{Ar} + \text{He}$  (рис. 3(б)), но сохраняет близкие к постоянным значения при замещении аргона на гелий в системах  $\text{CHF}_3 + \text{Ar} + \text{He}$  (Рис. 3(г)) и  $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar} + \text{He}$  (рис. 3(е)). Анализ этих различий на основе простейшего механизма, включающего стадии адсорбции атомов фтора на поверхности кремния R10:  $\text{F} \rightarrow \text{F}(\text{s.})$ , собственно химической реакции R11:  $\text{Si}(\text{s.}) + \text{xF}(\text{s.}) \rightarrow \text{SiF}_x(\text{s.})$  и десорбции продуктов в газовую фазу R12:  $\text{SiF}_x(\text{s.}) \rightarrow \text{SiF}_x$ , приводит к следующим заключениям:

– Монотонный рост  $\gamma_R$  в плазме  $\text{CF}_4 + \text{Ar} + \text{He}$  определенно не может быть вызван ионной и/или термической активацией R11 и R12. Причинами этого являются а) постоянство температуры образца и интенсивности ионной бомбардировки его поверхности; б) беспороговый характер R11; и в) высокая летучесть  $\text{SiF}_4$  (как основного продукта R11), обеспечивающая доминирование спонтанного характера R12 над ионно-стимулированным. По нашему мнению, наиболее реалистичным механизмом здесь является ингибиция скорости высаживания и снижение количества остаточного полимера, вызванное аналогичным изменением концентрации полимеробразующих радикалов  $\text{CF}_x$  ( $x = 1, 2$ ) в объеме плазмы. Как уже отмечалось выше, этому способствует снижение степени диссоциации исходных молекул тетрафторметана из-за одновременного снижения температуры и концентрации электронов. В результате, имеет место интенсификации R11 за счет перехода к дискретной (островковой) структуре пленки и увеличения доли “чистой” (свободной от полимера) поверхности, способной хемосорбировать атомы фтора.

– Близкие к постоянным значения  $\gamma_R$  в плазме  $\text{CHF}_3 + \text{Ar} + \text{He}$  и  $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar} + \text{He}$  обусловлены, вероятно, наличием толстой сплошной пленки, лимитирующей транспорт атомов фтора к обрабатываемой поверхности в режиме насыщения [8, 9].

Особенностью последнего является то, что изменение  $h_{pol}$  как в большую, так и в меньшую (в определенных пределах) сторону не влияет на величину соотношения  $\Gamma_F / \Gamma'_F$ . Таким образом, снижение скорости полимеризации, ожидаемое по аналогии с плазмой тетрафторметана, не оказывает влияния на интегральную эффективность R10 и R11.

Косвенным подтверждением предложенных механизмов является тот факт, что во всех трех смесях замещения аргона на гелий не приводит к заметным изменениям селективности травления в паре  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Очевидно, что причиной этого является отсутствие различий величин  $\Gamma_F / \Gamma'_F$  на поверхности Si и  $\text{SiO}_2$ , обусловленное либо практически полным отсутствием полимерной пленки (в плазме  $\text{CF}_4 + \text{Ar} + \text{He}$ ), либо ее большой толщиной (в плазме  $\text{CHF}_3 + \text{Ar} + \text{He}$  и  $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar} + \text{He}$ ). В то же время, окончательное выяснение данного вопроса требует, как минимум, прямых измерений толщин полимерных пленок, а также выявления корреляции между величиной  $h_{pol}$  и содержанием гелия в смеси.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние соотношения инертных газов в смесях  $\text{CF}_4 + \text{Ar}/\text{He}$ ,  $\text{CHF}_3 + \text{Ar}/\text{He}$  и  $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar}/\text{He}$  на параметры плазмы и кинетику реактивно-ионного травления Si и  $\text{SiO}_2$  в условиях индукционного ВЧ (13.56 МГц) разряда. При совместном использовании методов зондовой и оптико-спектральной диагностики плазмы установлено, что замещение Ar на He а) снижает концентрацию и температуру электронов (за счет аналогичного изменения суммарной скорости ионизации и роста потерь энергии в столкновениях с молекулярными частицами); б) уменьшает концентрацию атомов фтора (за счет уменьшения эффективности диссоциации фторуглеродных частиц электронным ударом); и с) практически не влияет на интенсивность ионной бомбардировки обрабатываемой поверхности (из-за противоположных изменений плотности потока ионов и их энергии при постоянной мощности смещения). Показано, что доминирующим механизмом травления Si и  $\text{SiO}_2$  во всех трех смесях является гетерогенная химическая реакция, скорость которой следует изменению концентрации атомов фтора. Эффективная вероятность этой реакции  $\gamma_R$  при любом фиксированном составе смесей а) всегда выше для Si; и б) демонстрирует сближение значений для Si и  $\text{SiO}_2$  в ряду  $\text{CF}_4 - \text{CHF}_3 - \text{C}_4\text{F}_8$ . Последний эффект закономерно отражает известные особенности кинетики реактивно-ионного травления в фторуглеродной плазме. Установлено, что увеличение доли гелия в плазмообразующей смеси приводит к росту  $\gamma_R$  в плазме  $\text{CF}_4$ , но сопровождается  $\gamma_R \approx \text{const}$  в смесях на основе  $\text{CHF}_3$  и  $\text{C}_4\text{F}_8$ . Такие

различия формально согласуются с изменениями скорости осаждения и толщины полимерной пленки, ожидаемыми по результатам диагностики плазмы.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Публикация выполнена в рамках государственного задания ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН (Проведение фундаментальных научных исследований (47 ГП)) по теме “Фундаментальные и прикладные исследования в области литографических пределов полупроводниковых технологий и физико-химических процессов травления 3D нанометровых диэлектрических структур для развития критических технологий производства ЭКБ. Исследование и построение моделей и конструкций элементов микроэлектроники в расширенном диапазоне температур (от  $-60^\circ\text{C}$  до  $+300^\circ\text{C}$ ). (FNEF-2024-0004)”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wolf S., Tauber R. N.*, Silicon Processing for the VLSI Era. Volume 1. Process Technology, New York: Lattice Press, 2000.
2. *Roosmalen J., Baggerman J. A. G., and H. Brader S. J.*, Dry etching for VLSI, New-York: Plenum Press, 1991.
3. *Красников Г. Я.* Возможности микроэлектронных технологий с топологическими размерами менее 5 нм, Наноиндустрия, 2020, т. 13, № S5–1(102), с. 13–19.
4. *Nojiri K.* Dry etching technology for semiconductors, Tokyo: Springer International Publishing, 2015.
5. *Lieberman M. A., Lichtenberg A. J.*, Principles of plasma discharges and materials processing, New York: John Wiley & Sons Inc., 1994.
6. *Kay E., Coburn J., Dilks A.*, Plasma chemistry of fluorocarbons as related to plasma etching and plasma polymerization. In: Veprek S., Venugopalan M. (eds) Plasma Chemistry III. Topics in Current Chemistry, vol. 94, Berlin, Heidelberg: Springer, 1980.
7. *Stoffels W. W., Stoffels E., Tachibana K.*, Polymerization of fluorocarbons in reactive ion etching plasmas, J. Vac. Sci. Tech. A., 1998, vol. 16, pp. 87–95.
8. *Standaert T.E.F.M., Hedlund C., Joseph E. A., Oehrlein G. S., Dalton T. J.*, Role of fluorocarbon film formation in the etching of silicon, silicon dioxide, silicon nitride, and amorphous hydrogenated silicon carbide, J. Vac. Sci. Technol. A., 2004, vol. 22, pp. 53–60.
9. *Schaepkens M., Standaert T. E. F. M., Rueger N. R., Sebel P. G. M., Oehrlein G. S., Cook J. M.*, Study of the  $\text{SiO}_2$ -to- $\text{Si}_3\text{N}_4$  etch selectivity mechanism in inductively coupled fluorocarbon plasmas and a comparison with the  $\text{SiO}_2$ -to-Si mechanism, J. Vac. Sci. Technol. A., 1999, vol. 17, pp. 26–37.
10. *Efremov A. M., Murin D. B., Kwon K.-H.*, Concerning the Effect of Type of Fluorocarbon Gas on the Output

- Characteristics of the Reactive-Ion Etching Process, Russian Microelectronics, 2020, vol. 49, No. 3, pp. 157–165.
11. Efremov A. M., Murin D. B., Kwon K.-H., Features of the Kinetics of Bulk and Heterogeneous Processes in  $\text{CHF}_3 + \text{Ar}$  and  $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar}$  Plasma Mixtures, Russian Microelectronics, 2019, vol. 48, No. 2, pp. 119–127.
  12. Kimura T., Ohe K., Probe measurements and global model of inductively coupled  $\text{Ar}/\text{CF}_4$  discharges, Plasma Sources Sci. Technol., 1999, vol. 8, p. 553–561.
  13. Rauf S., Ventzek P. L., Model for an inductively coupled  $\text{Ar}/\text{c-C}_4\text{F}_8$  plasma discharge, J. Vac. Sci. Technol. A., 2002, vol. 20, pp. 14–23.
  14. Proshina O., Rakhimova T. V., Zotovich A., Lopaev D. V., Zyryanov S. M., Rakhimov A. T., Multifold study of volume plasma chemistry in  $\text{Ar}/\text{CF}_4$  and  $\text{Ar}/\text{CHF}_3$  CCP discharges. Plasma Sources Sci. Technol., 2017, vol. 26, p. 075005(1–18).
  15. Efremov A., Lee B. J., Kwon K.-H., On relationships between gas-phase chemistry and reactive-ion etching kinetics for silicon-based thin films ( $\text{SiC}$ ,  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Si}_x\text{N}_y$ ) in multi-component fluorocarbon gas mixtures, Materials, 2021, vol. 14, pp. 1432(1–27).
  16. Efremov A., Son H. J., Choi G., Kwon K.-H., On Mechanisms Influencing Etching/Polymerization Balance in Multi-Component Fluorocarbon Gas Mixtures, Vacuum, 2022, vol. 206, p. 111518(1–10).
  17. Choi G., Efremov A., Son H. J., Kwon K.-H., Noble gas effect on ACL etching selectivity to  $\text{SiO}_2$  films, Plasma Processes and Polymers, 2023, vol. 20, No. 8, p. e2300026 (1–9).
  18. Choi G., Efremov A., Lee D.-K., Cho C.-H., Kwon K.-H., On Mechanisms to Control  $\text{SiO}_2$  Etching Kinetics In Low-Power Reactive-Ion Etching Process Using  $\text{CF}_4 + \text{C}_4\text{F}_8 + \text{Ar} + \text{He}$  Plasma, Vacuum, 2023, vol. 216, p. 112484(1–10).
  19. Mutsukura N., Shimada M., Plasma diagnostics and processings in  $\text{CF}_4/\text{He}$  radio frequency discharge, J. Vac. Sci. Technol. A, 1997, vol. 15, p. 1828–1831.
  20. Iwase K., Selvin P. C., Sato G., Fujii T., Mass spectrometric studies of ionic products in  $\text{CF}_4/\text{He}$  and  $\text{CF}_4/\text{O}_2/\text{He}$  microwave discharge plasmas, J. Phys. D: Appl. Phys., 2002, vol. 35, p. 1934–1945.
  21. Shun'ko E. V., Langmuir Probe in Theory and Practice, Boca Raton: Universal Publishers, 2008.
  22. Lopaev D. V., Volynets A. V., Zyryanov S. M., Zotovich A. I., Rakhimov A. T., Actinometry of O, N and F atoms, J. Phys. D: Appl. Phys., 2017, vol. 50, p. 075202(1–17).
  23. Gottscho R. A., Miller T. A., Optical techniques in plasma diagnostics, Pure Appl. Chem., 1984, vol. 56, No. 2, p. 189–208.
  24. Gray D. C., Tepermeister I., Sawin H. H., Phenomenological modeling of ion-enhanced surface kinetics in fluorine-based plasma-etching, J. Vac. Sci. Technol. B., 1993, vol. 11, p. 1243–1257.
  25. Seah M. P., Nunney T. S., Sputtering yields of compounds using argon ions, J. Phys. D: Appl. Phys., 2010, vol. 43, No. 25, pp. 253001(1–24).
  26. Coburn J. W., Plasma etching and reactive ion etching, New York: AVS Monograph Series, 1982.
  27. Donnelly V. M., Kornblit A., Plasma etching: Yesterday, today, and tomorrow, J. Vac. Sci. Technol. A, 2013, vol. 31, No. 5, p. 050825(1–48).
  28. Efremov A. M., Betelin V. B., Kwon K.-H., On the Mechanisms Regulating the Plasma Composition and Kinetics of Heterogeneous Processes in a  $\text{CF}_4 + \text{CHF}_3 + \text{Ar}$  Mixture, Russian Microelectronics, 2022, Vol. 51, No. 5, p. 302–310.
  29. Ефремов А. М., Бетелин В. Б., Медников К. А., Квон К.-Н., Параметры газовой фазы и режимы реактивно-ионного травления Si и  $\text{SiO}_2$  в бинарных смесях  $\text{Ar} + \text{CF}_4/\text{C}_4\text{F}_8$ , Известия вузов. Химия и хим. технология, 2021, т. 64, №. 6, с. 25–34.
  30. Ho P., Johannes J. E., Buss R. J., Modeling the plasma chemistry of  $\text{C}_2\text{F}_6$  and  $\text{CHF}_3$  etching of silicon dioxide, with comparisons to etch rate and diagnostic data, J. Vac. Sci. Technol. B, 2001, vol. 19, p. 2344–2363.
  31. Vasenkov A. V., Li X., Oehlein G. S., Kushner M. J., Properties of  $\text{c-C}_4\text{F}_8$  inductively coupled plasmas. II. Plasma chemistry and reaction mechanism for modeling of  $\text{Ar}/\text{c-C}_4\text{F}_8/\text{O}_2$  discharges, J. Vac. Sci. Technol. A, 2004, vol. 22, p. 511–530.

## Plasma Parameters and Si/SiO<sub>2</sub> Etching Kinetics in Mixtures of Fluorocarbon Gases with Argon and Helium

A. M. Efremov<sup>a,\*</sup>, V. B. Betelin<sup>b</sup>, K. H. Kwon<sup>c</sup>

<sup>a</sup>*Molecular Electronics Research Institute (MERI), Zelenograd, Moscow, Russia*

<sup>b</sup>*SRISA RAS, Moscow, Russia*

<sup>c</sup>*Korea University, Chochiwon, South Korea*

\*e-mail: amefremov@mail.ru

The comparative study of plasma electro-physical parameters, fluorine atom densities as well as Si and SiO<sub>2</sub> etching kinetics in CF<sub>4</sub> + Ar/He, CHF<sub>3</sub> + Ar/He and C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> + Ar/He gas mixtures with variable (0–45% He) initial compositions was carried out. It was found that the substitution of Ar by He at constant fraction of fluorocarbon component a) disturbs electrons-related plasma characteristics; b) exhibits the very weak effect in the ion bombardment intensity; and c) causes a decrease in both Si and SiO<sub>2</sub> etching rates together with the fluorine atom density. It was shown that the dominant etching mechanism is the heterogeneous chemical reaction while the effective reaction probability either increases (in CF<sub>4</sub> plasma) or keeps the nearly constant value (in CHF<sub>3</sub> and C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> plasmas) with increasing fraction of He in a feed gas. The mechanism providing above effects were suggested.

**Keywords:** fluorocarbon gases, plasma, fluorine atoms, etching, polymerization, kinetics, mechanism

### REFERENCES

1. *Wolf S., Tauber R. N.*, Silicon Processing for the VLSI Era. Volume 1. Process Technology, New York: Lattice Press, 2000. ISBN0961672161, 9780961672164
2. *Roosmalen J., Baggerman J. A. G., and H. Brader S. J.*, Dry etching for VLSI, New-York: Plenum Press, 1991. ISBN978-0-306-43835-6
3. *Krasnikov G. Ya.* Vozmozhnosti mikroelektronnyh tehnologii s topologicheskimi razmerami menee 5 nm // Nanoindustriya, 2020, V. 13, No. S5–1(102), pp. 13–19. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2020.13.5s.13.19>
4. *Nojiri K.* Dry etching technology for semiconductors, Tokyo: Springer International Publishing, 2015. ISBN978-3-319-10294-8
5. *Lieberman M. A., Lichtenberg A. J.*, Principles of plasma discharges and materials processing, New York: John Wiley & Sons Inc., 1994. ISBN9780471720010
6. *Kay E., Coburn J., Dilks A.*, Plasma chemistry of fluorocarbons as related to plasma etching and plasma polymerization // In: Veprek S., Venugopalan M. (eds) Plasma Chemistry III. Topics in Current Chemistry, vol. 94, Berlin, Heidelberg: Springer, 1980. <https://doi.org/10.1007/BFb0048585>
7. *Stoffels W. W., Stoffels E., Tachibana K.*, Polymerization of fluorocarbons in reactive ion etching plasmas // J. Vac. Sci. Tech. A., 1998, vol. 16, pp. 87–95. <https://doi.org/10.1116/1.581016>
8. *Standaert T.E.F.M., Hedlund C., Joseph E. A., Oehrlein G. S., Dalton T. J.*, Role of fluorocarbon film formation in the etching of silicon, silicon dioxide, silicon nitride, and amorphous hydrogenated silicon carbide // J. Vac. Sci. Technol. A., 2004, vol. 22, pp. 53–60. <https://doi.org/10.1116/1.1626642>
9. *Schaepkens M., Standaert T. E. F. M., Rueger N. R., Sebel P. G. M., Oehrlein G. S., Cook J. M.*, Study of the SiO<sub>2</sub>-to-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> etch selectivity mechanism in inductively coupled fluorocarbon plasmas and a comparison with the SiO<sub>2</sub>-to-Si mechanism // J. Vac. Sci. Technol. A., 1999, vol. 17, pp. 26–37. <https://doi.org/10.1116/1.582108>
10. *Efremov A. M., Murin D. B., Kwon K.-H.*, Concerning the Effect of Type of Fluorocarbon Gas on the Output Characteristics of the Reactive-Ion Etching Process // Russian Microelectronics, 2020, vol. 49, No. 3, pp. 157–165. <https://doi.org/10.1134/S1063739720020031>
11. *Efremov A. M., Murin D. B., Kwon K.-H.*, Features of the Kinetics of Bulk and Heterogeneous Processes in CHF<sub>3</sub> + Ar and C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> + Ar Plasma Mixtures, Russian Microelectronics, 2019, vol. 48, No. 2, pp. 119–127. <https://doi.org/10.1134/S1063739719020070>
12. *Kimura T., Ohe K.*, Probe measurements and global model of inductively coupled Ar/CF<sub>4</sub> discharges // Plasma Sources Sci. Technol., 1999, vol. 8, p. 553–561. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/8/4/305>
13. *Rauf S., Ventzek P. L.*, Model for an inductively coupled Ar/c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> plasma discharge // J. Vac. Sci. Technol. A., 2002, vol. 20, pp. 14–23. <http://dx.doi.org/10.1116/1.1417538>
14. *Proshina O., Rakimova T. V., Zotovich A., Lopaev D. V., Zyryanov S. M., Rakimov A. T.*, Multifold study of volume plasma chemistry in Ar/CF<sub>4</sub> and Ar/CHF<sub>3</sub>

- CCP discharges // *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2017, vol. 26, p. 075005(1–18).  
<http://dx.doi.org/10.1088/1361-6595/aa72c9>
15. *Efremov A., Lee B.J., Kwon K.-H.*, On relationships between gas-phase chemistry and reactive-ion etching kinetics for silicon-based thin films (SiC, SiO<sub>2</sub> and Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>) in multi-component fluorocarbon gas mixtures // *Materials*, 2021, vol. 14, pp. 1432(1–27).  
<http://dx.doi.org/10.3390/ma14061432>
16. *Efremov A., Son H.J., Choi G., Kwon K.-H.*, On Mechanisms Influencing Etching/Polymerization Balance in Multi-Component Fluorocarbon Gas Mixtures // *Vacuum*, 2022, vol. 206, p. 111518(1–10).  
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.111518>
17. *Choi G., Efremov A., Son H.J., Kwon K.-H.*, Noble gas effect on ACL etching selectivity to SiO<sub>2</sub> films // *Plasma Processes and Polymers*, 2023, vol. 20, No. 8, p. e2300026 (1–9).  
<http://dx.doi.org/10.1002/ppap.202300026>
18. *Choi G., Efremov A., Lee D.-K., Cho C.-H., Kwon K.-H.*, On Mechanisms to Control SiO<sub>2</sub> Etching Kinetics In Low-Power Reactive-Ion Etching Process Using CF<sub>4</sub> + C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> + Ar + He Plasma // *Vacuum*, 2023, vol. 216, p. 112484(1–10).  
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2023.112484>
19. *Mutsukura N., Shimada M.*, Plasma diagnostics and processings in CF<sub>4</sub>/He radio frequency discharge // *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1997, vol. 15, p. 1828–1831.  
<https://doi.org/10.1116/1.580799>
20. *Iwase K., Selvin P. C., Sato G., Fujii T.*, Mass spectrometric studies of ionic products in CF<sub>4</sub>/He and CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/He microwave discharge plasmas // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2002, vol. 35, p. 1934–1945.  
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/35/16/306>
21. *Shun'ko E. V.*, *Langmuir Probe in Theory and Practice*, Boca Raton: Universal Publishers, 2008. ISBN1599429357, 9781599429359
22. *Lopaev D. V., Volynets A. V., Zyryanov S. M., Zotovich A. I., Rakhimov A. T.* Actinometry of O, N and F atoms // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2017. V. 50. pp. 075202 (1–17).  
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/50/7/075202>
23. *Gottsch R. A., Miller T. A.*, Optical techniques in plasma diagnostics // *Pure Appl. Chem.*, 1984, vol. 56, No.2, p. 189–208.  
<https://doi.org/10.1364/OAM.1989.WY1>
24. *Gray D. C., Tepermeister I., Sawin H. H.*, Phenomenological modeling of ion-enhanced surface kinetics in fluorine-based plasma-etching // *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1993, vol. 11, p. 1243–1257.  
<https://doi.org/10.1116/1.586925>
25. *Seah M. P., Nunney T. S.*, Sputtering yields of compounds using argon ions // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2010, vol. 43, No. 25, pp. 253001(1–24).
26. *Coburn J.W.*, *Plasma etching and reactive ion etching*, New York: AVS Monograph Series, 1982.  
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/25/253001>
27. *Donnelly V. M., Kornblit A.*, Plasma etching: Yesterday, today, and tomorrow // *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2013, vol. 31, No. 5, p. 050825(1–48).  
<https://doi.org/10.1116/1.4819316>
28. *Efremov A. M., Betelin V. B., Kwon K.-H.*, On the Mechanisms Regulating the Plasma Composition and Kinetics of Heterogeneous Processes in a CF<sub>4</sub> + CHF<sub>3</sub> + Ar Mixture // *Russian Microelectronics*, 2022, Vol. 51, No. 5, p. 302–310.  
<https://doi.org/10.1134/S1063739722050055>
29. *Efremov A. M., Betelin V.B., Mednikov K.A., Kwon K.-H.*, Gas-phase parameters and reactive-ion etching regimes for Si AND SiO<sub>2</sub> in binary Ar + CF<sub>4</sub>/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> mixtures // *ChemChemTech*, 2021, V. 64, No. 6, pp. 25–34.  
<https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216406.6377>
30. *Ho P., Johannes J. E., Buss R. J.*, Modeling the plasma chemistry of C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> and CHF<sub>3</sub> etching of silicon dioxide, with comparisons to etch rate and diagnostic data // *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2001, vol. 19, p. 2344–2363.  
<https://doi.org/10.1116/1.1387048>
31. *Vasenkov A. V., Li X., Oehlein G. S., Kushner M. J.*, Properties of c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> inductively coupled plasmas. II. Plasma chemistry and reaction mechanism for modeling of Ar/c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> discharges // *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2004, vol. 22, p. 511–530.  
<https://doi.org/10.1116/1.1697483>

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОВОДИМОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ОСАЖДЕННЫХ НА ПОДЛОЖКУ НА ОСНОВЕ СИЛИЦИДА ИРИДИЯ-КРЕМНИЙ

© 2024 г. Э. А. Керимов

Азербайджанский Технический Университет, Баку, Азербайджан

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

Поступила в редакцию 11.06.2024 г.

После доработки 20.09.2024 г.

Принята к публикации 20.09.2024 г.

Реализация каких-либо элементов на нанометровом уровне на данном этапе развития наноэлектроники возможно только при условии интеграции с технологией промышленной микроэлектроники. Ограничивающим фактором становится реализация интерфейса двух уровней технологии: нано- и микро. Вступающий в новую фазу кризис металлических межсоединений, связанный с увеличением задержек в разводке, нивелирует достоинстваnanoструктур, обладающих баллистическим механизмом проводимости [1–4]. Нанотрубки обладают проводимостью металлического или полупроводникового типа в зависимости от угла хиральности в диаметре. Соответственно первые могут выполнять роль идеальных контактов к устройствам на основе молекулярных или туннельных структур или источников излучения, тогда как вторые претендуют на роль активных элементов наноэлектроники выпрямляющие диоды, транзисторы, химические и биологические датчики.

**Ключевые слова:** наноэлектроника, nanoструктура, угол хиральности, нанотрубки, многозондовая установка, система оптического позиционирования

**DOI:** 10.31857/S0544126924060095

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В работе были реализованы три методики измерения электрических характеристик нанотрубок, различающихся диапазоном измеряемых токов.

Основным измерительными инструментами при выявлении электрических свойств нанотрубок были:

- четырехзондовым держателем с цифровым измерителем вольтамперных характеристик на основе платы Lcad;
- многозондовая установка с системой оптического позиционирования и аналоговым универсальным ампервольтметром US68003 и источником TEC23;
- четырехзондовым держателем, подключенный к цифровой системе измерения ВАХ на основе контроллера СОЛВЕР-Р7(НТ-МДТ).

Подробно методика измерения с использованием платы, Lcad задействованная ранее в исследованиях статических электрических характеристик титановых наносужений описана в работе [5–7]. Однако ввиду того, что плата встроена в системный блок управляющего компьютера и имеет

слабую систему подавления, находятся в пределах 10 мА, которые как будет показано ниже, являются критическими для протекания через исследуемую структуру.

Основным устройством, используемым в работе, стала зондовая установка, с системой оптического позиционирования тестового кристалла и встроенным держателем. Разработанная конструкция позволяла проводить высаживание смеси нанотрубок на контактном дорожке, измерять статические электрические характеристики и исследовать эффект полевого управления проводимостью нанотрубки.

### 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Реализация схемы, позволяющей измерять токи от 0,1 до 10 мА приведена на рис. 1. При этом на пару электродов подавалось напряжение  $U_{Si}$  через резистор сопротивлением 10 МОм, последовательно подключенному к источнику напряжения Е. При этом ток, протекающий в цепи, ограничивался – сопротивлением на источнике и был равен 1 мА для  $U_{Si} = 10$  В. Данное ограничение введено

с целью уменьшения разогрева контакта между иридиевой дорожкой и нанотрубкой.

Система на основе многозондовой установки в дальнейшем использовалась для измерения проводимости структур в средних полях, а также для измерения транзисторного эффекта и при формировании логических элементов. Ограничение на измерения накладывали используемые приборы. Минимальный ток, который способен регистрировать аналоговый амперметр равен 0,1 мА, что ниже, возможностей платы Lcad, но недостаточно для измеренияnanoамперных токов при напряжениях несколько десятков милливольт.

Для измерения в слабых полях и высокоомных структур на основе нанотрубок использовалась цифровая система измерений токов,строенная в аппаратное обеспечение СЗМ СОЛВЕР-Р47. Данная система предназначена для регистрации туннельного тока между иглой и проводящим образцом. Схема позволяет подавать напряжение от  $-10$  до  $+10$  В с шагом 0,3 эВ (16 битный ЦАП), ограничивая при этом модуль протекающего тока до 0,05 мА. Многослойные углеродные нанотрубки можно рассматривать как несколько коаксиально вложенных друг в друга однослойных нанотрубок различного диаметра. Однако относительно большой диаметр нанотрубок (около 20 нм) предполагает важное преимущество: многослойные нанотрубки предпочтительнее образуют низкоомный контакт с электродами.

Во-первых, учитывая большую поверхность контакта, можно увеличить значения проходящих токов как минимум на два порядка, во-вторых, большая внутренняя жесткость нанотрубок,

обуславливает меньшую подверженность деформациям за счет сил Ван-дер-Ваальса.

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При интеграции в схемы стандартной микроэлектроники становится существенным также тот факт, что транспорт в многослойной нанотрубки остается баллистическим на расстояниях, превышающих 1 мкм [8, 9]. При этом возможно пропускание токов до 1000 мА. Заметим, что подобные «огромные» для нанотрубок значения получены в экспериментах с идеальными контактами, когда предварительно осажденные на подложку нанотрубки покрываются проводящими электродами. В обратном случае, возникает сопротивление контактов, равное нескольким МОм. Сопротивление структуры, состоящей из многослойной нанотрубки, лежащей на иридиевых электродах (рис. 2) малых токов равно 200 МОм, при переходе в область высоких плотностей токов дифференциальное сопротивление начинает падать и для  $U = 28$  В равно 27 МОм [10,11].

Многочисленные эксперименты на данном материале показали относительно высокую проводимость при комнатной температуре и отсутствие какой-либо управляемости проводимостью со стороны внешнего электрического поля. Благодаря наличию нескольких параллельных каналов проводимости, вид вольтамперной характеристики является принципиально линейным с сопротивлением  $0,3 \div 1,2$  МОм, что соответствует сопротивлению контакта нанотрубок, лежащих на электродах [12].

Особенностью проводимости пучков многослойной нанотрубки является возможность пропускания токов до нескольких десятков микроампер с сохранением термической стабильности контакта (рис. 3).

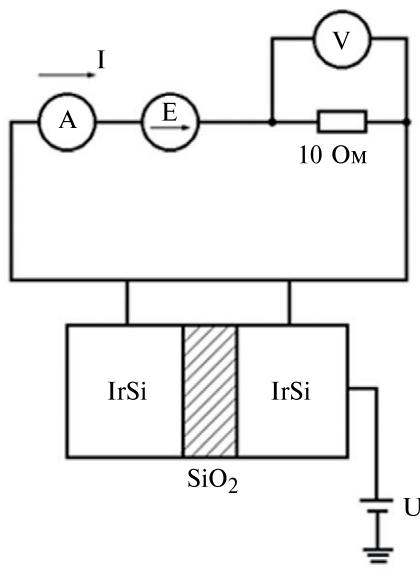


Рис. 1. Схема измерения электрических характеристик в средних полях.

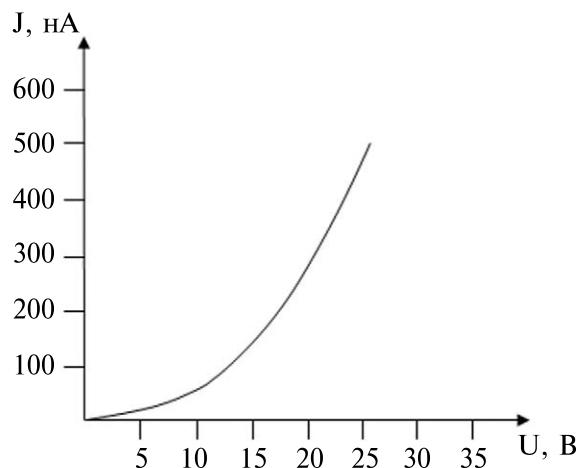


Рис. 2. ВАХ диода Шоттки на основе углеродных нанотрубок.

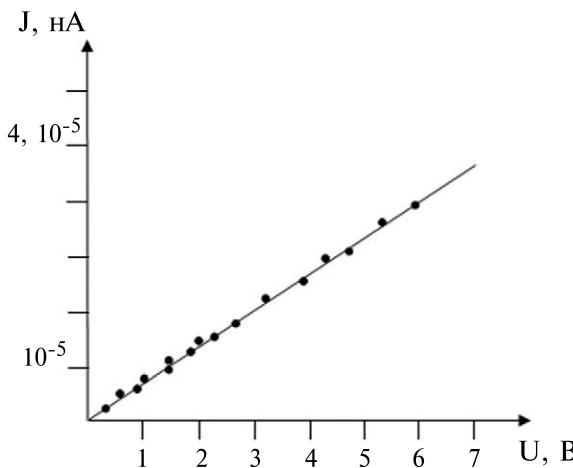


Рис. 3. ВАХ многослойной нанотрубки.

Для удобства исследований нанотрубок воспользуемся выражением для электронной волновой функции:

$$\Psi_k(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{vmatrix} \phi_1(q_1)\phi_2(q_1) \cdots \phi_N(q_1) \\ \phi_1(q_2)\phi_2(q_2) \cdots \phi_N(q_2) \\ \cdots \cdots \cdots \\ \phi_1(q_N)\phi_2(q_N) \cdots \phi_N(q_N) \end{vmatrix}.$$

В нашем случае для вычисления электронных уровней нанотрубки надо решить одноэлектронное уравнение Шредингера:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi.$$

Теперь гамильтониан  $\hat{H}$  примет вид следующим образом:

$$\hat{H} = -\Delta + u(r).$$

Чтобы вычислить электронную структуру многоатомной системы перед нами стоит очень важная проблема, проблема – выбора электронного потенциала  $u(r)$ .

Будем строить этот  $u(r)$  потенциал. Для этого лучше всего воспользуемся так называемым методом линеаризованных присоединенных цилиндрических волн (ЛПЦВ). В этом методе чтобы построить  $u(r)$  потенциал, для обменного взаимодействия используются две приближения:

1. ячеичное приближение,
2. приближение локальной плотности.

Надо заметить, что вычисление зонных структур очень трудоемкое занятие. Для упрощения вычислений Слэтер в своей работе [13] для электронного потенциала кристаллов предложил

очень оригинальный подход: так называемое маффин-тин приближение.

Идея приближения Слэтера состоит в следующем. Пространство кристалла разбивается на два типа областей:

1. области атомов,
2. межатомные области.

В этой приближенной схеме Слэтера каждый атом окружается маффин-тин сферой.

Понятно, что около атомных пространствах, т.е. в областях МТ-сфер, потенциал можно считать сферически симметричным. Тогда потенциал будет зависеть только от расстояния до ядра.

В нашем случае это можно рассматривать как быстро меняющийся приближенно атомный потенциал.

В пространстве между маффин-тин сферами электронный потенциал изменяется существенно медленнее, по сравнению чем в области атомов. В этом случае в приближении Слэтера потенциал будем считать не меняющимся.

В большинстве случаях отсчет энергии ведется с не меняющегося потенциала межсферной области.

При выборе радиусов маффин-тин сфер поступают следующим образом: сферы как можно больше соседних атомов должны соприкасаться. А это соответствует как правило, максимально большому объему неперекрывающихся маффин-тин областей.

Физическое объяснение такого выбора очень проста: только внутри маффин-тин сфер мы можем найти информацию о химической природе атомов. Это как информация об электронной плотности, так и информация об потенциале. К тому же эти атомы составляющие ячейки многоатомной системы.

Очевидно, что при максимально большом выборе маффин-тин областей содержится максимально количество этой информации.

Кристаллы и наноматериалы можем существенно различит следующим образом: электроны в кристалле движутся во всех направлениях неограниченно, а в наноматериале же на движение электронов налагаются некоторые ограничение связанные с размерами и геометрией материала.

Рассматривая углеродную нанотрубку как цилиндрический полимер с внутренним полостом, замечаем, что движение электронов ограничено. Это ограничение имеет порядок удвоенного атомного Ван-дер-Ваальсового радиуса.

Таким образом, движение электронов в пространстве между маффин-тин сферами будем рассматривать как ограниченное движение. Этим непроницаемыми ограничениями для движения электронов считается два цилиндрических барьера:

1. внешний барьер  $\Omega_a$  радиусом  $a$ ;
2. внутренний барьер  $\Omega_b$  радиусом  $b$ .

Барьеры выбираются следующим образом: внутри пространства, ограниченная этими барьерами, должна помещаться основная часть электронной плотности рассматриваемой системы.

Такой сферически симметричный в области атомов  $\Omega_1$  и постоянный в межатомном пространстве

$$\left\{ -\left[ \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left( R \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{1}{R^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] + U(R) \right\} \cdot \psi(z, \phi, R) = E \psi(z, \phi, R). \quad (1)$$

Теперь электроны могут двигаться только в разрешенной области. А  $U(R)$  потенциал такой области выглядит так:

$$U(R) = \begin{cases} 0, & b \leq R \leq a \\ \infty, & R \leq b, R \geq a \end{cases}$$

Для получения уравнения (1) воспользуемся цилиндрической системой координат. В силу цилиндрической симметрии потенциала  $U(R)$  решение уравнения (1) представляется в виде:

$$\Psi(Z, \Phi, R) = \Psi_p(Z, K) \cdot \Psi_M(\phi) \cdot \Psi_{|M|N}(R).$$

Здесь

$$\Psi_p(Z, K) = \left( \frac{1}{\sqrt{c}} \right) \exp[i(k + k_p)Z], \quad k_p = \left( \frac{2\pi}{c} \right) p. \quad (*)$$

В выражении (\*) волновая функция  $p = 0, \pm 1, \pm 2$  описывает свободное движение электрона. Движения электрона направлена вдоль оси трансляционной симметрии  $Z$  (период движения  $c$ ). А имеющий в выражение (\*) место волновой вектор  $k$  принадлежит одномерной зоне Бриллюэна  $-\pi/c \leq k \leq \pi/c$ .

Функция

$$\Psi_M(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{iM\phi}, \quad M=0, \pm 1, \pm 2$$

описывает вращение электрона вокруг оси симметрии системы, а функция  $\Psi_{|M|N}(R)$ , определяющая радиальное движение электрона, является решением уравнения:

$$\begin{aligned} & \left[ -\frac{1}{R} \frac{d}{dR} \left( R \frac{d}{dR} \right) + \frac{M^2}{R^2} \right] \Psi_{MN}(R) + \\ & + U(R) \Psi_{MN}(R) = E_{|M|N} \Psi_{|M|N}(R). \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь  $N$  – радиальное квантовое число,  $E_{|M|N}$  – энергетический спектр; волновой функции  $\Psi(Z, \Phi, R)$  отвечает энергия:

$$E = (k + k_p)^2 + E_{|M|N}. \quad (3)$$

При  $b \ll R \ll a$  уравнение (2) записывается в виде:

$\Omega_{II}$  потенциал будем называть цилиндрическим МТ-потенциалом.

В межсферной области базисные функции являются решениями уравнения Шредингера для свободного движения электрона внутри бесконечной трубы с внешним и внутренним радиусами  $a$  и  $b$ .

Если мы используем для решения этого уравнение единиц Ридберга и цилиндрические координаты  $\{Z, \Phi, R\}$  получим следующую формулу:

$$\left[ \frac{d^2}{dR^2} + \frac{1}{R} \frac{d}{dR} + k_{|M|N}^2 - \frac{M^2}{R^2} \right] \Psi_{|M|N}(R) = 0 \quad (4)$$

$$\text{где, } k_{|M|} = \left\{ E_{|M|N} \right\}^{1/2}.$$

Подставив  $k \cdot R = x_1$  и  $\Psi(R) = y(x)$  уравнение (4) сводится к уравнению

Бесселя канонического вида:

$$x^2 y'' + x y' + (x^2 - M^2) y = 0.$$

Решения этого уравнения называются цилиндрическими функциями порядка  $M$ . Решение уравнения Бесселя можем представить в виде линейной комбинации его частных решений. Эти частные решения цилиндрические функции Бесселя первого  $J_M$  и второго рода  $Y_M$ :

$$\begin{aligned} \Psi_{|M|N}(R) = & C_{MN}^J J_M + k_{|M|N}(R) + \\ & + C_{MN}^Y Y_M k_{|M|N}(R) \end{aligned} \quad (5)$$

С ростом аргумента функции Бесселя  $J_M$  и  $Y_M$  убывают с осцилляциями. Функции Бесселя второго рода  $Y_M$  в нуле по абсолютной величине стремятся к бесконечности. В уравнении (5)  $C_{MN}^J$  и  $C_{MN}^Y$  – константы:

$$\int_a^b \left| \Psi_{|M|N}(R) \right|^2 R dR = 1 \quad (6)$$

и ее обращение в нуль на внутреннем и внешнем потенциальном барьере:

$$\begin{aligned} C_{MN}^J J_M \left( k_{|M|N} a \right) + C_{MN}^Y Y_M \left( k_{|M|N} a \right) &= 0 \\ C_{MN}^J J_M \left( k_{|M|N} b \right) + C_{MN}^Y Y_M \left( k_{|M|N} b \right) &= 0 \end{aligned} \quad (7)$$

Из системы (7) очевидным образом находим соотношение между  $C_{MN}^J$  и  $C_{MN}^Y$ :

$$C_{MN}^Y = -C_{MN}^J \frac{J_M \left( k_{|M|N} a \right)}{Y_M \left( k_{|M|N} a \right)} \quad (8)$$

Наконец, для вычисления интеграла (6) воспользуемся выражением [14, 15]:

$$\int z F_M(kz) G_M(kz) dz = \frac{z^2}{4} [2F_M(kz) G_M(kz) - F_{M-1}(kz) G_{M+1}(kz) - F_{M+1}(kz) G_{M-1}(kz)], \quad (9)$$

которое справедливо для двух любых цилиндрических функций, включая  $J_M$  и  $Y_M$ . Кроме того, справедливы рекуррентные формулы [16]:

$$z F_{M-1}(z) = z F'_M(z) + M F_M(z) \quad (10) \quad \text{в виде:}$$

$$-z F_{M+1}(z) = z F'_M(z) - M F_M(z).$$

Используя которые, можно переписать (9)

$$\int z F_M(kz) G_M(kz) dz = \frac{z^2}{2} \left[ F'_M(kz) G'_M(kz) + \left( 1 - \left( \frac{M}{kz} \right)^2 \right) F_M(kz) G_M(kz) \right]. \quad (11)$$

В формуле  $F_M^1$  и  $G_M^1$  – производные от цилиндрических функций. В результате:

$$\int_a^b \Psi_{MN}^*(R) \Psi_{MN}(R) R dR = \left\{ \frac{R^2}{2} \left[ \Psi_{MN}^{**}(R) \Psi'_{MN}(R) + \left( 1 - \left( \frac{M}{k_{|M|N} R} \right)^2 \right) \Psi_{MN}^*(R) \Psi_{MN}(R) \right] \right\}_b^a = 1.$$

Так как при  $R = a$  и  $R = b$  функция равна нулю  $\Psi_{MN}(R) = 0$  то имеем:

$$\int_a^b \Psi_{MN}^*(R) \Psi_{MN}(R) R dR = \frac{a^2}{2} \{ \Psi_{MN}^{**}(a) \Psi'_{MN}(a) \} - \frac{b^2}{2} \{ \Psi_{MN}^{**}(b) \Psi'_{MN}(b) \} = 1$$

или

$$\frac{a^2}{2} \left[ C_{MN}^J J_M^1(k_{|M|N} a) + C_{MN}^Y Y_M^1(k_N a) \right]^2 - \frac{b^2}{2} \left[ C_{MN}^J J_M^1(k_{|M|N} b) + C_{MN}^Y Y_M^1(k_{|M|N} b) \right]^2 = 1. \quad (12)$$

Таким образом, рассмотренная в области цилиндрической системе координат описывается  $\Omega$  базисная функция  $\Psi(K, P, M, N)$  в общей следующей формулой:

$$\Psi_{II}(k, p, M, N) = \frac{1}{\sqrt{2\pi c}} \exp \{i(K_p z + M\Phi)\} \times \left[ C_{MN}^J J_M(k_{|M|N} R) + C_{MN}^Y Y_M(k_{|M|N} R) \right]. \quad (13)$$

Здесь  $k_p = k + k_p$ , значения  $k_{|M|N}$  находится из (8),  $C_{MN}^J$  из (14):

$$C_{MN}^J = \left\{ \begin{array}{l} \left[ \frac{a^2}{2} \left[ J'_M(k_{|M|N} a) - \frac{J_M(k_{|M|N} a)}{Y_M(k_{|M|N} a)} Y'_M(k_{|M|N} a) \right]^2 - \right]^{-\frac{1}{2}} \\ - \frac{b^2}{2} \left[ J'_M(k_{|M|N} b) - \frac{J_M(k_{|M|N} b)}{Y_M(k_{|M|N} b)} Y'_M(k_{|M|N} b) \right]^2 \end{array} \right\}. \quad (14)$$

С помощью метода ЛПЦВ более детально изучена связь между переходами и диаметром металлических углеродных нанотрубок.

Интерес к получению возможно более точной теоретической информации о плотностях переходов

в нанотрубках связан, в частности, с тем какие данные могут быть использованы в экспериментальных методах определения строения нанотрубок.

Эти методы особенно широко применяют при исследовании объемных образцов, включающих

нанотрубки различного строения и различной ориентации.

При этом для определения строения нанотрубок берется экспериментальная информация о плотностях электронных состояний системы.

Величина энергетический щели  $E_{II}$  между нижней сингулярностью зоны проводимости и верхней сингулярностью валентной зоны является важнейшим параметром плотности состояний.

В металлических нанотрубках  $E_{II}$  гораздо больше, чем в полупроводниковых. Это условие позволяет различать в объемных образцах методами туннельной спектроскопии относительное содержание металлических и полупроводниковых нанотрубок, а методами оптической спектроскопии – даже процентное содержание нанотрубок. Чтобы определить диаметры нанотрубок с помощью величины  $E_{II}$  обычно исходят из представлений о том, что энергия  $E_{II}$  убывает с ростом  $d$  по эмпирическому соотношению  $E_{II} \sim d^{-1}$ . Эта корреляция была получена в ранних расчетах зонной структуры нанотрубок методом ЛКАО. Корреляция  $E_{II} \sim d^{-1}$ , но с низкой точностью  $\pm 0,3$  эВ также подтверждена экспериментально.

Для установления более падежной корреляции между энергией щели и диаметром металлических нанотрубок в работе [16] была рассчитана электронная структура  $(n, n)$  систем для  $n$  от 3 и до 12.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследуя проводимость углеродных нанотрубок, было установлено, что ВАХ многослойной нанотрубки до 7 В имеет линейный характер. По этой причине и благодаря баллистической проводимости нанотрубки она может заменить алюминий.

2. Теоретическая информация об энергиях оптических переходов и плотности электронных состояний нанотрубок, полученная с помощью метода линеаризованных присоединенных цилиндрических волн (ЛПЦВ), была использована для изучения влияния оптических свойств нанотрубок на приборы с зарядовой связью.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Znidarsic A. et al.* Spatially Resolved Transport Properties of Pristine and Doped Single-Walled Carbon Nanotube Networks // *J. Phys. Chem. c*. 2013, v. 117, 13324–13330 p.
2. *Bhattacharya A.R., Sreekumar T.V., Liu T., Kumar S., Erickson L.M., Hauge R.H., et al.* Crystallization and orientation studies of polypropylene/single-walled carbon nanotube composites. *Polymer* 2003; 44: 2373–7.
3. *Yu M.-F. et al.* Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load // *Science* (80). 2000. Vol. 287, № 5453, 637 LP, 640 p.
4. *White C. M., Banks R., Hamerton I., & Watts J. F.* (2016). Characterisation of commercially CVD grown multi-walled carbon nanotubes for paint applications. *Progress in Organic Coatings*, 90, 2015.09.020, 44–53 p.
5. *Lee J., Lee S., Bae G., et al.* Exposure assessment of carbon nanotube manufacturing workplaces. *Inhal Toxicol.* 2010; 22(5):369–381.
6. *Bello D., Wardle B., Yamamoto N., et al.* Exposure to nanoscale particles and fibers during machining of hybrid advanced composites containing carbon nanotubes. *J Nanopart Res.* 2009; 11(1): 231–249.
7. *Ellenbecker M., Tsai S.* Chapter 11: The regulatory environment for engineered nanoparticles. In: *Health and Safety Considerations for Working with Engineered Nanoparticles in Industry*. Wiley, in press, 2014.
8. *van Broekhuizen P., van Broekhuizen F., Cornelissen R., et al.* Workplace exposure to nanoparticles and the application of provisional nanoference values in times of uncertain risks. *J Nanopart Res.* 2012; 14:70.
9. *Khodakovskaya M., Dervishi E., Mahmood M., et al.* Carbon nanotubes are able to penetrate plant seed coat and dramatically affect seed germination and plant growth. *ACS Nano*. 2009; 3(10): 3221–3227.
10. *Khodakovskaya M., de Silva K., Nedosekin D., et al.* Complex genetic, photothermal, and photoacoustic analysis of nanoparticle-plant interactions. *Proc Natl Acad Sci USA*. 2011; 108(3): 1028–1033.
11. *Tripathi S., Sonkar S., Sarkar S.* Growth stimulation of gram (*Cicer arietinum*) plant by water soluble carbon nanotubes. *Nanoscale*. 2011; 3(3): 1176–1181.
12. *Hansen S., Maynard S., Baun A., et al.* Late lessons from early warnings for nanotechnology. *Nat Nanotechnol.* 2008; 3: 444–447.
13. *Jackson P., Jacobsen N., Baun A., et al.* Bioaccumulation and ecotoxicity of carbon nanotubes. *Chem Cent J*. 2013; 13(7): 154.
14. *Petersen E., Zhang L., Mattison N., et al.* Potential release pathways, environmental fate, and ecological risks of carbon nanotubes. *Env Sci Technol*. 2011; 45(23): 9837–9856.
15. *Kagan V., Tyurina Y., Tyurin V., et al.* Direct and indirect effects of single walled carbon nanotubes on RAW 264.7 macrophages: role of iron. *Toxicol Lett*. 2006; 165: 88–100.
16. *Muller J., Delos M., Panin N., et al.* Absence of carcinogenic response to multiwall carbon nanotubes in a 2-year bioassay in the peritoneal cavity of the rat. *Toxicol Sci*. 2009; 110: 442–448.

## Conductivity Study of Carbon Nanotubes Deposited on Iridium Silicon-Silicide Substrate

E. A. Kerimov

*Azerbaijan Technical University, Baku, Azerbaijan*  
e-mail: E\_Kerimov.fizik@mail.ru

Realization of any elements at the nanometer level at this stage of nanoelectronics development is possible only under the condition of integration with industrial microelectronics technology. The limiting factor becomes the realization of the interface of two levels of technology: nano and micro. The crisis of metallic interconnects entering a new phase, associated with increasing delays in wiring, levels the merits of nanostructures possessing ballistic conduction mechanism [1–4]. Nanotubes possess metallic or semiconductor type conductivity depending on the chirality angle in diameter. Accordingly, the former can fulfill the role of ideal contacts to devices based on molecular or tunnel structures or radiation sources, while the latter claim to be active elements of nanoelectronics rectifying diodes, transistors, chemical and biological sensors.

**Keywords:** nanoelectronics, nanostructure, chirality angle, nanotubes, multi-probe setup, optical positioning system

### REFERENCES

1. *Znidarsic A. et al.* Spatially Resolved Transport Properties of Pristine and Doped Single-Walled Carbon Nanotube Networks // *J. Phys. Chem. c*. 2013, v. 117, 13324–13330 p.
2. *Bhattacharya A.R., Sreekumar T.V., Liu T., Kumar S., Erickson L.M., Hauge R.H., et al.* Crystallization and orientation studies of polypropylene/single-walled carbon nanotube composites. *Polymer* 2003; 44: 2373–7.
3. *Yu M.-F. et al.* Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load // *Science* (80). 2000. Vol. 287, № 5453, 637 LP, 640 p.
4. *White C. M., Banks R., Hamerton I., & Watts J. F.* (2016). Characterisation of commercially CVD grown multi-walled carbon nanotubes for paint applications. *Progress in Organic Coatings*, 90, 2015.09.020, 44–53 p.
5. *Lee J., Lee S., Bae G., et al.* Exposure assessment of carbon nanotube manufacturing workplaces. *Inhal Toxicol.* 2010; 22(5): 369–381.
6. *Bello D., Wardle B., Yamamoto N., et al.* Exposure to nanoscale particles and fibers during machining of hybrid advanced composites containing carbon nanotubes. *J Nanopart Res.* 2009; 11(1): 231–249.
7. *Ellenbecker M., Tsai S.* Chapter 11: The regulatory environment for engineered nanoparticles. In: *Health and Safety Considerations for Working with Engineered Nanoparticles in Industry*. Wiley, in press, 2014.
8. *van Broekhuizen P., van Broekhuizen F., Cornelissen R., et al.* Workplace exposure to nanoparticles and the application of provisional nanoferefence values in times of uncertain risks. *J Nanopart Res.* 2012; 14: 70.
9. *Khodakovskaya M., Dervishi E., Mahmood M., et al.* Carbon nanotubes are able to penetrate plant seed coat and dramatically affect seed germination and plant growth. *ACS Nano*. 2009; 3(10): 3221–3227.
10. *Khodakovskaya M., de Silva K., Nedosekin D., et al.* Complex genetic, photothermal, and photoacoustic analysis of nanoparticle-plant interactions. *Proc Natl Acad Sci USA*. 2011; 108(3): 1028–1033.
11. *Tripathi S., Sonkar S., Sarkar S.* Growth stimulation of gram (Cicer arietinum) plant by water soluble carbon nanotubes. *Nanoscale*. 2011; 3(3): 1176–1181.
12. *Hansen S., Maynard S., Baun A., et al.* Late lessons from early warnings for nanotechnology. *Nat Nanotechnol.* 2008; 3: 444–447.
13. *Jackson P., Jacobsen N., Baun A., et al.* Bioaccumulation and ecotoxicity of carbon nanotubes. *Chem Cent J.* 2013; 13(7): 154.
14. *Petersen E., Zhang L., Mattison N., et al.* Potential release pathways, environmental fate, and ecological risks of carbon nanotubes. *Env Sci Technol.* 2011; 45(23): 9837–9856.
15. *Kagan V., Tyurina Y., Tyurin V., et al.* Direct and indirect effects of single walled carbon nanotubes on RAW 264.7 macrophages: role of iron. *Toxicol Lett.* 2006; 165: 88–100.
16. *Muller J., Delos M., Panin N., et al.* Absence of carcinogenic response to multiwall carbon nanotubes in a 2-year bioassay in the peritoneal cavity of the rat. *Toxicol Sci.* 2009; 110: 442–448.