

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 50, номер 2, 2021

---

---

## КВАНТОВЫЕ КОМПЬЮТЕРЫ

Фотонная молекула с механической настройкой частоты для оптического измерения полупроводникового зарядового кубита

*А. В. Цуканов, И. Ю. Катеев*

83

---

## ПЛАЗМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Кинетика реактивно-ионного травления Si, SiO<sub>2</sub> и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в плазме C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> + O<sub>2</sub> + Ar: эффект соотношения C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub>

*А. М. Ефремов, К.-Н. Kwon*

100

---

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Устойчивость эмиссионных характеристик термо- и холодно-полевых катодов к вакуумным условиям эксплуатации

*Р. К. Яфаров, А. В. Сторублев*

110

---

## ПРИБОРЫ

Детекторы одиночных фотонов на основе ОЛФД – схемотехнические решения и режимы работы

*А. В. Лосев, В. В. Заводиленко, А. А. Козий,  
Ю. В. Курочкин, А. А. Горбацевич*

116

Влияние диэлектриков затворов полевых графеновых транзисторов на вольт-амперные характеристики

*И. И. Абрамов, Н. В. Коломейцева, В. А. Лабунов,  
И. А. Романова, И. Ю. Щербакова*

127

Дробно-квадратичная аппроксимация и инвариантные свойства кривой намагничивания Nickel Steel Carpenter 49

*А. А. Пенин, Ю. Б. Савва, А. С. Сидоренко*

135

---

## МОДЕЛИРОВАНИЕ

Моделирование кристаллизации, корреляции свойств от состава и размера частиц в двумерных GaS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> (0 ≤ x ≤ 1)

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

146

---

---



## ФОТОННАЯ МОЛЕКУЛА С МЕХАНИЧЕСКОЙ НАСТРОЙКОЙ ЧАСТОТЫ ДЛЯ ОПТИЧЕСКОГО ИЗМЕРЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО ЗАРЯДОВОГО КУБИТА

© 2021 г. А. В. Цуканов<sup>а</sup>, \*, И. Ю. Катеев<sup>а</sup>, \*\*

<sup>а</sup>Физико-технологический институт им. К.А. Валиева Российской АН,  
Нахимовский проспект, 34, Москва, 117218 Россия

\*E-mail: tsukanov@ftian.ru

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

Поступила в редакцию 09.08.2020 г.

После доработки 09.08.2020 г.

Принята к публикации 09.08.2020 г.

Обсуждается спектроскопический подход к измерению зарядового кубита, который помещен в волновод из трех микрорезонаторов (фотонную молекулу). Логические состояния кубита представлены одноэлектронными орбиталями полупроводниковой двойной квантовой точки. Исследуется влияние различных факторов, обуславливающих отклонения параметров системы от заданных значений. Анализируется возможность контроля спектра фотонной молекулы с помощью локального изменения ее диэлектрических свойств с целью оптимизации процедуры измерения кубита. Рассчитаны функции измерительного контраста и отношения сигнала к шуму в зависимости от основных параметров системы.

*Ключевые слова:* квантовая точка, зарядовый кубит, микрорезонатор, микродиск, фотонная молекула, измерительный контраст

**DOI:** 10.31857/S0544126921020095

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые квантовые точки (КТ) являются объектами теоретических и экспериментальных исследований уже почти три десятилетия. Они находят широкое применение в современной твердотельной оптике в качестве источников одиночных фотонов и коррелированных фотонных пар, нелинейных элементов квантовых сетей, а также зарядовых, спиновых и экситонных квантовых битов (кубитов) [1–3]. Все это время перед учеными стоял важный вопрос – как наилучшим образом организовать управление динамикой электронов в КТ и осуществлять мониторинг ее физических свойств [4]. Ответ на данный вопрос открывает путь к созданию квантовых чипов, и, в частности, к построению на их платформе квантовых вычислительных устройств. На рубеже XX и XXI веков возникла концепция гибридных наноструктур, в которых физически разнородные компоненты объединены в общую квантовую систему, форма собственных состояний которой не допускает их независимого рассматривания [5]. Можно сказать, что в такой структуре происходит “обезличивание” носителей энергии, связанных с полевой и с материальной компонентами данной системы. Определяющую роль в описании ее

эволюции играют количество квантов, разность частот подсистем и скорости процессов обмена квантом между ними. Говорят, что подсистемы, входящие в гибридную наноструктуру, находятся в квантовом запутанном (поляритонном) состоянии. Развитие этой идеи первоначально ориентировалось на интегрирование сверхпроводящих кубитов и микрорезонаторов (МР) в сеть с унифицированным подходом к инициализации, управлению и измерению состояния кубитов [6]. Однако уже через несколько лет появилось множество вариантов реализации гибридных систем, в которых кубиты были представлены КТ, а в качестве сопряженной подсистемы выступали микроволновые и оптические фотоны, оптические и акустические фононы, плазмоны и др. В настоящее время существует целый класс наноструктур, включающих в себя КТ и комплексы на их основе [7, 8].

Выбор компонент квантовой сети зависит от диапазона частот кубита. Рассматривая КТ с оптическим управлением, следует выделить два типа кубитов – экситонный и зарядовый. Экситонные кубиты предполагают возможность межзонного испускания и поглощения кванта с энергией, примерно равной ширине запрещенной зоны полупроводника, из которого изготов-

лена КТ (около 1 эВ). Для контроля состояния зарядовых кубитов необходимо осуществлять межподзонные переходы, частота которых связана с глубиной КТ, то есть с разрывом дна зоны проводимости на границе КТ и окружающего ее материала (около 0.08–0.1 эВ для GaAs/InGaAs/AlGaAs гетероструктур). Логические операции на одном или двух таких кубитах можно выполнить, используя фотонные поля субмиллиметрового диапазона [9]. В работе [10] нами была предложена схема измерения произвольного состояния зарядового кубита на двойной квантовой точке (ДКТ) с оптическим управлением, интегрированной в фотонную структуру из нескольких МР – фотонную молекулу (ФМ). В ее основе лежит спектроскопический подход, который дает возможность определить энергии уровней поляритонного спектра, а также их уширения и заселенности, в режиме фотонной блокады [11]. Она не требует высокой интенсивности внешнего сигнала, что существенно снижает вероятность нежелательного воздействия на другие кубиты регистра. Пространственное разделение падающего и прошедшего излучения в линейной ФМ значительно облегчает процесс измерения. Спектроскопический отклик системы (среднее число фотонов на выходе как функция частоты внешнего поля) несет информацию о ее квантовом состоянии. Рассчитанные значения измерительного контраста и отношения сигнала к шуму (от 1000 до 4000, а в некоторых случаях – до 20000) существенно превосходят аналогичные величины (не более 100), о которых сообщалось в недавних публикациях [12–14]. Однако, они были найдены для идеально симметричной ФМ, в которой поддерживалось равенство частот мод МР, и соблюдался баланс энергий взаимодействия. Вместе с тем, как показывает обширный опыт изготовления фотонных микро- и наноструктур, их рабочие характеристики не всегда соответствуют предсказаниям, сделанным при помощи численного моделирования. Это происходит из-за несовершенства современных подходов к формированию полупроводниковых наноструктур, которое усугубляется с их дальнейшей миниатюризацией.

Таким образом, исследования, стимулирующие развитие корректирующих технологий для уже изготовленных фотонных структур, являются весьма актуальными. Прежде всего, формирование МР, ФМ и волноводов методами электронной литографии обычно происходит с отклонениями их геометрических размеров, формы и химического состава от расчетных значений. Эти стохастические флуктуации параметров существенно снижают качество структуры. Поэтому желательно было бы уметь исправлять неточности, внесенные на этапе изготовления, восстанавливая тем самым спектральные и транспортные свойства ФМ. За последние двадцать лет были развиты несколько подходов для обратимой и необра-

тимой настройки спектра МР и ФМ за счет анодированного окисления поверхности МР [15], механической деформации [16], локального нагрева [17] и химического травления [18]. Если структура входит в квантовую сеть, то необходимо также регулировать ее связь с модами сети, например, за счет выбора отстройки их частот. Для этого требуется организовать эффективный и надежный интерфейс между оптической структурой и внешним объектом, который может влиять на ее спектральные свойства.

В данной работе исследуется влияние отклонений параметров системы от заданных значений на точность измерения ДКТ кубита в резонансном и нерезонансном режимах. Рассчитаны отношение сигнала к шуму и измерительный контраст как функции частот МР, энергий фотонной связи и скоростей распада мод для асимметричной ФМ. Анализируется возможность контроля спектра ФМ с помощью локального изменения ее диэлектрических свойств с целью оптимизации процедуры измерения кубита. Для управления спектром отдельных МР предлагается использовать подвижную пластину, которая совершает вертикальные перемещения над поверхностью МР. Здесь возможны разные механизмы настройки частот ФМ, состоящей из трех МР. Во-первых, при достаточном сближении поверхностей пластины и МР показатель преломления среды вблизи МР меняется, что вызывает и сдвиг частот его мод. Во-вторых, поверхности пластины и МР образуют вертикальный резонатор Фабри-Перо, моды которого могут гибридизироваться с модой МР и влиять на его спектр. В-третьих, если заменить пластину на аналогичный МР (например, микро-диск), то будет происходить “вертикальная” гибридизация их мод. В последнем случае можно говорить о формировании трехмерной ФМ из четырех МР с эффективным механическим контролем. Подобная вертикальная ФМ, состоящая из кольцевых МР и служащая для связи между наборами МР в разных горизонтальных плоскостях, была описана в работе [19]. “Горизонтальный” транспорт фотонов регулируется путем частотного сдвига, вызываемого пространственным перемещением пластины, которое функционирует как переключатель. В этом случае структура приобретает черты фотонного транзистора, работающего по классическому принципу. Более того, если соединить пластину с волноводом, то можно организовать оптическую связь ФМ и кубита с другими компонентами квантовой сети (например, с лазером или детектором) [20].

## 2. МОДЕЛЬ ГИБРИДНОЙ ФОТОННОЙ СТРУКТУРЫ С МЕХАНИЧЕСКОЙ НАСТРОЙКОЙ ЧАСТОТЫ

Мы начинаем с описания каждой из компонент, образующих гибридную электрон-фотонную систему. Ее основой служит линейная ФМ, которая состоит из трех микрорезонаторов, МР 1, МР 2 и МР 3, с частотами собственных мод  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  и  $\omega_3$ , соответственно (рис. 1). Энергия фотонной связи между МР 1(3) и МР 2 равна  $J_{1(2)}$ . Благодаря обмену фотонами происходит гибридизация мод МР и формирование общих (делокализованных) мод ФМ. Если частоты крайних МР 1 и МР 3 сов-

падают ( $\omega_1 = \omega_3 = \omega_c$ ), а частота  $\omega_2 = \omega_c - \Delta_c$  центрального МР 2 отличается от  $\omega_c$  на величину  $\Delta_c$ , то частоты ФМ выражаются формулами  $\omega_{PM,0} = \omega_c$ ,  $\omega_{PM,\pm} = \omega_c + \Delta_c/2 \pm \sqrt{J_1^2 + J_2^2 + \Delta_c^2/4}$ . Лазер с частотой  $\omega_L$  и интенсивностью  $\Omega_L$  фокусируется на поверхности МР 1, инжектируя фотоны в моды ФМ, а спектроскопический сигнал (среднее число фотонов), несущий информацию о кубите, снимается с МР 3. Параметры лазера и системы подобираны таким образом, чтобы среднее число фотонов в ФМ было существенно меньше единицы. Гамильтониан ФМ в системе отсчета, связанной с лазером, имеет вид (здесь и далее полагаем  $\hbar \equiv 1$ )

$$H_{PM} = \sum_{k=1}^3 \delta_k a_k^\dagger a_k - J_1 (a_1^\dagger a_2 + a_2^\dagger a_1) - J_2 (a_2^\dagger a_3 + a_3^\dagger a_2), \quad (1)$$

где  $a_k$  – оператор уничтожения фотона в моде  $k$ -ого МР ( $k = 1-3$ ) и  $\delta_k = \omega_k - \omega_L$  – отстройки частоты моды  $k$ -ого МР от частоты лазера. Гамильтониан взаимодействия лазера и моды МР 1 в приближении вращающейся волны равен

$$H_L = \Omega_L (a_1^\dagger + a_1). \quad (2)$$

Мы будем предполагать существование физического механизма, благодаря которому возможно обратимо изменять частоты мод МР на определенном интервале значений. Наиболее простым способом, упомянутым нами во введении, является локальная модификация диэлектрического окружения МР путем механического сближения поверхностей МР и некоторого объекта (иглы силового микроскопа, оптического волокна или пластины), как показано на рис. 1. В этом случае отстройки частот в формуле (1) зависят от расстояния  $d$  между их поверхностями как от параметра:  $\delta_k \equiv \delta_k(d)$ . Ниже будет представлена конкретная реализация этого элемента для инженерии спектральных и транспортных свойств ФМ.

Зарядовый кубит на основе одноэлектронной ДКТ, состоящей из КТ А и КТ В, формируется таким образом, чтобы наиболее эффективно взаи-

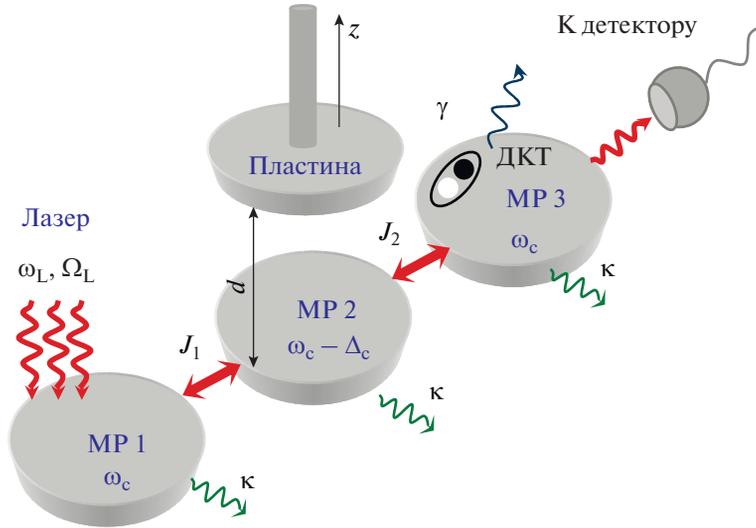
модействовать с полем одной из мод ФМ [9]. В КТА (В) находятся два одноэлектронных состояния – основное  $|g_{A(B)}\rangle$  и возбужденное  $|e_{A(B)}\rangle$  с энергиями  $\epsilon_{g,A(B)}$  и  $\epsilon_{e,A(B)}$ , между которыми возможен оптический переход с частотой  $\omega_{A(B)} = \epsilon_{e,A(B)} - \epsilon_{g,A(B)}$ . Удобно ввести обозначения для разностей энергий основных и возбужденных состояний КТА и КТВ,  $\Delta_g = \epsilon_{g,B} - \epsilon_{g,A}$  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, гибридизируются за счет электронного туннелирования. Матричный элемент (энергия) туннелирования  $V$  зависит от степени перекрытия их волновых функций. В результате образуются орбитали ДКТ с энергиями  $\epsilon_{\pm} = \epsilon_{e,A} + \Delta_e/2 \pm \sqrt{V^2 + \Delta_e^2/4}$ . Основные состояния, локализованные вблизи дна КТ, изолированы друг от друга ( $V = 0$ ), и представляют логические состояния кубита “ноль” и “единица”, тогда как возбужденные состояния Гамильтониан четырехуровневой ДКТ в исходном базисе изолированных КТ записывается как

$$H_{DQD} = \Delta_g |g_B\rangle\langle g_B| + \delta_A |e_A\rangle\langle e_A| + (\Delta_g + \delta_B) |e_B\rangle\langle e_B| - V [|e_A\rangle\langle e_B| + |e_B\rangle\langle e_A|], \quad (3)$$

где  $\delta_A = \omega_A - \omega_L$  и  $\delta_B = \omega_B - \omega_L$  – отстройки частот КТ А и КТ В от частоты лазера.

При сближении частоты ДКТ и частоты одной из мод ФМ (например,  $\omega_{A,-} = \epsilon_- - \epsilon_{g,A}$  и  $\omega_{PM,0}$ ) происходит их гибридизация (расщепление Ра-

би). Две новые резонансные частоты соответствуют частотам первого дублета Джейнса-Каммингса [11]. Они смещены относительно частоты  $\omega_{A,-}$  ДКТ на величину  $\Delta_a/2 \pm \sqrt{\Omega_A^2 + \Delta_a^2/4}$ , где  $\Delta_a = \omega_{-,A} - \omega_{PM,0}$ , а  $\Omega_A$  – энергия (скорость) обме-



**Рис. 1.** Схема фотонной молекулы (линейной цепочки из трех микро-дисковых резонаторов), измеряющей состояние зарядового ДКТ – кубита. Оптические моды соседних MP 2 и MP 1 (MP 3) объединяются (гибридизируются) в моды ФМ за счет фотонного обмена со скоростями  $J_1$  ( $J_2$ ). MP 1 взаимодействует с лазером, направляющим фотоны в одну из мод ФМ. Перемещение пластины, расположенной над MP 2, вдоль вертикальной оси  $z$ , позволяет производить подстройку спектра ФМ за счет изменения диэлектрического окружения. Зарядовый кубит, сформированный из двух туннельно-связанных КТ А и В, расположен MP 3. Электрон, локализованный в основном состоянии одной из КТ, взаимодействует с фотонами лазера, которые уходят из ФМ к детектору. Состояние кубита, а также параметры ФМ и ДКТ влияют на зависимость фототока детектора от частоты лазера.

на квантом между КТ А и модой MP, с которой взаимодействует ДКТ. Таким образом, для лазера с частотой  $\omega_L = \omega_{PM,0}$  имеет место эффект фотонной блокады – при попадании в структуру одного кванта энергии ее резонансная частота изменяется, и другие фотоны лазера отражаются от структуры. Поэтому, подавая на вход волновода лазер-

ное поле с частотой  $\omega_L \approx \omega_{PM,0}$ , определяя значение коэффициента прохождения  $T = \langle a_3^\dagger a_3 \rangle$  и сравнивая его с известной величиной  $T_{PM}$  для “пустой” ФМ, несложно определить, присутствует электрон в КТ А или нет. Гамильтониан электрон-фотонного взаимодействия в приближении вращающейся волны дается выражением

$$H_{DQD+PM} = \Omega_{A,p} |e_A\rangle \langle g_A| a_p + \Omega_{B,p} |e_B\rangle \langle g_B| a_p + \Omega_{A,p} |g_A\rangle \langle e_A| a_p^\dagger + \Omega_{B,p} |g_B\rangle \langle e_B| a_p^\dagger. \quad (4)$$

Здесь  $p$  – номер MP, с модой которого ДКТ обменивается квантом энергии. Таким образом, полный гамильтониан электрон-фотонной системы представлен формулой

$$H = H_{PM} + H_{DQD} + H_{DQD+PM} + H_L. \quad (5)$$

Отметим, что приведенные выше выражения для частот гибридизированных мод, обусловленных а) электронным туннелированием между КТ, б) фотонным перескоком между MP и в) обменом энергией между КТ и ФМ, справедливы, если только скорости этих процессов существенно различаются. В общем случае имеет место более сложная гибридизация электронной и фотонной подсистем, характер которой зависит от всех без исключения величин, входящих в выражения (1)–(4). Введем

также скорости некогерентных процессов, таких, как релаксация и дефазировка. Уход (релаксация) фотона из моды  $k$ -ого MP в континуум происходит со скоростью  $\kappa_k$ , безызлучательный распад возбужденного электронного состояния КТ А (В), обусловленного неконтролируемым взаимодействием с фононами, характеризуется скоростью  $\gamma_{r,A(B)}$ , а дефазировка, связанная со стохастическими флуктуациями частот переходов в КТ – скоростью  $\gamma_{d,A(B)}$ . Все параметры гамильтониана (5) могут быть рассчитаны в рамках микроскопической модели или найдены экспериментально.

Динамика электрон-фотонной системы описывается уравнением Линдблада, решение которого дает зависимость ее матрицы плотности  $\rho(t)$  от времени для заданного начального состояния  $\rho(0)$ :

$$\begin{aligned} \frac{d\rho}{dt} = & -i[H, \rho] + \sum_{k=1}^N \kappa_k D(a) + \gamma_{r,A} D(|g_A\rangle\langle e_A|) + \gamma_{r,B} D(|g_B\rangle\langle e_B|) + \\ & + \gamma_{d,A} D(|e_A\rangle\langle e_A| - |g_A\rangle\langle g_A|) + \gamma_{d,B} D(|e_B\rangle\langle e_B| - |g_B\rangle\langle g_B|). \end{aligned} \quad (6)$$

Диссипативные фотонные и электронные процессы моделируются операторами Линдблада  $D(O) = O\rho O^\dagger - [O^\dagger O, \rho]/2$ . Выберем базисные состояния следующим образом:  $|j\rangle = |m\rangle \otimes \prod_{k=1}^3 |n_k\rangle$ , где  $m = g_A, g_B, e_A, e_B$  – состояния ДКТ, а  $n_k$  – число фотонов в моде  $k$ -ого МР. Нас будет интересовать режим, в котором внешнее поле имеет малую амплитуду, а значит, и вероятность возбуждения системы будет низкой (не более одного кванта). При этом среднее число фотонов в модах ФМ оказывается существенно меньше единицы. Тогда можно ограничиться вакуумным ( $n_k = 0$ ) и однофотонным ( $n_k = 1$ ) состояниями для каждой из мод.

В завершении данного раздела обсудим, где должна находиться ДКТ, чтобы ее контакт с квантовым полем МР был наиболее эффективным. Это зависит от типа МР и дизайна всей ФМ. Если речь идет о МР, имеющих форму тел вращения (сфера, диск, тороид, кольцо), то они поддерживают т.н. моды шепчущей галереи (МШГ), электрическое поле которых представлено цепочкой локальных максимумов, расположенных вблизи внешнего радиуса МР. Поскольку поле МШГ высоких порядков эванесцентно выходит за пределы МР, то местоположение кубита может быть как внутри, так и снаружи МР. На наш взгляд, оптимальным является синтез ДКТ внутри МР в его краевой области. Технология изготовления подобной структуры была описана в работе [21]. Как следует из ее результатов, КТ, получаемые в результате частично управляемого фазового перехода в напряженном слое гетероструктуры GaAs/InGaAs, имеют близкие размеры, а расстояние между ними можно контролировать. Если же предполагается, что в качестве МР выступают дефекты (пропущенные отверстия) решетки одно- или двумерного фотонного кристалла, то ДКТ предпочтительнее размещать в центральной области дефекта, где амплитуда поля моды максимальна [22]. Последнее замечание справедливо также для одномерных гетероструктур (резонаторов Брэгга) [23]. Что касается резонаторов Фабри-Перо, то оптимальная позиция для носителя кубита находится внутри резонатора и должна совпадать с пучностью одной из его мод [24].

### 3. ПРИНЦИП ИЗМЕРЕНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННОГО ПОЛОЖЕНИЯ ЭЛЕКТРОНА В РЕЖИМЕ ФОТОННОЙ БЛОКАДЫ

К числу наиболее эффективных обратимых способов контроля спектра МР относится варьирование частоты перехода КТ, расположенной внутри него [25–27]. Сдвиг частоты одноэлектронной КТ вызывается наложением электрического поля (эффект Штарка) и равен  $E_g(\mathbf{d}_{ee} - \mathbf{d}_{gg})$ , где  $E_g$  – напряженность поля в области КТ, а  $\mathbf{d}_{gg}$  и  $\mathbf{d}_{ee}$  – матричные элементы оператора дипольного момента  $-e\mathbf{r}$  для электрона в основном и возбужденном состояниях КТ ( $e$  – заряд электрона,  $\mathbf{r}$  – радиус-вектор электрона). При резонансном сближении частот КТ и МР происходит их взаимное смещение, причем диапазон изменения частоты моды равен удвоенной энергии  $\Omega_A$  взаимодействия КТ А и МР 2(3). Следовательно, если данная энергия окажется больше, чем энергия  $J_{1(2)}$  обмена фотоном между данным МР и соседним(и) МР, то такое смещение частоты моды может привести к значительной модификации пропускной способности  $T$  всей структуры, и в частности, к резкому замедлению транспорта фотонов. Удобно подобрать напряженность внешнего поля так, чтобы при  $E_g \neq 0$  структура переходила в режим измерения (резонанс частот ФМ и кубита), а при  $E_g = 0$  большая отстройка частот исключала бы влияние ФМ и кубита друг на друга.

Динамика заселенностей мод ФМ (среднего числа фотонов) и электронных уровней ДКТ наглядно иллюстрирует переход системы в установившийся режим (рис. 2). Лазер настроен в резонанс с частотой  $\omega_{A,-}$  перехода  $|g_A\rangle \leftrightarrow |-\rangle$  в ДКТ, совпадающей с частотой  $\omega_{PM,0}$  центральной моды ФМ. Сам кубит расположен в МР 3. Электрон, локализованный в основном состоянии КТ А (кубит в состоянии “ноль”), на начальном этапе эволюции ( $t \ll 1/\kappa$ ) когерентным образом обменивается энергией с модой ФМ, демонстрируя осцилляции Раби. Однако с ростом  $t$  эти осцилляции затухают, а заселенности  $T_A$  и  $P_{e,A}$  фотонной и электронной подсистем выходят на свои асимптотические значения. Среднее число  $T_{PM}$  фотонов в моде ФМ, не взаимодействующей с кубитом, или – в нашем случае – в моде ФМ с кубитом в состоянии “единица”, демонстрирует монотонный рост и выход на асимптоту, приблизительно равную отношению мощности  $\Omega_L^2$  излучения, по-

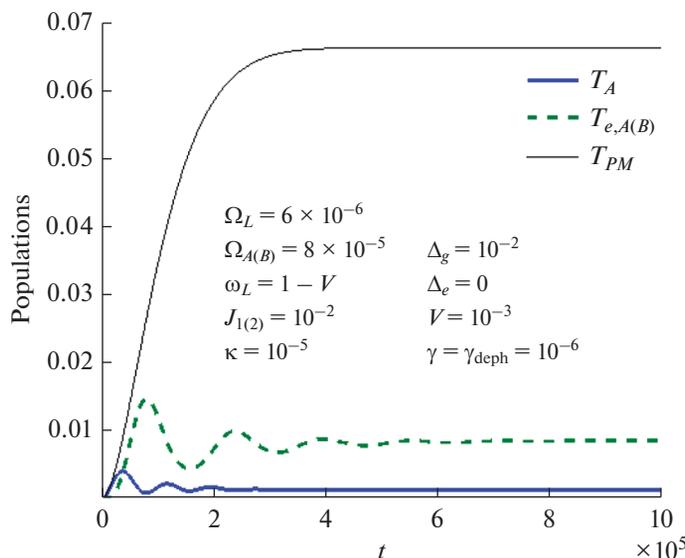


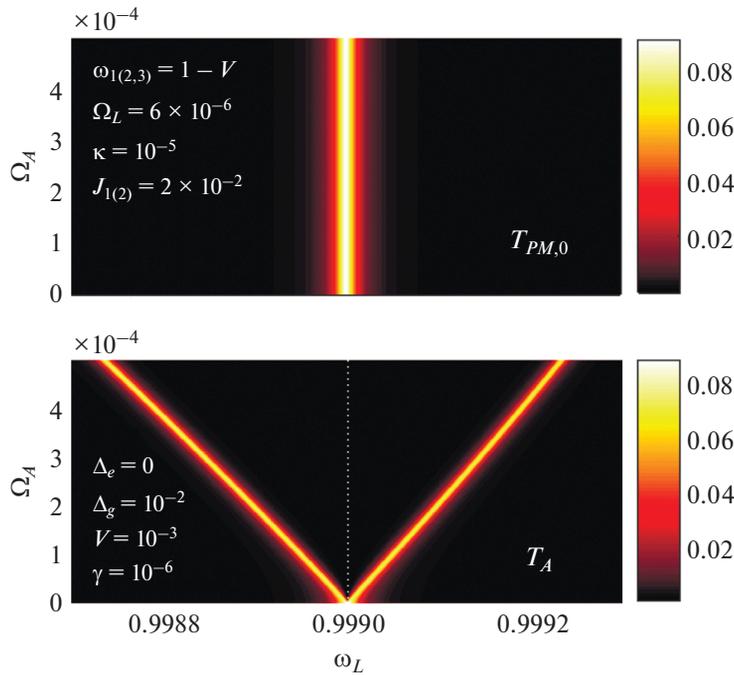
Рис. 2. Зависимости заселенностей электронной и фотонной компонент измерительной структуры от времени. Параметры даны в единицах частоты перехода в КТ А.

глошаемого модой, к мощности  $(\kappa_1 + \kappa_2 + \kappa_3)^2$  излучения, теряемого ею. Несложно видеть, что среднее число фотонов на выходе из структуры зависит от состояния кубита, причем  $T_{PM} \gg T_A$ . Очевидно, что взаимодействие фотона с электронным переходом в КТ А препятствует поступлению других фотонов в ФМ, что приводит к резкому падению сигнала на выходе. Это и есть эффект фотонной блокады, наблюдаемый в квантовых оптических структурах в субфотонном режиме накачки.

В спектральном представлении фотонная блокада интерпретируется следующим образом. В отсутствии взаимодействия между КТ А и модой ( $\Omega_A = 0$ ) функция  $T_A(\omega_L)$  представляет собой лоренцевскую кривую с максимумом, приходящимся на частоту моды. Если  $\Omega_A \neq 0$  и  $V = 0$ , то при строгом совпадении частот КТ А и моды образуются две резонансные частоты, соответствующие частотам первого дублета гибридных электрон-фотонных (поляритонных) состояний Джейнса-Каммингса (см. п. 2). Они смещены относительно частоты моды на величину  $\pm\Omega_A$ . Таким образом, фиксированная частота лазера при попадании в структуру одного кванта энергии выходит из резонанса с электрон-фотонной системой, и другие фотоны указанной частоты отражаются от структуры. Данный эффект лежит в основе принципа работы однофотонного транзистора, пропускная способность которого зависит от наличия или отсутствия фотона в моде [28]. Если же  $V \neq 0$  и  $\Delta_e = 0$ , то мода взаимодействует уже с двумя электронными переходами в КТ А с частотами  $\omega_{A,\pm}$ , смещенными относительно частоты КТ А на ве-

личину  $\pm V$ . Это приводит к квадруплетному расщеплению в спектре ФМ. В случае сильной туннельной связи ( $V \gg \Omega_A$ ) спектр представлен двумя независимыми дублетами Джейнса-Каммингса. Наконец, учет электронного перехода в КТ В делает спектральную картину еще более сложной.

Будем предполагать, что частота  $\omega_{A,-}$  перехода между основным состоянием КТ А и нижним возбужденным состоянием ДКТ, вызываемого однофотонным полем моды ФМ, удовлетворяет условиям селективности:  $|\omega_{A,-} - \omega_{B,\pm}| \gg \Omega_B$ . Это позволяет пренебречь вероятностью оптических переходов в КТ В, полагая  $\Omega_B = 0$  в уравнении (6). Следовательно, только частоты переходов в КТ А находятся в резонансе с частотой транспортной моды ФМ. Это значит, что электронная плотность ДКТ, локализованная в КТ В, не оказывает воздействия на прохождение фотонов через структуру и не изменяет ее прозрачность. В этом случае отклик и от ФМ с ДКТ, и от ФМ без ДКТ будет характеризоваться функцией  $T_{PM}(\omega_L)$ . С другой стороны, принимая во внимание то обстоятельство, что амплитуда измерительного сигнала достаточно мала, в соответствии с теорией возмущений можно считать, что вероятность возбуждения электрона в КТ А пропорциональна ее заселенности. Следовательно, отклонение кривой  $T_A(\omega_L)$  от графика  $T_{PM}(\omega_L)$  будет однозначно связано с заселенностью  $\rho_{g_A,g_A}$  состояния  $|g_A\rangle$  ДКТ (или заселенностью  $|c_0|^2$  логического состояния “ноль” кубита). На рис. 3 показаны их зависимости от частоты лазера  $\omega_L$  и энергии взаимодействия  $\Omega_A$ . Абсолют-



**Рис. 3.** Зависимости коэффициента прохождения фотонов (прозрачности) через ФМ от частоты лазера  $\omega_L$  и энергии взаимодействия  $\Omega_A$ , когда ДКТ содержит электрон в основном состоянии КТ В (верхняя панель), и когда ДКТ содержит электрон в основном состоянии КТ А (нижняя панель). Параметры даны в единицах частоты перехода в КТ А.

ная величина разности этих графиков на интервале сканирования частоты лазера,

$$S = |T_A(\omega_L) - T_{PM}(\omega_L)|, \quad (7)$$

определяет степень влияния кубита в состоянии “ноль” на прозрачность ФМ по сравнению с состоянием “единица”, то есть измерительный контраст. Когда кубит инициализируется в чистое состояние “ноль” ( $|c_0|^2 = \rho_{gA,gA} = 1$ ), контраст достигает наибольшего значения  $S = S_A$ . Для структуры, отклик которой показан на рис. 3, максимум контраста наблюдается на частоте лазера, равной частоте центральной моды ФМ, независимо от выбора  $\Omega_A$ .

Дальнейшее увеличение  $T_{PM}$  выше значений 0.2–0.3 за счет роста мощности лазерной накачки сопровождается усилением влияния многофотонных компонент, “размыванием” резонансных линий дублета и, в конечном счете, приводит к нарушению условий блокады. Чтобы количественно учесть влияние диссипации на процесс измерения, наряду с функцией  $S$  удобно ввести величину  $SNR = S_{max}/\Gamma_S$ , называемое отношением сигнала к шуму, где  $S_{max}$  равно значению пика контраста, а  $\Gamma_S$  – ширине этого пика на полувысоте. Последняя представляет собой сумму скоростей релаксационных процессов. Как было показано в работе [10], основное влияние на величины  $S$  и  $SNR$  оказывают параметры  $\Omega_L$ ,  $\Omega_A$  и  $\kappa$ . Подбирая их, мы

осуществляем поиск оптимальной комбинации структурных и полевых свойств нашей системы, для которой обе величины  $S$  и  $SNR$  высоки. Вместе с тем, как предсказывают результаты моделирования, зачастую сама возможность использования ФМ в качестве базы для измерительного устройства зависит от выбора МР для дислокации кубита и поддержания симметрии гамильтониана относительно центра структуры. В следующем разделе мы проанализируем некоторые аспекты, связанные с присутствием асимметрии, и обсудим особенности процесса измерения в данном случае.

#### 4. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОЙ АСИММЕТРИИ НА ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ФМ

Неизбежность присутствия технологических отклонений параметров квантовой системы от расчетных значений заставляет искать способы минимизировать их влияние на результат измерения. В этом плане электронная и фотонная подсистемы отличаются друг от друга подходами к спектральной инженерии, которые базируются на разных физических эффектах. Так, энергии электрона в ДКТ (и даже потенциальный профиль самой ДКТ) могут варьироваться в пределах от нескольких мэВ до нескольких десятков мэВ благодаря изменению внешнего постоянного элект-

трического поля, создаваемого металлическими затворами [27]. Частоты МР и ФМ регулируются в пределах нескольких мЭВ путем локальной модификации показателя преломления и/или изменения объема [29, 30]. Применяя данные методы, можно исправить неточности, допущенные при изготовлении структуры, и восстановить ее транспортные характеристики. Кроме того, иногда создаваемый внешними полями дисбаланс частот помогает оптимизировать процесс измерения. Например, повышение точности измерения обеспечивается путем отстройки частоты  $\omega_2$  от резонансной частоты  $\omega_1 = \omega_3$  на величину  $|\omega_{1(3)} - \omega_2| \gg J_{1,2}$ , существенно превышающую энергии фотонного туннелирования  $J_1$  и  $J_2$ . При этом транспорт фотонов через структуру происходит в нерезонансном режиме, когда заселенность МР 2 много меньше, чем заселенности крайних МР 1 и МР 3. Как известно, данный режим требует соблюдения специфических условий, необходимых для поддержания симметрии параметров структуры относительно центрального МР. Поэтому даже небольшой частотный сдвиг моды МР 3, связанный с электрон-фотонным взаимодействием, который нарушает условие баланса отстроек  $\delta_1 = \delta_3$ , может оказать заметное влияние на величину коэффициента прохождения. Измерение кубита в нерезонансном режиме предполагает следующую модификацию спектра ФМ. Предположим, что частота  $\omega_2$  моды МР 2 смещена относительно совпадающих друг с другом частот мод МР 1 и МР 3 на величину  $\delta_z = \omega_{1(3)} - \omega_2$ , принимающую произвольные значения. Отстройки собственных мод ФМ в этом случае равны

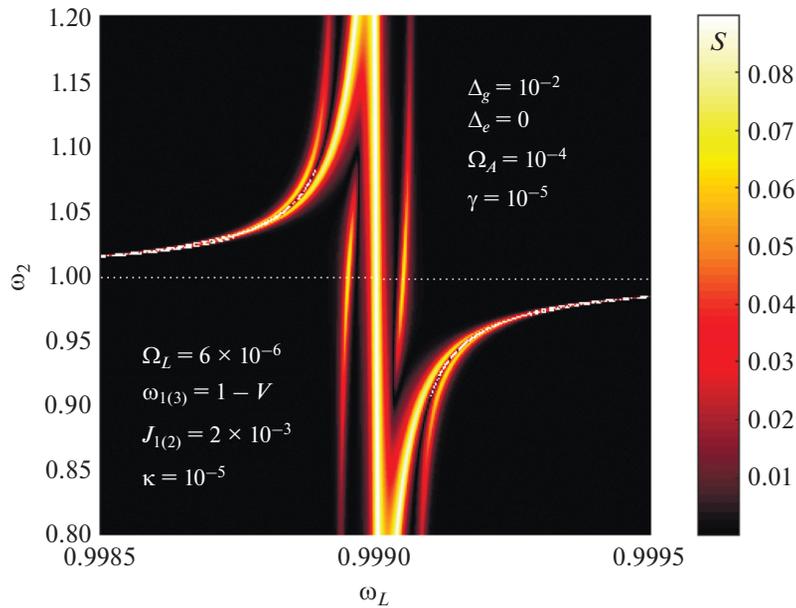
$$\delta_{PM,0} = 0, \quad \delta_{PM,\pm} = -\delta_z/2 \pm \sqrt{(\delta_z/2)^2 + 2J} \quad (8)$$

при условии, что соблюдается баланс скоростей фотонного туннелирования,  $J_1 = J_2 = J$ . Тогда с увеличением  $\delta_z$  одна из крайних мод (в зависимости от знака  $\delta_z$ ) становится обособленной и локализованной в МР 2, а оставшаяся крайняя мода и центральная мода формируют дублет с отстройкой  $\delta \approx 0$  и расщеплением  $2J^2/|\delta_z|$ . Поля этих мод представляют собой симметричную и антисимметричную суперпозиции полей мод МР 1 и МР 3.

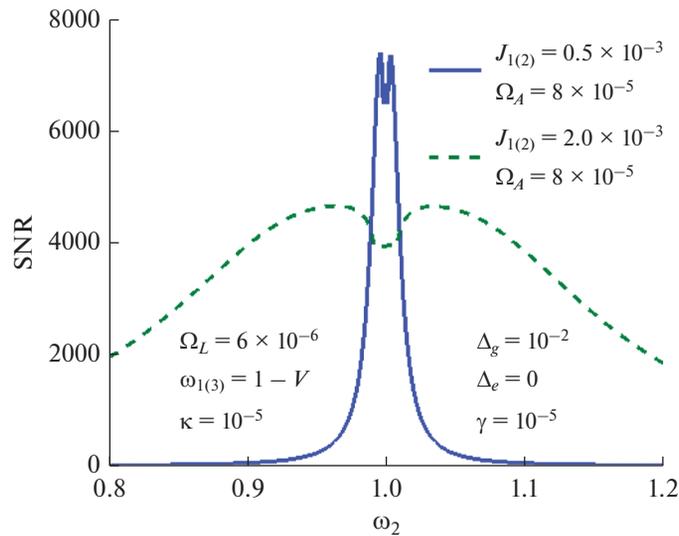
Как и в резонансном случае, взаимодействие дублета с ДКТ в МР 3 вызывает блокаду фотонного транспорта на частоте лазера  $\omega_L \approx \omega_{A,-} \approx \omega_{1(3)}$ . При этом образуется сложное антипересечение (квадруплет) размером порядка энергии взаимодействия  $\Omega_A$ , смещенное относительно семейства спектральных линий (8) для пустой ФМ. В результате измерительный контраст (рис. 4) представляет собой наложение двух сигналов – от ФМ без ДКТ (яркая зигзагообразная кривая) и от ФМ с ДКТ (четыре менее яркие узкие кривые). Равен-

ство  $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega_{A,-}$  частот мод всех трех резонаторов и частоты перехода в КТ А отвечает полностью симметричной конфигурации мод ФМ с расщеплением центральной моды. Профиль контраста  $S$  в окрестности центральной моды задается разностью функций  $T_{PM,0}$  и  $T_A$ , см. рис. 4, и имеет три пика. Увеличение  $\omega_2 > 1$  приводит к сближению мод  $\omega_{PM,0}$  и  $\omega_{PM,-}$  в левой части графика и обособлению моды  $\omega_{PM,+}$  в правой части графика. Если расщепление мод дублета  $\omega_{PM,0}$  и  $\omega_{PM,-}$  становится меньше, чем  $\Omega_A$ , то наблюдается плавное уменьшение контраста, обусловленное деструктивной интерференцией полей мод. Как уже говорилось, измерение проводится на частоте  $\omega_L = \omega_{A,-}$ , для которой отношение SNR максимально (яркая вертикальная линия в центре на рис. 4). Графики  $S$  и SNR демонстрируют высокие значения даже при значительном отклонении частоты центрального МР от конфигурации с  $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3$ . Более того, как и ожидалось, обе функции имеют локальные максимумы, связанные с повышенной чувствительностью фотонного транспорта к частотному сдвигу Раби в МР 3 при  $\delta_z \geq J$ . Мы наблюдаем увеличение SNR на 1000–1100, а затем следует его плавное уменьшение, вызываемое подавлением транспорта и, как следствие, падением амплитуды сигнала на выходе из ФМ (рис. 5). Положение и размер максимумов сильно зависят от энергии туннелирования  $J$ . Таким образом, в нерезонансном режиме выбор частоты  $\omega_2 \neq \omega_{1(3)}$  позволяет увеличить точность измерения по сравнению с резонансной конфигурацией мод.

Помимо разброса частот МР, который может контролироваться обратимым или необратимым способами, в структуре присутствуют и другие источники асимметрии. Поскольку рассматриваемый подход к измерению состояния кубита базируется на мониторинге прошедшего через ФМ излучения, то большое значение приобретают параметры, выбор которых влияет на транспорт фотонов. Как мы уже установили, отклонение частоты центрального МР от одинаковых частот крайних МР приводит к трансформации спектра с сохранением пропускной способности ФМ, и даже к некоторой оптимизации величин  $S$  и SNR. С другой стороны, аналогичное изменение частоты в одном из крайних МР влечет за собой блокировку фотонного транспорта. Это различие обусловлено сохранением симметрии частот относительно центра структуры в первом случае и ее нарушением во втором случае. Еще одним параметром, который наряду с частотой МР регулирует динамику фотонов в ФМ, является энергия фотонного туннелирования  $J$ . В модели сильной связи, предложенной в 1990 г. А. Яривом, ее величина рассчитывается как интеграл перекрытия полей мод соседних МР [31]. Следовательно, параметр  $J$  можно контролировать путем выбора



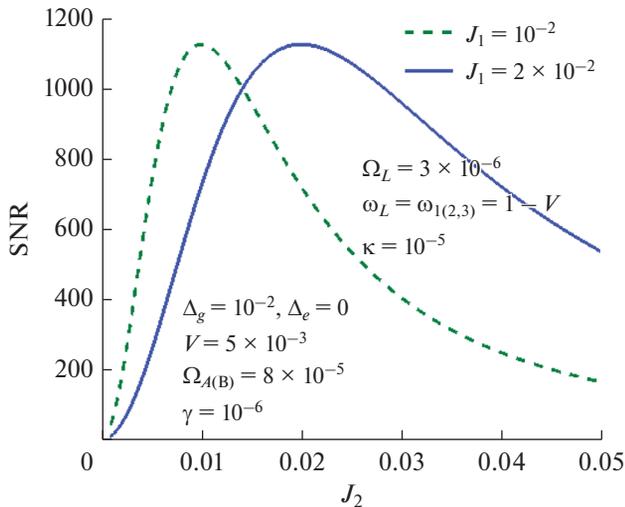
**Рис. 4.** Зависимость измерительного контраста от частоты лазера  $\omega_L$  и частоты  $\omega_2$  МР 2, когда ДКТ, расположенная в МР 3, содержит электрон в основном состоянии КТ А. Параметры даны в единицах частоты перехода в КТ А.



**Рис. 5.** Зависимости отношения SNR от частоты центрального МР 2 для ФМ с сильной и слабой связью соседних МР. Параметры даны в единицах частоты перехода в КТ А.

расстояния между МР [32–34] или инженерии показателя преломления в пространстве между МР как в процессе изготовления структуры [35], так и после [36]. Как правило, энергия  $J$  существенно превосходит по величине энергию  $V$  электронного туннелирования и энергии  $\Omega_{A(B)}$  электрон-фотонного взаимодействия. Это способствует высокой селективности частот мод ФМ. Вместе с тем, для поддержания активного обмена энергией между МР, необходимо соблюдать условие баланса скоростей  $J_1 \approx J_2$ , отражающее требова-

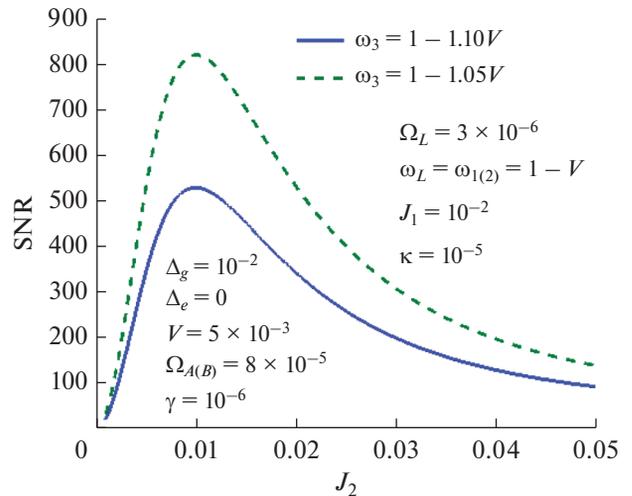
ние сохранения симметрии ФМ. На рис. 6 показаны результаты расчета зависимости отношения SNR от энергии  $J_2$  для двух значений энергии  $J_1$ . Видно, что оптимальный выбор  $J_1$  и  $J_2$ , как и следовало ожидать, соответствует их равенству. Отклонение от него приводит к плавному уменьшению амплитуды прошедшего сигнала, причем для больших значений  $J_1$  и  $J_2$  этот спад происходит медленнее. Аналогичный результат был получен ранее в работе [37] для ФМ с более интенсивной накачкой.



**Рис. 6.** Зависимости отношения SNR от энергии  $J_2$  фотонного туннелирования между МР 2 и МР 3 для двух значений  $J_1$ . Параметры даны в единицах частоты перехода в КТ А.

Анализируя схему электронных переходов в трехуровневом атоме или в ДКТ, где два крайних (основных) состояния связаны с центральным (возбужденным) состоянием за счет наложения резонансного поля, можно отметить одну интересную особенность. Как известно, полный перенос электрона (инверсия) между крайними состояниями требует строгого соблюдения условий симметрии (равенства частот и равенства энергий электрон-фотонного взаимодействия для каждого из переходов) [38]. Однако, если энергии  $\Omega_A$  и  $\Omega_B$  различаются на некоторую величину, то путем определенного выбора отстройки частот можно устранить асимметрию энергий и восстановить условия полного переноса заселенности между крайними состояниями [39]. Возможно ли подобным образом поддержать фотонный транспорт через ФМ, варьируя какой-либо из параметров гамильтониана (1) с целью скомпенсировать отклонение другого параметра от симметрии? Для ответа на этот вопрос построим график зависимости SNR от  $J_2$  при фиксированном значении  $J_1$  для двух значений частоты  $\omega_3$  моды МР 3, отстроенной от частот  $\omega_1 = \omega_2$  мод МР 1 и МР 2, см. рис. 7. Полученные результаты не подтверждают сделанного предположения. Как и для зависимостей, показанных на рис. 6, максимум отношения SNR определяется условием  $J_1 = J_2$ , а его величина — близостью частоты  $\omega_3$  к частоте  $\omega_1 = \omega_2$ .

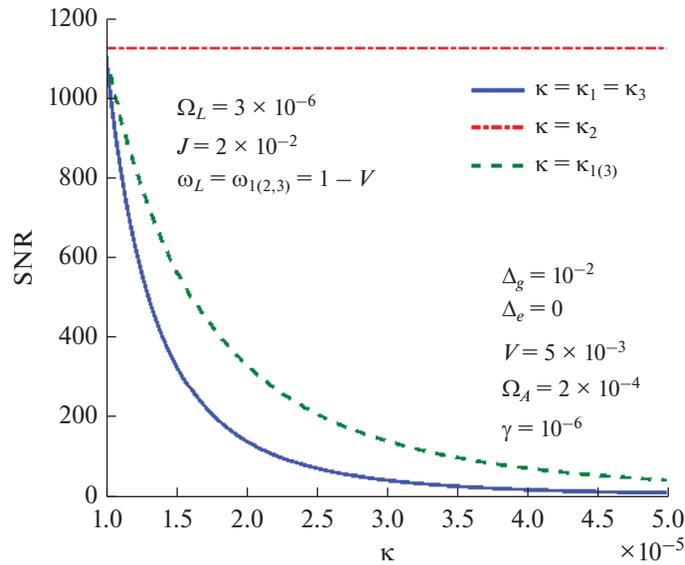
Локальное изменение диэлектрической проницаемости среды в окрестности МР вызывает “деформацию” электромагнитного поля моды. Оно влечет за собой не только сдвиг частоты данной моды и вариацию энергии взаимодействия с со-



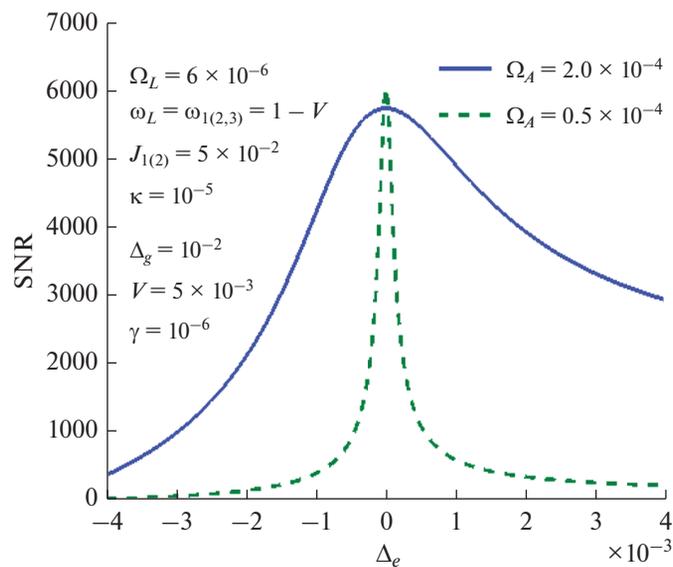
**Рис. 7.** Зависимости отношения SNR от энергии  $J_2$  фотонного туннелирования между МР 2 и МР 3 для двух значений частоты моды МР 3. Параметры даны в единицах частоты перехода в КТ А.

седними МР, но и модификацию диссипативных процессов. Последние оказывают серьезное влияние как на коэффициент прохождения фотонов, так и на отношение SNR, а значит, и на точность измерений. Добротности мод ФМ при этом меняются нетривиальным образом. Как известно, выбранная нами в качестве сенсорной центральная мода ФМ с частотой  $\omega_{PM,0}$  не имеет компоненты поля в МР 2, что обеспечивает более сильную, чем для крайних мод ФМ, связь между источником и детектором фотонов. Более того, как следует из результатов, представленных на рис. 8, отношение SNR при таком выборе не зависит от скорости диссипации моды МР 2, что опять же напрямую связано с распределением поля в данной моде. Зависимости же SNR от скоростей фотонной диссипации в МР 1 или в МР 3, а также при их одновременном изменении, являются экспоненциальными: величина отношения сигнала к шуму меняется в пределах трех порядков на интервале изменения  $\kappa_{1(3)}$  от  $10^{-5}$  до  $5 \times 10^{-5}$ . Следовательно, указанный выбор моды обеспечивает еще и устойчивость параметров процесса измерения при смещении частоты МР 2 в результате описанной ниже механической модуляции диэлектрической проницаемости. Отметим, что крайние моды ФМ этим свойством не обладают, так как имеют компоненты поля в каждом из МР.

Как мы уже говорили, для успешного измерения состояния кубита в нашем случае необходимо поддерживать частотную селективность возбуждений электрона в КТ А и в КТ В, усиливая переход в одной из КТ за счет резонанса с модой ФМ и подавляя аналогичный переход в соседней КТ. Однокубитные операции выполняются в од-



**Рис. 8.** Зависимости отношения SNR от скорости фотонного распада мод МР 1(3) и МР 2, а также от синхронно изменяющихся скоростей распада мод МР 1 и МР 3. Параметры даны в единицах частоты перехода в КТ А.



**Рис. 9.** Зависимости отношения сигнала к шуму от разности энергий возбужденных состояний КТ А и КТ В для двух значений энергии взаимодействия  $\Omega_A$ . Параметры даны в единицах частоты перехода в КТ А.

нофотонном режиме за счет надежной туннельно-оптической связи логических состояний и вспомогательного состояния ДКТ. Это требует соблюдения условия резонансного туннелирования, т.е. малости отстройки  $\Delta_e$  возбужденных уровней КТ А и КТ В по сравнению с  $V$  (см. выше). Говоря о влиянии данного параметра на измерение, надо принять во внимание зависимость амплитуды прошедшего сигнала от разности частот транспортной моды ФМ и перехода в КТ А. Варьирование  $\Delta_e$  в окрестности нуля даже при больших зна-

чениях  $V$  вызывает изменение частоты  $\omega_{A,-}$  и нарушение резонанса моды и ДКТ. В результате эффективность их взаимодействия снижается, что влечет за собой и уменьшение контраста, причем, чем меньше энергия  $\Omega_A$ , тем резче зависимость  $S$  и SNR от  $\Delta_e$  (рис. 9).

Завершая анализ влияния структурной асимметрии на точность измерения кубита, можно разделить все рассмотренные параметры системы на две группы. В первую группу входят физические величины, рост которых стабилизирует функ-

ции  $S$  и  $SNR$  и ослабляет воздействие дефектов симметрии. К ним относятся: энергия электрон-фотонного взаимодействия  $\Omega_A$ , энергия фотонного туннелирования  $J_{1(2)}$  и (в некоторых случаях) частота  $\omega_2$  центрального МР 2. Во вторую группу входят скорости диссипативных процессов (в первую очередь – скорости  $\kappa_{1(2,3)}$  излучательного распада мод всех МР) и несинхронизированные отстройки частот крайних МР 1 и МР 3. Скорость  $V$  электронного туннелирования и сдвиг  $\Delta_e$  энергий возбужденных состояний КТ, играющие важную роль при выполнении квантовых операций на зарядовом кубите, здесь можно отнести к “нейтральным” параметрам. Активная гибридизация КТ А и КТ В для успешного выполнения измерительной процедуры не требуется. Достаточно корректно учесть данные параметры при расчете резонансной частоты  $\omega_A$  – квантовой точки А. Добавим, что энергия лазерного поля с числом фотонов  $<0.1$ , вызывающего перемещение очень малой величины электронной плотности из основного состояния КТ в возбужденное, оказывается недостаточной для активной связи между основными состояниями ДКТ при любом значении параметра  $V$ . Таким образом, мы рекомендуем подбирать ФМ с сильной фотонной связью между соседними МР, сильной электрон-фотонной связью между ФМ и ДКТ, низкой скоростью диссипации, обеспечивая дополнительный интерфейс контроля спектра всей измерительной системы.

## 5. МЕХАНИЧЕСКАЯ РЕГУЛИРОВКА СПЕКТРА ОДИНОЧНОГО МИКРОДИСКА

В работе [40] была продемонстрирована возможность изменения частоты МР, представляю-

щего собой GaAs-микродиск, путем нанесения на его поверхность дополнительного полупроводникового слоя. Были найдены зависимости частоты одной из собственных мод, ее излучательной добротности и амплитуды электрического поля в пучности от толщины и показателя преломления материала слоя. Главным недостатком такого способа подстройки является то, что спектр МР меняется необратимо. Существуют различные методы обратимой корректировки частоты собственных мод МР. К ним относятся: нагрев образца с помощью лазера [41] или различных нагревательных микроэлементов [42] или осаждение на поверхность МР фотохромного материала, меняющего свой показатель преломления при облучении светом [43]. Более того, как показано в работе [44], путем простой инфльтрации воды на поверхность можно регулировать спектр дефектных мод фотонного кристалла. В данной работе мы предлагаем обратимо менять оптический спектр одиночного микродиска с помощью подвижной пластины, расположенной над его поверхностью (рис. 1).

Спектральные характеристики такой оптической структуры рассчитывались в рамках следующей модели. Рассмотрим одиночный микродисковый МР радиусом  $R$  и толщиной  $h_0$ , изготовленный из материала с показателем преломления  $n_0$ . Над ним расположена дискообразная пластина того же радиуса толщиной  $h_1$ , материал которой имеет показатель преломления  $n_1$ . Расстояние между верхней гранью МР и нижней гранью пластины равно  $d$ . Для ТМ мод граничные условия для электромагнитного поля на боковых поверхностях и торцах дисков приводят к следующей системе уравнений:

$$\tilde{n} \frac{J_{m+1}(k_0 \tilde{n} R)}{J_m(k_0 \tilde{n} R)} = \frac{H_{m+1}(k_0 R)}{H_m(k_0 R)}, \quad (9)$$

$$\frac{\cos \gamma_0 h_0 + \xi_0 \sin \gamma_0 h_0}{\cos \gamma_0 h_0 - \frac{1}{\xi_0} \sin \gamma_0 h_0} = - \frac{(\cos \gamma_1 h_1 + \xi_1 \sin \gamma_1 h_1) \operatorname{ch} \gamma d + \left( \cos \gamma_1 h_1 - \frac{1}{\xi_1} \sin \gamma_1 h_1 \right) \operatorname{sh} \gamma d}{(\cos \gamma_1 h_1 + \xi_1 \sin \gamma_1 h_1) \operatorname{sh} \gamma d + \left( \cos \gamma_1 h_1 - \frac{1}{\xi_1} \sin \gamma_1 h_1 \right) \operatorname{ch} \gamma d}, \quad (10)$$

где  $k_0$  – искомый волновой вектор фотона,  $J_m$  – функции Бесселя первого рода,  $H_m$  – функции Ганкеля первого рода,  $m$  – азимутальное число,  $\xi_{0(1)} = \gamma_{0(1)}^2 / \gamma_{0(1)}$ , а коэффициенты  $\gamma_{0(1)}$  и  $\gamma$  выражаются через эффективный показатель преломления  $\tilde{n}$

$$\begin{cases} \gamma_{0(1)} = k_0 \sqrt{n_{0(1)}^2 - \tilde{n}^2}, \\ \gamma = k_0 \sqrt{\tilde{n}^2 - 1}. \end{cases} \quad (11)$$

В случае отсутствия пластины ( $n_1 = 1$  или  $h_1 = 0$ , или  $d = \infty$ ) уравнение (10) приводится к выражениям (см., например, [45])

$$\begin{aligned} \sqrt{n_0^2 - \tilde{n}^2} \operatorname{tg} \frac{k_0 h_0 \sqrt{n_0^2 - \tilde{n}^2}}{2} &= n_0^2 \sqrt{\tilde{n}^2 - 1}, \\ \sqrt{n_0^2 - \tilde{n}^2} \operatorname{ctg} \frac{k_0 h_0 \sqrt{n_0^2 - \tilde{n}^2}}{2} &= -n_0^2 \sqrt{\tilde{n}^2 - 1}. \end{aligned} \quad (12)$$

Первое уравнение соответствует четным, а второе – нечетным относительно вертикальной оси диска ТМ-модам. При  $d = 0$  полупроводниковую пластину можно рассматривать как дополнительный слой на поверхности МР, а уравнение (10) переходит в выражение, полученное ранее в работе [40]

$$\frac{\xi_0 \sin \gamma_0 h_0 + \cos \gamma_0 h_0}{\cos \gamma_0 h_0 - \frac{1}{\xi_0} \sin \gamma_0 h_0} = -\frac{\xi_1 \sin \gamma_1 h_1 + \cos \gamma_1 h_1}{\cos \gamma_1 h_1 - \frac{1}{\xi_1} \sin \gamma_1 h_1}. \quad (13)$$

Решение системы (9), (10) позволяет найти действительную часть волнового вектора  $k_0$ , определяющую собственные частоты  $\omega_c = ck_0$  ( $c$  – скорость света в вакууме), и его мнимую часть, характеризующую излучательные потери (уход фотонов), которые, как мы будем предполагать далее, являются основным каналом диссипации электромагнитного поля системы. Выше было показано, что для получения приемлемых значений отношения сигнала к шуму SNR для ФМ, содержащей ДКТ, добротность оптической моды должна быть выше  $10^5$ . Такому условию удовлетворяют МШГ микродисков с  $|m| \gg 1$ .

Исследуем сначала влияние GaAs-пластины ( $n_1 = 3.4$ ), толщина которой  $h_1$  значительно меньше толщины МР  $h_0$ , на оптические свойства ТМ<sub>20,1</sub>-моды, где собственная частота при  $R = 27$  мкм и  $h_0 = 2$  мкм близка к разности энергий основного и возбужденного состояний электрона в зоне проводимости КТ ( $\omega_c \approx 0.1$  эВ). Если пластина находится далеко от поверхности МР ( $d \gg 1/\gamma$ ), то значение  $\omega_c$  равно собственной частоте одиночного микродиска в вакууме. При уменьшении расстояния  $d$  электромагнитное поле начинает проникать внутрь пластины, что приводит к увеличению эффективного объема оптической системы. Вследствие этого происходит как падение величины  $\omega_c$  (рис. 10а), так и существенный рост (в пределах нескольких порядков) излучательной добротности  $Q$  (рис. 10б), причем эти эффекты тем заметнее, чем больше толщина  $h_1$ . Данные результаты означают, что в присутствии пластины SNR измерительной системы также будет увеличиваться (см. п. 4).

В отличие от частоты и добротности, зависимость амплитуды электрического поля  $E_0$  в пучности моды от расстояния между МР 2 и пластиной носит немонотонный характер (рис. 11а). При небольших значениях  $d$  сначала наблюдается уменьшение величины  $E_0$ , обусловленное резким увеличением поля в зазоре между МР 2 и пласти-

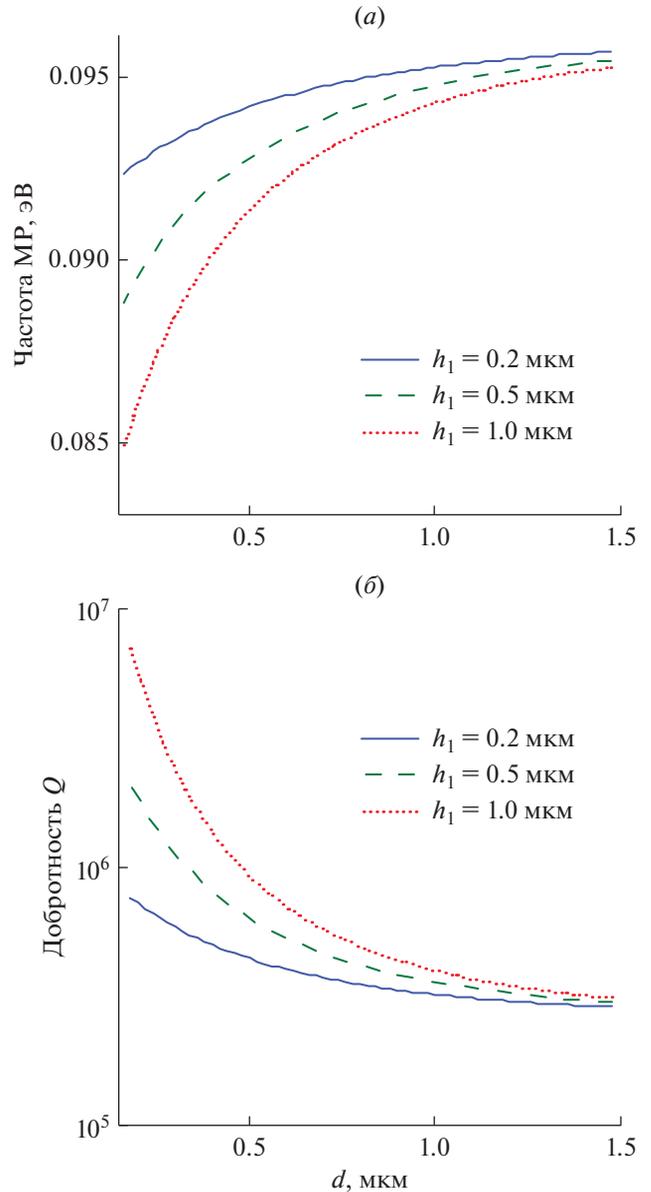
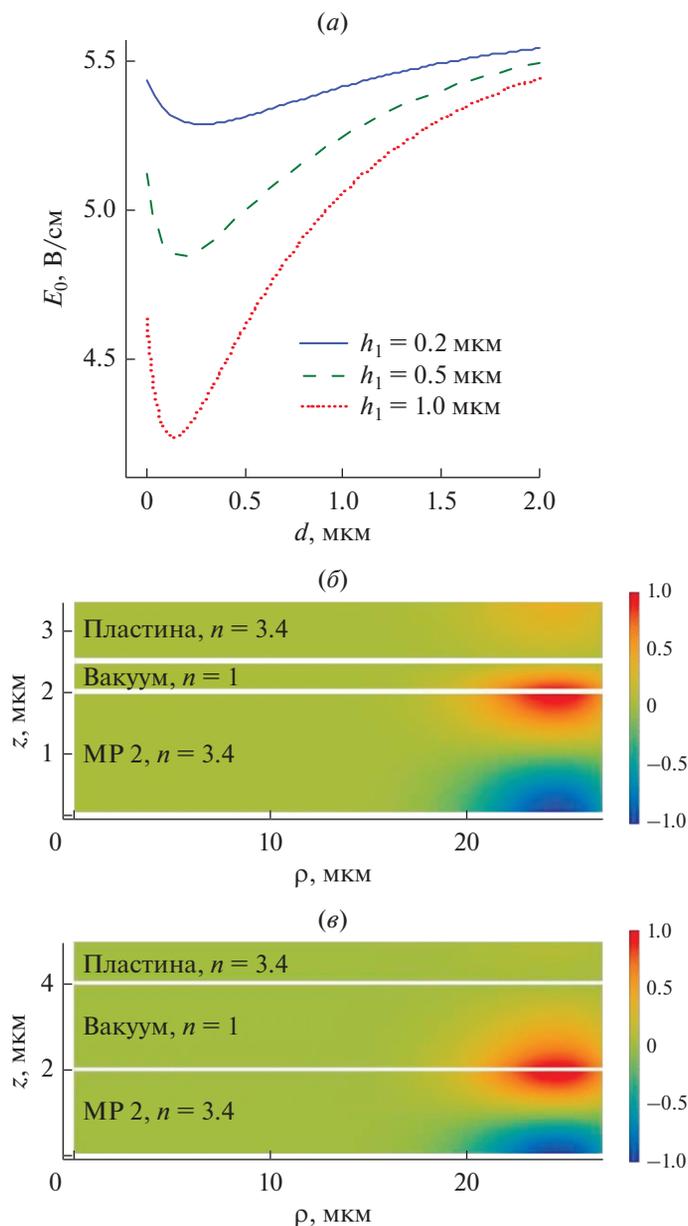


Рис. 10. Зависимость собственной частоты  $\omega_c$  (а) и добротности  $Q$  (б) ТМ<sub>20,1</sub>-моды от расстояния  $d$  между поверхностями МР 2 и пластины при различных толщинах  $h_1$  пластины.

ной (рис. 11б). Затем с ростом  $d$  происходит перераспределение поля (рис. 11в), в результате которого степень концентрации поля внутри МР 2 возрастает, что приводит к росту величины  $E_0$  и появлению минимума на зависимости  $E_0(d)$ . Поскольку размер пучности электромагнитного поля значительно превосходит характерный размер GaAs КТ ( $a = 10\text{--}30$  нм), то энергию взаимодействия КТ и МР можно оценить как  $\Omega_{A(B)} \approx eE_0 a$ . Следовательно, подстройка спектра МР путем перемещения пластины вызывает модификацию величины  $\Omega_{A(B)}$ , а это, в свою очередь, нетриви-

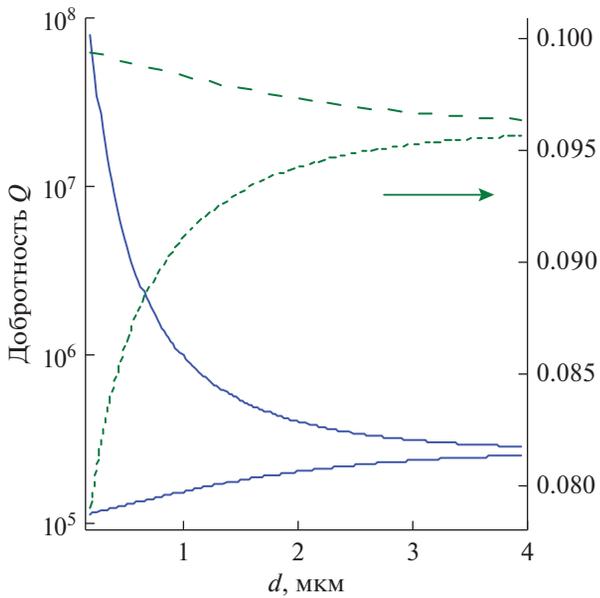


**Рис. 11.** Зависимость амплитуды электрического поля в пучности  $TM_{20,1}$ -моды от расстояния  $d$  между поверхностями МР 2 и пластины при различных  $h_1$  (а) и поперечное распределение азимутальной компоненты электрического поля (в условных единицах) для  $h_1 = 1$  мкм при (б)  $d = 0.5$  мкм и (в)  $d = 2$  мкм. Белые линии обозначают границы МР 2 и пластины.

альным образом влияет на контраст и SNR. Аналогичные расчеты, проведенные для тонкой пластины, изготовленной из алмаза, показатель преломления которого  $n_1 = 2.4$  меньше, чем для GaAs, показали, что регулировка спектра в этом случае менее эффективна.

Теперь рассмотрим ситуацию, когда толщина пластины равна толщине МР,  $h_1 = h_0 = 2$  мкм. В этом случае пластина играет роль еще одного резонатора (МР 4), вследствие чего возникает дополнительная гибридизация мод МР 2 и МР 4,

приводящая к образованию вертикальной ФМ. Одинокая мода с частотой  $\omega_2$  расщепляется на верхнюю и нижнюю моды, причем для нижней (верхней) моды электромагнитное поле в МР 2 (анти)симметрично относительно МР 4. Если для нижней моды зависимости ее частоты, излучательной добротности и амплитуды электрического поля в МР 2 от расстояния  $d$  между поверхностями МР 2 и МР 4 аналогичны описанному выше случаю МР 2 с пластиной, то поведение этих величин для верхней моды кардинально отлича-

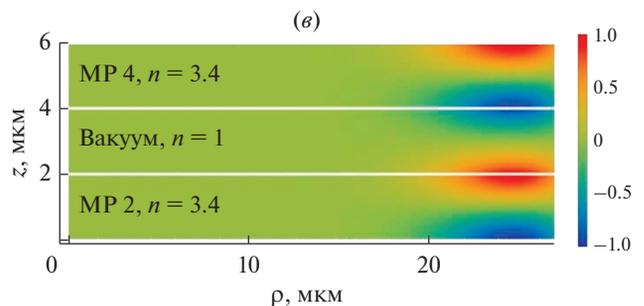
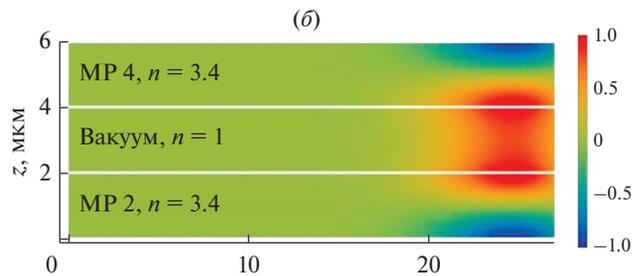
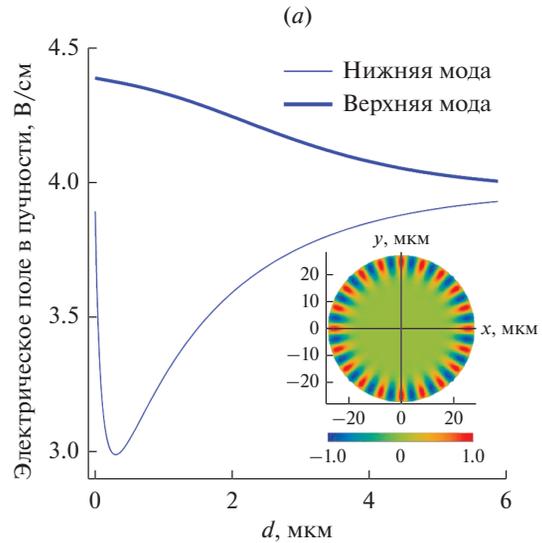


**Рис. 12.** Зависимость собственных частот и добротности  $Q$  верхней (толстые линии) и нижней (тонкие линии) мод вертикальной ФМ от расстояния  $d$  между поверхностями МР 2 и МР 4.

ется (рис. 12, 13). Здесь, наоборот, при уменьшении  $d$  ее частота растет, а добротность падает, причем скорость изменения этих величин при  $d < 1$  мкм значительно меньше, чем для нижней моды. Следовательно, в данном режиме подстройки возможно добиться плавного увеличения частоты, однако необходимо учитывать, что при этом SNR системы будет уменьшаться. Такая разница результатов для этих двух мод связана с противоположной симметрией распределения поля в них. Отметим еще одно важное отличие: для верхней моды функция  $E_0(d)$  является монотонной, и экстремума, характерного для нижней моды или при настройке спектра тонкой пластиной, не наблюдается. При уменьшении величины  $d$  будет несколько увеличиваться коэффициент  $\Omega_{A(B)}$ , а, значит, и измерительный контраст  $S$  системы.

### 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучены аспекты оптического подхода к измерению состояния зарядового кубита путем спектроскопического анализа транспортных свойств фотонной молекулы из трех микродисковых резонаторов. Зарядовый кубит на основе одно-электронной ДКТ взаимодействует с модами ФМ, причем интенсивность данного взаимодействия зависит от состояния кубита. Основное внимание уделено влиянию различных факторов, обуславливающих структурную асимметрию и отклонения параметров системы от заданных значений. Найдены зависимости измерительного контраста



**Рис. 13.** Зависимость амплитуды электрического поля в пучности МР 2 от расстояния  $d$  между поверхностями МР 2 и МР 4 (а). На вставке: распределение азимутальной компоненты электрического поля (в условных единицах) вдоль плоскости микродискового МР 2 при  $d = 2$  мкм. Поперечное распределение азимутальной компоненты электрического поля (в условных единицах) для верхней и нижней мод, соответственно (б, в). Сплошные белые линии обозначают границы МР 2 и пластины.

и отношения сигнала к шуму от частот МР, энергий фотонной связи между МР и скоростей распада мод ФМ. Выявлено существование резонансного и нерезонансного режимов фотонного транспорта. Результаты указывают на устойчивость измерительных характеристик ФМ к разбросу значений ее параметров для высокодобротных МР с большими энергиями взаимодействия их мод с ДКТ.

Предложен способ регулировки спектра ФМ с помощью подвижной полупроводниковой пластины-микродиска, расположенного над центральным МР. Показано, что приближение тонкой пластины к поверхности МР уменьшает собственную частоту одной из мод ФМ, одновременно увеличивая ее излучательную добротность, что приводит к возрастанию отношения сигнала к шуму измерительной системы. В случае, когда толщины пластины и МР близки, за счет вертикальной гибридизации мод появляется возможность использовать альтернативный режим подстройки, где при уменьшении расстояния между МР и пластиной наблюдается рост частоты. Однако при этом следует учитывать падение добротности, в результате которого будет происходить снижение отношения SNR.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме № 0066-2019-0005 “Фундаментальные исследования в области квантовых вычислений и прикладные разработки твердотельной элементной базы квантовых компьютеров 2019”.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цуканов А.В., Катеев И.Ю. Квантовые вычисления на квантовых точках в полупроводниковых микрорезонаторах. Часть I // Микроэлектроника. 2014. Т. 43. С. 323.
2. Цуканов А.В., Катеев И.Ю. Квантовые вычисления на квантовых точках в полупроводниковых микрорезонаторах. Часть II // Микроэлектроника. 2014. Т. 43. С. 403.
3. Цуканов А.В., Катеев И.Ю. Квантовые вычисления на квантовых точках в полупроводниковых микрорезонаторах. Часть III // Микроэлектроника. 2015. Т. 44. С. 79.
4. Michler P. (Ed.) Single Quantum Dots: Fundamentals, Applications and New Concepts. (Topics in Applied Physics). Springer, 2003.
5. Wallquist M., Hammerer K., Rabl P., Lukin M., Zoller P. Hybrid quantum devices and quantum engineering // Phys. Scr. 2009. V. 137. P. 014001.
6. Blais A., Huang R.-S., Wallraff A., Girvin S.M., Schoelkopf R.J. Cavity quantum electrodynamics for superconducting electrical circuits: an architecture for quantum computation // Phys. Rev. A. 2004. V. 69. P. 062320.
7. Lodahl P., Mahmoodian S., Stobbe S. Interfacing single photons and single quantum dots with photonic nanostructures // Rev. Mod. Phys. 2015. V. 87. P. 347.
8. Shuang Xu, Shen H.Z., Yi X.X. Single-photon transistor based on tunable coupling in a cavity quantum electrodynamics system // J. Opt. Soc. Am. B. 2016. V. 33. P. 1600.
9. Tsukanov A.V. Photon-assisted conditionality for double-dot charge qubits in a single-mode cavity // Phys. Rev. A. 2012. V. 85. P. 012331.
10. Tsukanov A.V., Kateev I.Yu. Spectroscopic measurement of a charge qubit on a double quantum dot using a photonic molecule // Направлена в журнал Phys. Rev. A.
11. Faraon A., Majumdar A., Englund D., Kim E., Bajcsy M., Vučković J. Integrated quantum optical networks based on quantum dots and photonic crystals // New Journ. Phys. 2011. V. 13. P. 055025.
12. Kim E.D., Majumdar A., Kim H., Petroff P., Vučković J. Differential reflection spectroscopy of a single quantum dot strongly coupled to a photonic crystal cavity // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 97. P. 053111.
13. Stumpf W.C., Asano T., Kojima T., Fujita M., Tanaka Y., Noda S. Reflectance measurement of two-dimensional photonic crystal nanocavities with embedded quantum dots // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 075119.
14. Englund D., Faraon A., Fushman I., Stoltz I., Petroff P., Vučković J. Controlling cavity reflectivity with a single quantum dot // Nature. 2007. V. 450. P. 857.
15. Piggott A.Y., Lagoudakis K.G., Sarmiento T., Bajcsy M., Shambat G., Vučković J. Photo-oxidative tuning of individual and coupled GaAs photonic crystal cavities // Opt. Expr. 2014. V. 22. P. 15017.
16. Petruzzella M., La China F., Intonti F., Caselli N., De Pas M., van Otten F.W.M., Gurioli M., Fiore A. Nanoscale mechanical actuation and near-field read-out of photonic crystal molecules // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. P. 115413.
17. Schmidt C., Chipouline A., Käsebier T., Kley E.-B., Tünnermann A., Pertsch T. Differential all-optical tuning of eigenmodes in coupled microdisks // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. P. 041115.
18. Gil-Santos E., Baker C., Lemaître A., Gomez C., Leo G., Favero I. Scalable high-precision tuning of photonic resonators by resonant cavity-enhanced photoelectrochemical etching // Nat. Commun. 2017. V. 8. P. 14267.
19. Bessette J.T., Ahn D. Vertically stacked microring waveguides for coupling between multiple photonic planes // Opt. Expr. 2013. V. 21. P. 13580.
20. Trupke M., Metz J., Beige A., Hinds E.A. Towards quantum computing with single atoms and optical cavities on atom chips // J. Mod. Opt. 2007. V. 54. P. 1639.
21. Xie Z.G., Solomon G.S. Spatial ordering of quantum dots in microdisks // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. P. 093106.
22. Ota Y., Ohta R., Kumagai N., Iwamoto S., Arakawa Y. Vacuum Rabi spectra of a single quantum emitter // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 114. P. 143603.
23. Schneider C., Heindel T., Huggenberger A., Weinmann P., Kistner C., Kamp M., Reitzenstein S., Höfling S., Forchel A. Single photon emission from a site-controlled quantum dot-micropillar cavity system // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 94. P. 111111.
24. Greuter L., Najer D., Kuhlmann A.V., Valentin S.R., Ludwig A., Wieck A.D., Starosielec S., Warburton R.J. Epitaxial lift-off for solid-state cavity quantum electrodynamics // J. Appl. Phys. 2015. V. 118. P. 075705.
25. Muñoz-Matutano G., Royo M., Climente J.I., Canet-Ferrer J., Fuster D., Alonso-González P., Fernández-Martínez I., Martínez-Pastor J., González Y., González L., Briones F., Alén B. Charge control in laterally coupled double quantum dots // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 041308.

26. Zhang Y., Shibata K., Nagai N., Ndebeka-Bandou C., Bastard G., Hirakawa K. Terahertz intersublevel transitions in single self-assembled InAs quantum dots with variable electron numbers // *Nanolett.* 2015. V. 15. P. 1166.
27. Petruzzella M., Xia T., Pagliano F., Birindelli S., Midolo L., Zobenica Z., Li L.H., Linfield E.H., Fiore A. Fully tuneable, Purcell enhanced solid-state quantum emitters // *Appl. Phys. Lett.* 2015. V. 107. P. 141109.
28. Baur S., Tiarks D., Rempe G., Dürr S. Single-photon switch based on Rydberg blockade // *Phys. Rev. Lett.* 2014. V. 112. P. 073901.
29. Цуканов А.В. Квантовые точки в фотонных молекулах и квантовая информатика. Часть I // *Микроэлектроника.* 2013. Т. 42. 403.
30. Цуканов А.В. Квантовые точки в фотонных молекулах и квантовая информатика. Часть II // *Микроэлектроника.* 2013. Т. 43. 163.
31. Yariv A., Xu Y., Lee R.K., Scherer A. Coupled-resonator optical waveguide: a proposal and analysis // *Opt. Lett.* 1999. V. 24. P. 711.
32. Majumdar A., Rundquist A., Bajcsy M., Dasika V.D., Bank S.R., Vučković J. Design and analysis of photonic crystal coupled cavity arrays for quantum simulation // *Phys. Rev. B.* 2012. V. 86. P. 195312.
33. Liu H.-C., Yariv A. "Ideal" optical delay lines based on tailored-coupling and reflecting, coupled-resonator optical waveguides // *Opt. Lett.* 2012. V. 37. 1964.
34. Flatten L.C., Trichet A.A.P., Smith J.M. Spectral engineering of coupled open-access microcavities // *Las. Photon. Rev.* 2016. V. 10. P. 257.
35. Haddadi S., Hamel P., Beaudoin G., Sagnes I., Sauvan C., Lalanne P., Levenson J.A., Yacomotti A.M. Photonic molecules: tailoring the coupling strength and sign // *Opt. Expr.* 2014. V. 22. P. 12359.
36. Caselli N., Intonti F., Bianchi C., Riboli F., Vignolini S., Balet L., Li L.H., Francardi M., Gerardo A., Fiore A., Gurioli M. Post-fabrication control of evanescent tunnelling in photonic crystal molecules // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 101. P. 211108.
37. Felicetti S., Romero G., Rossini D., Fazio R., Solano E. Photon transfer in ultrastrongly coupled three-cavity arrays // *Phys. Rev. A.* 2014. V. 89. P. 013853.
38. Tsukanov A.V. Rabi oscillations in the four-level double-dot structure under the influence of the resonant pulse // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 73. P. 085308.
39. Цуканов А.В., Опенов Л.А. Резонансные переходы электрона между полупроводниковыми квантовыми точками под действием лазерного излучения // *ФТП.* 2004. Т. 38. С. 94.
40. Цуканов А.В., Катеев И.Ю. Квантовый узел памяти на основе полупроводниковой двойной квантовой точки в оптическом резонаторе с лазерным управлением // *Квант. электроника.* 2017. Т. 47. С. 748.
41. 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.
42. Faraon A., Englund D., Fushman I., Vučković J. Local quantum dot tuning on photonic crystal chips // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 90. P. 213110.
43. Sridharan D., Waks E., Solomon G., Fourkas J.T. Reversible tuning of photonic crystal cavities using photochromic thin films // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 96. P. 153303.
44. Vignolini S., Riboli F., Wiersma D.S., Balet L., Li L.H., Francardi M., Gerardo A., Fiore A., Gurioli M., Intonti F. Nanofluidic control of coupled photonic crystal resonators // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 96. P. 141114.
45. Shainline J., Elston S., Liu Z., Fernandes G., Zia R., Xu J. Subwavelength silicon microcavities // *Opt. Expr.* 2009. V. 17. P. 23323.

УДК 537.525

## КИНЕТИКА РЕАКТИВНО-ИОННОГО ТРАВЛЕНИЯ Si, SiO<sub>2</sub> И Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> В ПЛАЗМЕ C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> + O<sub>2</sub> + Ar: ЭФФЕКТ СООТНОШЕНИЯ C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub>

© 2021 г. А. М. Ефремов<sup>а, \*</sup>, К.-Н. Kwon<sup>б</sup><sup>а</sup>ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,  
Шереметевский проспект, 7, г. Иваново, Россия<sup>б</sup>Korea University, Department of Control and Instrumentation Engineering, Sejong, 339-700 South Korea

\*E-mail: amefremov@mail.ru

Поступила в редакцию 14.05.2020 г.

После доработки 14.05.2020 г.

Принята к публикации 14.05.2020 г.

Проведено исследование кинетики реактивно-ионного травления Si, SiO<sub>2</sub> и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в смеси C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> + O<sub>2</sub> + Ar с переменными соотношением C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> в условиях индукционного ВЧ (13.56 МГц) разряда. При использовании методов диагностики и моделирования плазмы получены данные по влиянию начального состава смеси на а) параметры электронной и ионной компонент плазмы; и б) концентрации и плотности потоков нейтральных частиц. Установлено, что немонотонные (с максимумом при ~15% O<sub>2</sub>) изменения скоростей травления для всех трех материалов с ростом доли O<sub>2</sub> в смеси обеспечиваются увеличением плотности потока атомов фтора при снижении эффективной вероятности гетерогенной химической реакции с их участием. Показано, что поведение последнего параметра не отражает изменений кинетики полимеризации обрабатываемой поверхности, но может быть обусловлено гетерогенными процессами с участием атомов кислорода.

DOI: 10.31857/S0544126921020058

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время кремниевая электроника сохраняет лидирующие позиции в мировом производстве изделий электронной техники. Базовые материалы кремниевой электроники – Si, SiO<sub>2</sub> и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> – находят широкое применение в качестве подложек интегральных микросхем, функциональных слоев активных элементов, пассивирующих покрытий и неорганических масок, обладающих высокой стойкостью к химическим травителям [1–3]. Все эти применения требуют прецизионного структурирования предварительно сформированного сплошного слоя, основным инструментом которого являются процессы реактивно-ионного травления в плазме фторуглеродных газов [2–4]. Газификация атомов поверхности в таких процессах обеспечивается физическим распылением и химическим взаимодействием с атомами фтора, при этом в случае SiO<sub>2</sub> и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> гетерогенная химическая реакция протекает по ионно-стимулированному механизму [5]. Причиной этого является высокий энергетический порог реакции, требующий разрыва оксидных и нитридных связей ионной бомбардировкой. Из литературы известно, что перспективными травителями для кремния и его соединений являются фторуглеродные газы с высокой полимериза-

ционной способностью, в частности – C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> [1, 2]. Комбинирование этого газа в смесях с аргоном и/или кислородом обеспечивает гибкое регулирование кинетики травления и поверхностной полимеризации, в результате чего достигаются а) анизотропное травление кремния за счет пассивации фторуглеродным полимером боковых стенок формируемого рельефа [4, 5]; и б) высокая селективность травления SiO<sub>2</sub>/Si и SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> из-за различной толщины фторуглеродной полимерной пленки на кислородсодержащей и без кислородной поверхностях [3–5].

Очевидно, что эффективная реализация и оптимизация процессов реактивно-ионного травления с использованием плазмы C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> невозможны без понимания взаимосвязей между условиями обработки, параметрами газовой фазы и кинетикой гетерогенных процессов на обрабатываемой поверхности. В настоящее время существует ряд экспериментальных и теоретических работ [6–11], результаты которых позволили а) определить ключевые физико-химические процессы, формирующие стационарные электрофизические параметры и состав плазмы в смесях C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> с аргоном и/или кислородом; б) выявить зависимости концентраций активных частиц и кинетики поверхностной полимеризации от условий возбуждения разряда;

и в) сформировать реакционные схемы (наборы реакций и соответствующих констант скоростей) для моделирования плазмы в смесях C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> с различными газами-добавками. Кроме этого в работах [12–17] было проведено исследование кинетики реактивно-ионного травления Si, SiO<sub>2</sub> и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в плазме бинарных смесей C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> + Ar и C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> + O<sub>2</sub> переменного начального состава. Установлено, что для системы C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> + Ar кинетические характеристики гетерогенного взаимодействия (эффективная вероятность, выход травления) всех трех материалов определяются толщиной фторуглеродной полимерной пленки [12–14], при этом стационарная толщина пленки снижается в ряду Si–Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>–SiO<sub>2</sub> [18]. Было найдено также, что увеличение доли кислорода в смеси C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> + O<sub>2</sub> сопровождается а) снижением концентрации радикалов CF и CF<sub>2</sub> при одновременном увеличении концентрации CF<sub>2</sub>O; б) изменением кинетики поверхностной полимеризации, вызывающем уменьшение толщины фторуглеродной полимерной пленки на обрабатываемой поверхности; и в) немонотонными (с максимумом) изменениями скоростей травления Si и SiO<sub>2</sub> при одновременном снижении селективности процесса [15–17]. К сожалению, имеющиеся данные не обеспечивают достоверных выводов о причинах и механизмах последнего эффекта из-за неясности взаимосвязей кинетики процессов на обрабатываемой поверхности с электрофизическими параметрами и составом плазмы. Очевидно, что такая ситуация затрудняет соотношение макроскопических (наблюдаемых) эффектов травления с вызывающими их причинами и не обеспечивает эффективного целенаправленного воздействия на результат процесса варьированием условий обработки. Отметим также, что проведение аналогий с хорошо изученными системами CF<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> [19–21] и CF<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> + Ar [11, 22, 23] не представляется целесообразным из-за существенных различий в кинетике нейтральных частиц. В частности, в нашей работе [11] было показано, что варьирование соотношения O<sub>2</sub>/Ar в смесях CF<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> + Ar и C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> + O<sub>2</sub> + Ar оказывает качественно различный эффект на баланс скоростей процессов образования и гибели атомов фтора, что отражается на противоположных зависимостях их концентрации от содержания кислорода в смеси. Таким образом, существует необходимость дополнительных исследований системы C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> + O<sub>2</sub> + Ar, направленных на выявление механизмов влияния начального состава смеси на параметры газовой фазы и кинетику гетерогенных процессов. Еще одним проблемным моментом является отсутствие возможности прямого (в одинаковых условиях, в одном плазмохимическом реакторе) сравнения кинетики реактивно-ионного травления Si, SiO<sub>2</sub> и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в смесях C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> с кислородом. Такая ситуация затрудняет понима-

ние особенностей механизмов травления для каждого из материалов и, как следствие, не способствует выявлению оптимальных режимов обработки комбинированных структур.

Цель данной работы – исследование кинетики и механизмов реактивно-ионного травления основных материалов кремниевой электроники – Si, SiO<sub>2</sub> и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> – в плазме смеси C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> + O<sub>2</sub> + Ar с переменным соотношением компонентов C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub>. Основное внимание было направлено на 1) анализ макроскопической кинетики травления, определяемой его режимом и лимитирующей стадией; 2) изучение влияния начального состава смеси на электрофизические параметры плазмы и концентрации активных частиц; и 3) установление взаимосвязей между характеристиками газовой фазы и кинетическими характеристиками гетерогенного взаимодействия.

## 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Оборудование и методика эксперимента

Эксперименты проводились в плазмохимическом реакторе планарного типа, конструкция которого подробно описана в наших работах [10, 11, 13, 14]. Плазма возбуждалась на частоте 13.56 МГц с помощью спирального индуктора, расположенного в верхней части разрядной камеры. В качестве неизменных параметров эксперимента выступали давление плазмообразующего газа ( $p = 10$  мтор), его расход ( $q = 40$  см<sup>3</sup>/мин при станд. усл.), вкладываемая мощность ( $W = 700$  Вт) и мощность смещения на нижнем электроде ( $W_{dc} = 200$  Вт), источником которой являлся независимый ВЧ (12.56 МГц) генератор. Величина напряжения смещения  $-U_{dc}$ , определяющая энергию ионов  $\epsilon_i$  на выходе из двойного электрического слоя на границе “плазма-поверхность”, измерялась высоковольтным зондом AMN-CTR (Youngsin Eng., Korea). В качестве варьируемого параметра выступал начальный состав смеси C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> + O<sub>2</sub> + Ar, задаваемый соотношением парциальных расходов первых двух компонентов при постоянном значении  $q_{Ar} = 20$  см<sup>3</sup>/мин. Таким образом, содержание Ar в смеси всегда составляло 50%, при этом варьирование  $q_{O_2}$  в диапазоне 0–15 см<sup>3</sup>/мин обеспечивало увеличение доли O<sub>2</sub> ( $y_{O_2} = q_{O_2}/q$ ) до 38% за счет пропорционального снижения  $u_{C_4F_8}$ .

Для диагностики плазмы применялся двойной зонд Лангмюра (DLP2000, Plasmart Inc., Korea) со встроенной системой импульсной очистки зондов ионной бомбардировкой. В дополнение к этому, перед каждым измерением проводилось кондиционирование разрядной камеры плазмой 50% Ar + 50% O<sub>2</sub> в течение ~2 мин. Эффективность использованных приемов подтверждается

удовлетворительной воспроизводимостью зондовых вольтамперных характеристик (ВАХ), последовательно измеряемых в независимых экспериментах в течение  $\sim 5$  мин с момента зажигания разряда. Обработка зондовых ВАХ с использованием известных положений теории двойного зонда [5, 24] обеспечивала данные по температуре электронов ( $T_e$ ) и плотности ионного тока ( $J_+$ ).

Подвергаемые травлению образцы представляли собой фрагменты пластин Si(100), в том числе – покрытые слоями SiO<sub>2</sub> и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> толщиной  $\sim 500$  нм. Средний размер образца составлял  $\sim 4$  см<sup>2</sup>. Температура образцов в процессе обработки поддерживалась на постоянном уровне с помощью системы водяного охлаждения, встроенной в нижний электрод. Высота ступеньки травления  $\Delta h$  на границе маскированной и немаскированной областей обрабатываемой поверхности измерялась профилометром Alpha-step D-500 (KLA-Tencor, USA). В качестве маскирующего покрытия использовался позитивный фоторезист AZ1512 толщиной  $\sim 1.5$  мкм. В предварительных экспериментах было найдено, что при временах обработки  $\tau \leq 5$  мин характер зависимостей  $\Delta h = f(\tau)$  для любой комбинации входных параметров близок линейному. Данный факт свидетельствует о стационарном процессе, протекающем с постоянной скоростью  $R = \Delta h/\tau$ . Было установлено также, что увеличение числа одновременно загружаемых образцов для каждого из исследованных материалов не сопровождается заметными изменениями как скорости травления, так и электрофизических параметров плазмы, извлекаемых из зондовых ВАХ. Это позволяет во всех случаях говорить о кинетическом режиме травления, отличающемся пренебрежимо малым влиянием продуктов гетерогенного взаимодействия на параметры газовой фазы.

## 2.2. Анализ состава плазмы и кинетики гетерогенных процессов

Для получения данных по составу плазмы в системе C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> + O<sub>2</sub> + Ag использовалась 0-мерная кинетическая модель с маквэлловской аппроксимацией функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) [10, 11]. Алгоритм моделирования базировался на совместном решении уравнений химической кинетики для нейтральных и заряженных частиц в квазистационарном приближении. Принципы создания таких моделей и вопросы их применимости для описания плазмы низкого ( $p < 50$  мторр) давления в газах-компонентах исследуемой смеси подробно рассмотрены в предшествующих работах [6–9]. Кинетическая схема (набор реакций и соответствующих констант скоростей) была заимствована из нашей работы [11] и дополнена реакциями с участием метастабильных молекул O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ) и O<sub>2</sub>(b<sup>1</sup>Σ) [25].

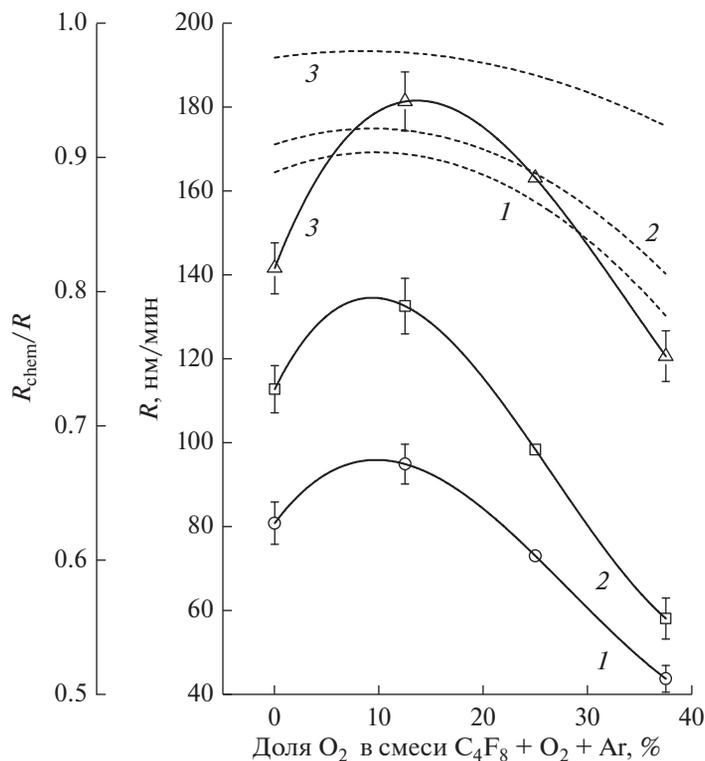
Входными параметрами служили экспериментальные данные по  $T_e$  и  $J_+$ . В качестве выходных параметров выступали средние по объему плазмы концентрации нейтральных и заряженных частиц, а также плотности их потоков на поверхность обрабатываемого материала.

Анализ кинетики гетерогенного взаимодействия базировался на известных фактах по механизмам реактивно-ионных процессов для Si, SiO<sub>2</sub> и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в плазме фторуглеродных газов и смесей на их основе [5, 18, 26–28]. С учетом обобщений этих данных, проведенных ранее в наших работах [6, 11, 13, 14], основные предпосылки для такого анализа могут быть сформулированы в виде следующих положений:

– Наблюдаемая скорость реактивно-ионного процесса может быть представлена как  $R = R_{\text{phys}} + R_{\text{chem}}$ . Слагаемое  $R_{\text{phys}}$  представляет скорость распыления химически не модифицированных атомов поверхности ионной бомбардировкой, численно равную  $Y_S \Gamma_+$ , где  $Y_S$  – выход распыления (атом/ион), а  $\Gamma_+ \approx J_+/e$  – плотность потока ионов. Слагаемое  $R_{\text{chem}}$  – это скорость ионно-стимулированной химической реакции, скорость которой определяется как  $\gamma_R \Gamma_F$ , где  $\gamma_R$  – эффективная вероятность взаимодействия, и  $\Gamma_F$  – плотность потока атомов фтора. В условиях постоянства температуры обрабатываемой поверхности  $\gamma_R$  зависит условий обработки через а) баланс процессов образования, заполнения и очистки центров адсорбции для атомов фтора, определяющих долю свободных центров; и б) баланс процессов высаживания и деструкции фторуглеродной полимерной пленки, определяющих ее толщину  $h_{\text{pol}}$ .

– Скорость любого канала физического взаимодействия плазмы с поверхностью (распыление атомов поверхности, ионно-стимулированная десорбция продуктов гетерогенных химических реакций, деструкция фторуглеродной полимерной пленки) отслеживается параметром  $\sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+$ , где  $M_i$  – эффективная молярная масса ионов,  $\epsilon_i = e| -U_f - U_{dc} |$ , и  $U_f$  – плавающий потенциал.

– Скорость высаживания фторуглеродной полимерной пленки на обрабатываемой поверхности отслеживается параметром  $\Gamma_{\text{pol}}/\Gamma_F$ , где  $\Gamma_{\text{pol}}$  – суммарная плотность потока полимер образующих радикалов CF<sub>x</sub> ( $x = 1, 2$ ). Соответственно, относительное изменение  $h_{\text{pol}}$  за счет влияния условий обработки (в том числе – начального состава плазмообразующей смеси) на эффективности физического и химического механизмов деструкции полимерной пленки характеризуется параметрами  $\Gamma_{\text{pol}}/\sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+ \Gamma_F$  и  $\Gamma_{\text{pol}}/\Gamma_O \Gamma_F$ , где  $\Gamma_O$  – плотность потока атомов кислорода.



**Рис. 1.** Скорость травления (сплошные линии) и доля химической составляющей в общей скорости процесса (пунктир) для Si (1), SiO<sub>2</sub> (2) и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (3) в зависимости от содержания кислорода в смеси C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> + O<sub>2</sub> + 50% Ar.

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

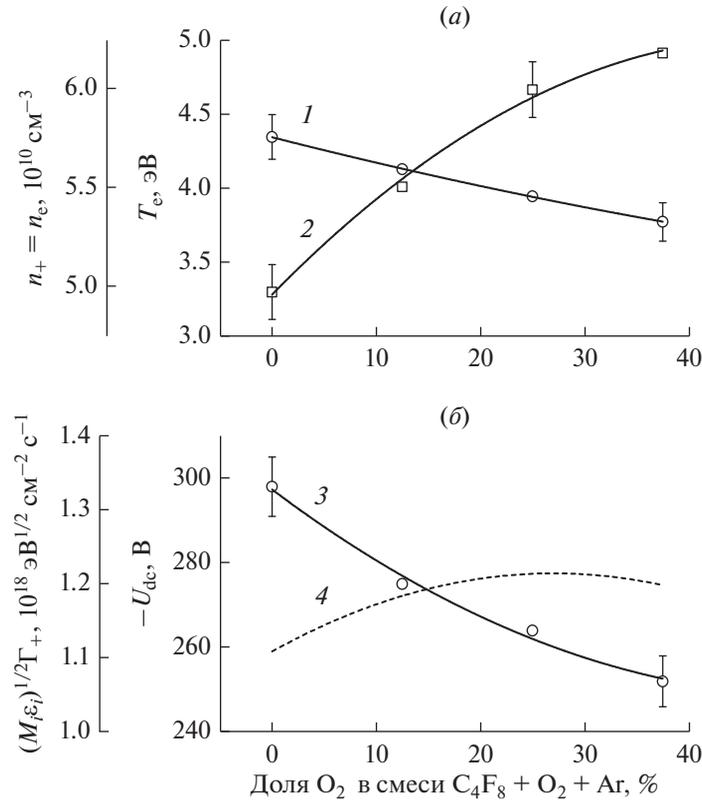
На рис. 1 представлены экспериментальные данные по влиянию начального состава смеси на скорости травления Si, SiO<sub>2</sub> и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Можно видеть, что все три материала характеризуются однотипными немонотонными зависимостями  $R = f(y_{O_2})$ , при этом абсолютные значения скоростей травления при любом фиксированном составе смеси возрастают в ряду Si–SiO<sub>2</sub>–Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Последний факт хорошо согласуется с литературными данными [14, 29]. Отметим также, что дальнейшее увеличение  $y_{O_2}$  сопровождается монотонным снижением скоростей травления, которые достигают минимальных значений (~9 нм/мин для Si, ~10 нм/мин для SiO<sub>2</sub> и ~3.5 нм/мин для Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) при полном замещении фторуглеродного компонента кислородом. Полученные результаты позволяют формулировать несколько предположений об особенностях кинетики травления Si, SiO<sub>2</sub> и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в исследованном диапазоне условий:

– Ненулевые скорости травления в плазме 50% O<sub>2</sub> + 50% Ar не могут быть обусловлены химическим механизмом и представляют собой  $R_{phys}$ . Корректировка этих величин с учетом изменения параметра  $\sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+$  (рис. 2) и последующий расчет  $R_{chem} = R - R_{phys}$  позволяет заключить, что в ис-

следованном диапазоне  $y_{O_2}$  выполняется условие  $R_{chem}/R > 0.8$  (рис. 1). Таким образом, доминирующим механизмом травления во всех случаях является ионно-стимулированная химическая реакция.

– Качественно подобные зависимости с  $R = f(y_{O_2})$  указывают на то, что для всех трех материалов реализуется одинаковый режим ионно-стимулированной химической реакции, определяемый типом основных активных частиц и лимитирующей стадией процесса. Принимая во внимание существенные различия в механизмах травления Si и SiO<sub>2</sub> атомами фтора [5, 27, 28], можно полагать, что в условиях наших экспериментов деструкция Si–O связей ионной бомбардировкой не является лимитирующей стадией травления SiO<sub>2</sub>. Это указывает на протекание ионно-стимулированной химической реакции в режиме лимитирования потоком нейтральных частиц, когда макроскопическая (наблюдаемая) кинетика процесса определяется скоростью гетерогенного взаимодействия  $Si + xF \rightarrow SiF_x$ .

– Немонотонная зависимость скорости химической реакции  $Si + xF \rightarrow SiF_x$  от содержания кислорода в смеси может быть обусловлена двумя факторами, а именно: а) аналогичной зависимостью  $\Gamma_F = f(y_{O_2})$ , как это неоднократно отмеча-



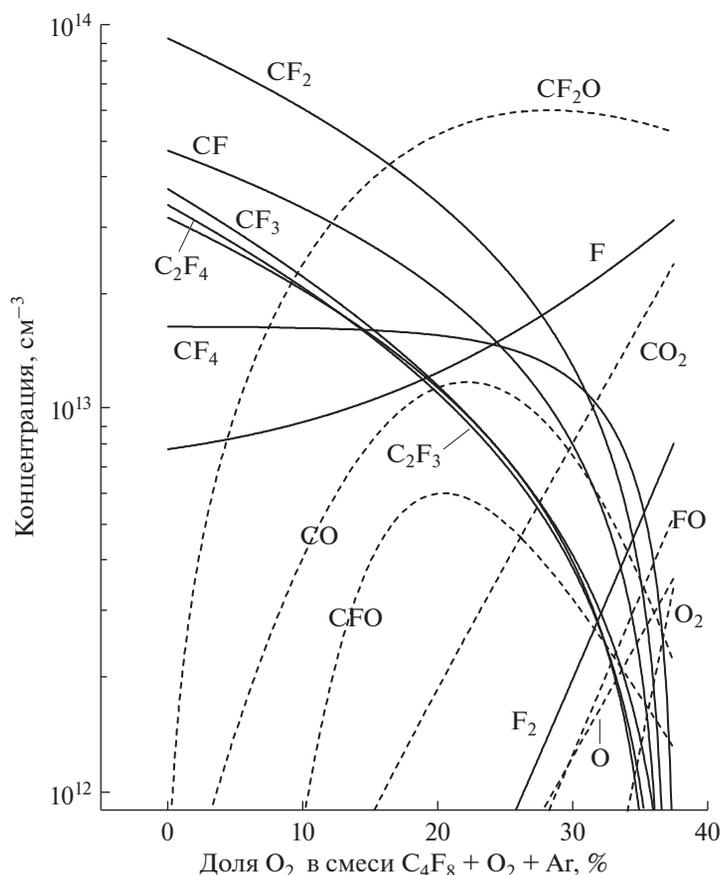
**Рис. 2.** Электрофизические параметры плазмы в зависимости от содержания кислорода в смеси C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> + O<sub>2</sub> + 50% Ar: 1 – температура электронов; 2 – концентрации заряженных частиц; 3 – отрицательное смещение на нижнем электроде; 4 – параметр  $\sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+$ , характеризующий эффективность ионной бомбардировки.

лось ранее для систем CF<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> [19] и CF<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> + Ag [23]; и б) монотонными, но противоположными тенденциями изменения плотности потока атомов фтора и эффективной вероятности гетерогенного взаимодействия. Очевидно, что выяснение этих вопросов требует анализа влияния начального состава смеси на электрофизические параметры и состав плазмы.

При диагностике плазмы было найдено, что увеличение  $y_{O_2}$  сопровождается снижением температуры электронов ( $T_e = 4.3\text{--}3.8$  эВ при 0–38% O<sub>2</sub>), но увеличением концентрации заряженных частиц ( $n_+ \approx n_e = 5.0 \times 10^{10}\text{--}6.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  при 0–38% O<sub>2</sub>) (рис. 2а). Причиной снижения  $T_e$  является более широкий диапазон потерь энергии электронов при столкновениях с молекулами O<sub>2</sub> за счет процессов низкого порога возбуждения R1: O<sub>2</sub> + e → O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ) + e ( $\epsilon_{th} \sim 1.0$  эВ) и R2: O<sub>2</sub> + e → O<sub>2</sub>(b<sup>1</sup>Σ) + e ( $\epsilon_{th} \sim 1.6$  эВ). Поэтому результатом замещения C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> на O<sub>2</sub> является деформация ФРЭЭ, приводящая к уменьшению доли “быстрых” электронов. Рост концентраций заряженных частиц определяется изменением частот гетерогенной гибели (снижением коэффициента диффузии элект-

тронов и скорости ионов на внешней границе двойного электрического слоя у стенок реактора из-за соответствующего изменения  $T_e$ ) на фоне малых изменений суммарной скорости ионизации. Постоянство последней обеспечивается близкими значениями констант скоростей ионизации для доминирующих нейтральных частиц и заметным вкладом процессов R3: O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ) + e → O<sub>2</sub><sup>+</sup> + 2e, R4: O<sub>2</sub>(b<sup>1</sup>Σ) + e → O<sub>2</sub><sup>+</sup> + 2e и R5: O(<sup>1</sup>D) + e → O<sup>+</sup> + 2e в области  $y_{O_2} > 25\%$ . Изменение плотности потока ионов ( $\Gamma_+ = 8.5 \times 10^{15}\text{--}1.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ c}^{-1}$  при 0–38% O<sub>2</sub>) с ростом доли кислорода в смеси следует поведению  $n_+$ , но сопровождается снижением  $-U_{dc}$  (298–252 В при 0–38% O<sub>2</sub>, см. рис. 2б) и энергии ионной бомбардировки. В результате, параметр  $\sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+$ , отражающий эффективность ионно-стимулированных стадий процесса травления, сохраняет практически постоянное значение  $\sim 1.2 \times 10^{17} \text{ эВ}^{1/2} \text{ cm}^{-2} \text{ c}^{-1}$  (рис. 2б).

Анализ кинетики нейтральных частиц показал, что для исследованного диапазона условий характерны все основные особенности, отмеченные по результатам предшествующих исследований [6, 10, 11]. В частности, было найдено, что:



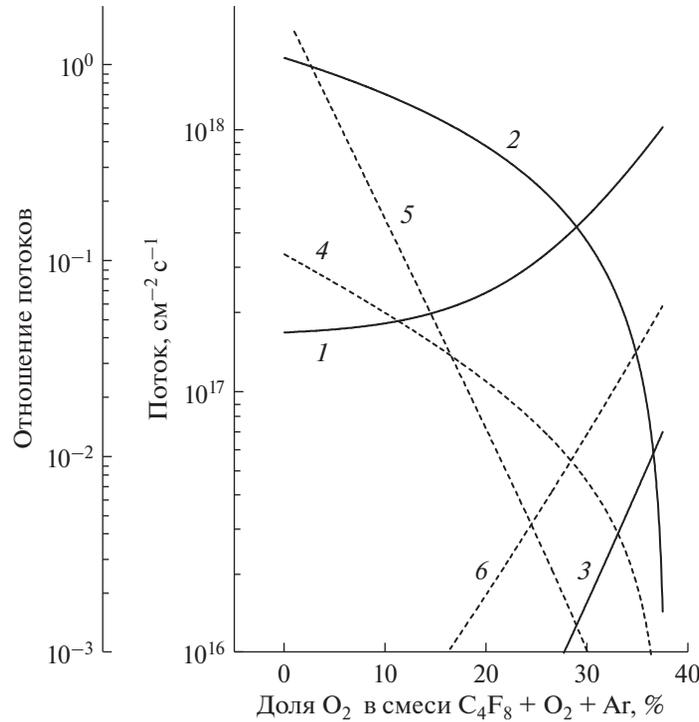
**Рис. 3.** Стационарные концентрации нейтральных частиц в зависимости от содержания кислорода в смеси C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> + O<sub>2</sub> + 50% Ar.

1) Доминирующими компонентами газовой фазы в отсутствие кислорода являются радикалы C<sub>2</sub>F<sub>x</sub> (x = 3, 4) и CF<sub>x</sub> (x = 1, 2, 3), при этом концентрация атомов фтора ниже на порядок величины (рис. 3). Продуктами прямой диссоциации исходных молекул являются C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> и CF<sub>2</sub>, образующиеся по механизмам R6: C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> + e → 2C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> + e (k<sub>6</sub> ~ 5.0 × 10<sup>-9</sup> см<sup>3</sup>/с при T<sub>e</sub> = 3 эВ) и R7: C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> + e → C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> + CF<sub>2</sub> + e (k<sub>7</sub> ~ 5.5 × 10<sup>-10</sup> см<sup>3</sup>/с при T<sub>e</sub> = 3 эВ). Выполнение соотношения n<sub>CF<sub>2</sub></sub> > n<sub>C<sub>2</sub>F<sub>4</sub></sub> в условиях k<sub>6</sub> < k<sub>7</sub> обеспечивается за счет R8: C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> + e → 2CF<sub>2</sub> + e и R9: C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> + F → CF<sub>2</sub> + CF<sub>3</sub>.

2) Основным источником атомов фтора является группа процессов R10: CF<sub>x</sub> + e → CF<sub>x-1</sub> + F + e (x = 1–3), при этом вклад R11: F<sub>2</sub> + e → 2F + e в общую скорость образования атомов не превышает 1% из-за n<sub>CF<sub>x</sub></sub> ≫ n<sub>F<sub>2</sub></sub>. Основным каналом гибели атомов фтора является R9, скорость которой превышает суммарный эффект гетерогенных процессов вида R12: CF<sub>x</sub> + F → CF<sub>x+1</sub>. Последняя особенность и обеспечивает выполнение условия n<sub>CF<sub>x</sub></sub> > n<sub>F</sub> (рис. 3).

3) Добавление кислорода приводит к появлению новых газофазных механизмов разрушения радикалов CF<sub>x</sub> и образования атомов фтора. Наиболее эффективными реакционными схемами здесь являются R13: CF<sub>x</sub> + O/O(<sup>1</sup>D) → CF<sub>x-1</sub>O + F, R14: CFO + O/O(<sup>1</sup>D) → CO<sub>2</sub> + F, R15: FO + O/O(<sup>1</sup>D) → O<sub>2</sub> + F и R16: CF<sub>x</sub>O + e → CF<sub>x-1</sub>O + F + e. В то же время, максимальный вклад R13–R16 в общую скорость генерации атомов F лимитируется а) скоростями образования O и O(<sup>1</sup>D) по R17: O<sub>2</sub> + e → 2O + e, R18: O<sub>2</sub> + e → O + O(<sup>1</sup>D) + e и R19: O + e → O(<sup>1</sup>D) + e, в том числе – из-за гибели молекул O<sub>2</sub> в реакциях R20: CF + O<sub>2</sub> → CFO + O и R21: C + O<sub>2</sub> → CO + O; и б) потерями атомарного кислорода в объемных и гетерогенных процессах вида R22: CF<sub>x</sub> + O → CF<sub>x</sub>O.

Из рис. 3 можно видеть, что увеличение доли кислорода в смеси при y<sub>Ar</sub> = const сопровождается резким снижением концентраций радикалов CF<sub>x</sub> (в ~450 раз для CF<sub>3</sub>, в ~1200 раз для CF<sub>2</sub> в ~520 раз для CF при 0–38% O<sub>2</sub>), которое обеспечивается эффектом разбавления (снижением содержания фторуглеродного компонента в плазмообразую-

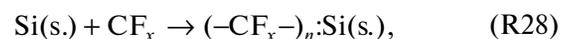
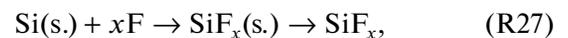


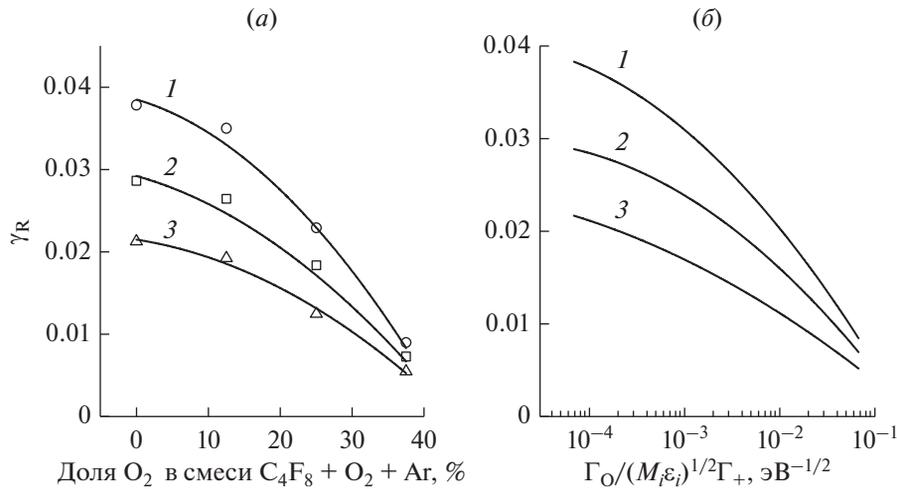
**Рис. 4.** Потоки (1–3) и отношения потоков (4–6) активных частиц в зависимости от содержания кислорода в смеси  $C_4F_8 + O_2 + 50\% Ar$ : 1 – атомы фтора; 2 – полимер образующие радикалы ( $CF + CF_2$ ); 3 – атомы кислорода; 4 –  $\Gamma_{pol}/\sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+ \Gamma_F (\times 10^{-16})$ ; 5 –  $\Gamma_{pol}/\Gamma_O \Gamma_F (\times 10^{-13})$ ; 6 –  $\Gamma_O/\sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+$ .

шем газе), но обусловлено действием R13. Эффективность последнего канала является результатом с быстрого нарастания концентраций O и  $O(^1D)$  из-за снижения скоростей гибели молекул  $O_2$  в R20 и R21. Образующиеся в R10 и R13 атомы фтора в присутствии кислорода активно трансформируются в  $CFO$  и  $CF_2O$  по R22, однако молекулы  $CFO$  быстро разрушаются при взаимодействии с атомами кислорода по механизму R14. В результате уже при 20%  $O_2$  основным компонентом газовой фазы становится  $CF_2O$ , при этом вклад R16 в общую скорость образования атомов фтора становится сравнимым с R10. В то же время, переход к смесям с более высоким содержанием  $O_2$  увеличивает скорость связывания атомарного кислорода в  $CO$  и  $CO_2$  по механизмам R14, R21 и R23:  $C + O \rightarrow CO$ . Так как константы скоростей R24:  $CO + e \rightarrow C + O + e$  и R25:  $CO_2 + e \rightarrow CO + O + e$  существенно (в пределах порядка величины) ниже по сравнению с R17 и R18, рост концентраций  $CO$  и  $CO_2$  с ростом  $y_{O_2}$  приводит к дефициту атомов кислорода в процессах R13–R15 и R22. В результате, суммарный эффект R13–R16 лишь компенсирует снижение скорости R10, обеспечивая  $R_{i0} + \sum_{i=13}^{16} R_i \approx const$  в исследованном диапазоне состава смеси. Параллельно с

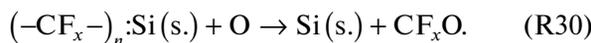
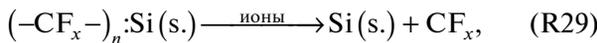
этим, резкое уменьшение концентрации  $C_2F_4$  (более чем на три порядка величины из-за R26:  $C_2F_4 + O/O(^1D) \rightarrow CF_2O + CF_2$ ) подавляет эффективность доминирующего канала гибели атомов фтора, что приводит к уменьшению эффективной частоты гибели  $k_{12} + k_9 n_{C_2F_4}$  ( $1500-60 c^{-1}$ , или в  $\sim 25$  раз при 0–38%  $O_2$ ). В результате, концентрация атомов фтора (рис. 3) и плотность их потока на обрабатываемую поверхность (рис. 4) монотонно возрастают в диапазоне 0–38%  $O_2$ .

Очевидно, что отсутствие корреляции между изменениями  $R_{chem}$  и  $\Gamma_F$  для каждого их исследованных материалов позволяет однозначно отнести немонотонное поведение скорости травления к изменению эффективной вероятности взаимодействия  $\gamma_R = R_{chem}/\Gamma_F$  (рис. 5a). По нашему мнению, такая зависимость  $\gamma_R = f(y_{O_2})$  не может быть объяснена в рамках ионно-стимулированной химической реакции, включающей только стадии травления кремния атомами фтора (R27), высаживания фторуглеродной полимерной пленки (R28) и ее разрушения под действием физического (R29) и химического (R30) факторов:





**Рис. 5.** Эффективная вероятность взаимодействия атомов фтора для Si (1), SiO<sub>2</sub> (2) и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (3) в зависимости от содержания кислорода в смеси C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> + O<sub>2</sub> + 50% Ar (а) и параметра  $\Gamma_O / \sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+$  (б).



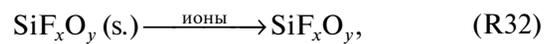
Действительно, данные рис. 4 однозначно свидетельствуют о том, что увеличение доли кислорода в смеси подавляет образование полимерной пленки по R28 (из-за снижения плотности потока полимеробразующих радикалов и отношения  $\Gamma_{pol} / \Gamma_F$ ), но сопровождается ростом скоростей R29 и R30, как это следует из изменений отслеживающих параметров  $\Gamma_{pol} / \sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+ \Gamma_F$  и  $\Gamma_{pol} / \Gamma_O \Gamma_F$ . Это должно способствовать снижению  $h_{pol}$ , облегчению доступа атомов фтора к обрабатываемой поверхности (фактически, к поверхностным атомам кремния Si(s.), которые выступают в качестве центров адсорбции) и, как следствие, росту  $\gamma_R$ . Отметим, что корреляции вида “чем меньше толщина пленки, тем выше вероятность взаимодействия и выход травления” неоднократно отмечались в литературе при экспериментальном исследовании процессов травления Si, SiO<sub>2</sub> и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> во фторуглеродной плазме [18, 26, 27]. Поэтому можно предположить, что в исследованном диапазоне условий существуют дополнительные каналы гетерогенного взаимодействия, приводящие к снижению  $\gamma_R$ , но не связанные ни с полимеризационными процессами, ни с ионной бомбардировкой. По нашему мнению, в качестве таких каналов могут выступать:

1) Изменение состава продуктов травления, приводящее к снижению их эффективной летучести. Известно, в частности, что окси-хлориды и окси-бромиды кремния отличаются значительно меньшей летучестью по сравнению со своими бескислородными аналогами [30, 31]. Таким об-

разом, если подобное правило действует и для фторидов кремния, гетерогенный процесс вида

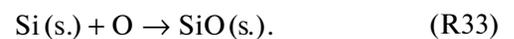


неизбежно приводит к появлению стадии ионно-стимулированной десорбции продуктов реакции

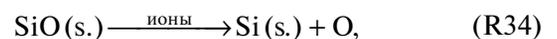


снижению суммарной скорости очистки поверхности и уменьшению доли свободных центров адсорбции для атомов фтора.

2) Конкурентная адсорбция атомов кислорода, приводящая к уменьшению доли свободных центров адсорбции для атомов фтора за счет образования оксидных связей:



Очевидно, что восстановление центров адсорбции возможно только в ионно-стимулированном процессе



что формально соответствует увеличению пороговой энергии химической реакции и ингибированию скорости процесса в целом.

В простейшем случае можно предположить, что степень влияния предложенных механизмов на величину  $\gamma_R$  для каждого из исследованных материалов прямо пропорциональна плотности потока атомов кислорода и обратно пропорциональна интенсивности ионной бомбардировки обрабатываемой поверхности. Таким образом, изменение суммарного эффекта R31–R34 при варьировании начального состава смеси может быть отслежено отношением  $\Gamma_O / \sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+$ . Расчеты показали, что увеличение  $y_{O_2}$  приводит к монотонно-

му росту параметра  $\Gamma_0/\sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+$  ( $6.9 \times 10^{-5}$ – $6.7 \times 10^{-2}$  эВ<sup>-1/2</sup>, или в  $\sim 1000$  раз при 1–38% O<sub>2</sub>, см. рис. 5), при этом имеет место однозначная корреляция соответствующей зависимости с изменением  $\gamma_R$  (рис. 5б). На наш взгляд, последний факт является подтверждением адекватности предложенных механизмов. Таким образом, можно с высокой степенью достоверности утверждать, что а) немонотонные зависимости скоростей травления Si, SiO<sub>2</sub> и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> от содержания кислорода в смеси являются результатом снижения эффективной вероятности взаимодействия на фоне роста плотности потока атомов фтора; и б) изменение эффективной вероятности взаимодействия обусловлено гетерогенными процессами с участием атомов кислорода.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние соотношения C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> в смеси C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> + O<sub>2</sub> + 50% Ar на электрофизические параметры плазмы, концентрации активных частиц и кинетику реактивно-ионного травления основных материалов кремниевой электроники (Si, SiO<sub>2</sub> и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) в условиях индукционного ВЧ (13.56 МГц) разряда. Показано, что варьирование начального состава смеси в диапазоне 0–38% O<sub>2</sub> а) не оказывает принципиального влияния на эффективность ионной бомбардировки из-за противоположных изменений концентрации и энергии ионов; и б) вызывает монотонный рост концентрации атомов фтора. Причиной последнего эффекта является резкое снижение частоты объемной гибели атомов на фоне малых изменений суммарной скорости их образования. При исследовании кинетики травления установлено, что а) абсолютные значения скоростей травления возрастают в ряду Si–SiO<sub>2</sub>–Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> при любом постоянном составе смеси; и б) немонотонные зависимости скоростей травления от доли O<sub>2</sub> в смеси обусловлены снижением эффективной вероятности взаимодействия атомов фтора. Предположено, что снижение эффективной вероятности взаимодействия не связано с изменением кинетики поверхностной полимеризации, но может быть объяснено гетерогенными процессами с участием атомов кислорода. В качестве таких процессов следует рассматривать изменение состава продуктов травления и/или конкурентное заполнение кислородом центров адсорбции атомов фтора, приводящее, в том числе, к увеличению энергетического порога химической реакции за счет формирования связей Si–O.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 19-07-00804А.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wolf S., Tauber R.N. Silicon Processing for the VLSI Era. Volume 1. Process Technology. Lattice Press, New York, 2000. 416 p.
2. Nojiri K. Dry etching technology for semiconductors. Springer International Publishing, Tokyo. 2015. 116 p.
3. Donnelly V.M., Kornblit A. Plasma etching: Yesterday, today, and tomorrow // J. Vac. Sci. Technol. 2013. V. 31. P. 050825–48.
4. Advanced plasma processing technology. John Wiley & Sons Inc., New York. 2008. 479 p.
5. Lieberman M.A., Lichtenberg A.J. Principles of plasma discharges and materials processing. New York, John Wiley & Sons Inc. 2005. 757 p.
6. Ефремов А.М., Мурун Д.Б., Кwon К.-Н. Особенности кинетики объемных и гетерогенных процессов в плазме смесей CHF<sub>3</sub> + Ar и C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> + Ar // Микроэлектроника. 2019. Т. 48. № 2. С. 125–133.
7. Rauf S., Ventzek P.L.G. Model for an inductively coupled Ar/c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> plasma discharge // J. Vac. Sci. Technol. A. 2002. V. 20. P. 14–23.
8. Kokkoris G., Goodyear A., Cooke M., Gogolides E. A global model for C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> plasmas coupling gas phase and wall surface reaction kinetics // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. V. 41. P. 195211.
9. Vasenkov A.V., Li X., Oehrlein 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. V. 22. P. 511–530.
10. Lee J., Efremov A., Yeom G.Y., Lim N., Kwon K.-H. Application of Si and SiO<sub>2</sub> Etching Mechanisms in CF<sub>4</sub>/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Ar Inductively Coupled Plasmas for Nanoscale Patterns // J. Nanosci. Nanotechnol. 2015. V. 15. P. 8340–8347.
11. Chun I., Efremov A., Yeom G.Y., Kwon K.-H. A comparative study of CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/Ar and C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub>/Ar plasmas for dry etching applications // Thin Solid Films. 2015. V. 579. P. 136–148.
12. Li X., Ling L., Hua X., Oehrlein G.S., Wang Y., Anderson H.M. Characteristics of C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> plasmas with Ar, Ne, and He additives for SiO<sub>2</sub> etching in an inductively coupled plasma (ICP) reactor // J. Vac. Sci. Technol. A. 2003. V. 21. P. 1955–1963.
13. Efremov A., Murin D., Kwon K.-H. Plasma parameters, densities of active species and etching kinetics in C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> + Ar gas mixture // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2019. V. 62. № 2. P. 31–37.
14. Lim N., Efremov A., Kwon K.-H. Gas-phase chemistry and etching mechanism of SiN<sub>x</sub> thin films in C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> + Ar inductively coupled plasma // Thin Solid Films. 2019. V. 685. P. 97–107.
15. Shankaran A., Kushner M.J. Etching of porous and solid SiO<sub>2</sub> in Ar/c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>, O<sub>2</sub>/c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> and Ar/O<sub>2</sub>/c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> plasmas // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. P. 023307 (1–10).
16. Li X., Ling L., Hua X., Fukasawa M., Oehrlein G.S., Barela M., Anderson H.M. Effects of Ar and O<sub>2</sub> additives on SiO<sub>2</sub> etching in C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>-based plasmas // J. Vac. Sci. Technol. A. 2003. V. 21. P. 284–293.
17. Krastev V., Reid I., Galassi C., Hughes G., Mcglynn E. Influence of C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Ar/O<sub>2</sub> plasma etching on SiO<sub>2</sub> sur-

- face chemistry // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2005. V. 16. P. 541–547.
18. *Standaert T.E.F.M., Hedlund C., Joseph E.A., Oehrlein G.S.* 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. V. 22. P. 53–60.
19. *Kimura T., Noto M.* Experimental study and global model of inductively coupled CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> discharges // *J. Appl. Phys.* 2006. V. 100. P. 063303 (1–9).
20. *Venkatesan S.P., Trachtenberg I., Edgar T.F.* Modeling of silicon etching CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> and CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> plasmas // *J. Electrochem. Soc.* 1990. V. 137. № 7. P. 2280–2290.
21. *Schoenborn P., Patrick R., Baltes H.P.* Numerical simulation of a CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> plasma and correlation with spectroscopic and etch rate data // *J. Electrochem. Soc.* 1989. V. 136. № 1. P. 199–205.
22. *Son J., Efremov A., Chun I., Yeom G.Y., Kwon K.-H.* On the LPCVD-Formed SiO<sub>2</sub> Etching Mechanism in CF<sub>4</sub>/Ar/O<sub>2</sub> Inductively Coupled Plasmas: Effects of Gas Mixing Ratios and Gas Pressure // *Plasma Chem. Plasma Proc.* 2014. V. 34. P. 239–257.
23. *Efremov A., Lee J., Kim J.* On the control of plasma parameters and active species kinetics in CF<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> + Ar gas mixture by CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>/Ar mixing ratios // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2017. V. 37. P. 1445–1462.
24. *Shun'ko E.V.* Langmuir probe in theory and practice. Universal Publishers. Boca Raton. 2008. 245 p.
25. *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. V. 39. № 15. P. 3272–3284.
26. *Stoffels W.W., Stoffels E., Tachibana K.* Polymerization of fluorocarbons in reactive ion etching plasmas // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1998. V. 16. P. 87–95.
27. *Matsui M., Tatsumi T., Sekine M.* Relationship of etch reaction and reactive species flux in C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>-Ar-O<sub>2</sub> plasma for SiO<sub>2</sub> selective etching over Si and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2001. V. 19. P. 2089–2096.
28. *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. V. 11. P. 1243–1257.
29. *Lee K.H., Chung K.S., Yu J.* Selective etching of thick Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub> and Si by using CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> gases with or without O<sub>2</sub> and Ar addition // *J. Korean Phys. Soc.* 2009. V. 54. № 5. P. 1816–1823.
30. *Cunge G., Kogelschat Z.M., Joubert O., Sadeghi N.* Plasma-wall interactions during silicon etching processes in high-density HBr/Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> plasmas // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2005. V. 14. № 2. P. S42–S51.
31. *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 SiO<sub>2</sub> chamber wall coating // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2011. V. 20. P. 045012 (1–10).

УДК 53.043

## УСТОЙЧИВОСТЬ ЭМИССИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМО- И ХОЛОДНО-ПОЛЕВЫХ КАТОДОВ К ВАКУУМНЫМ УСЛОВИЯМ ЭКСПЛУАТАЦИИ

© 2021 г. Р. К. Яфаров<sup>a, b, \*</sup>, А. В. Сторублев<sup>b, c, \*\*</sup>

<sup>a</sup>Саратовский филиал Института радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова РАН,  
Зеленая, 38, Саратов, 410019 Россия

<sup>b</sup>Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского,  
Астраханская, 83, Саратов, 410012 Россия

<sup>c</sup>АО “НПП “Алмаз”, ул. им. И.В. Панфилова, 1, Саратов, 410033 Россия

\*E-mail: pirpc@yandex.ru

\*\*E-mail: StorablevAV@almaz-rpe.ru

Поступила в редакцию 07.09.2020 г.

После доработки 07.09.2020 г.

Принята к публикации 30.09.2020 г.

Рассмотрены особенности использования источников электронов на основе термо- и полевой эмиссии в приборах электровакуумного производства, включая сохранение эмиссионной способности при ухудшении вакуумных условий эксплуатации. Показано, что преимуществом металлопористых термокатодов является высокая восстановительная способность эмиссии после повторной откачки прибора до исходного давления. Достоинством сильноточных полевых катодов, изготовленных на основе композитных алмазграфитовых пленочных структур, является устойчивость автоэмиссионных характеристик в более широком интервале изменений давления в приборе. Это улучшает эксплуатационные характеристики ЭВП в отсутствие встроенных средств откачки.

DOI: 10.31857/S0544126921020101

### ВВЕДЕНИЕ

Как известно, современные электровакуумные приборы (ЭВП), основной принцип работы которых связан с баллистическим транспортом электронов, весьма чувствительны к вакуумным условиям эксплуатации. Их ухудшение в значительной степени может влиять на работоспособность приборов и сокращать срок службы. Причинами ухудшения вакуума могут быть как повреждение целостности оболочки прибора, которое приводит к появлению течи и попаданию газовых сред из внешнего окружения, так и недостаточная внутренняя обезгаженность прибора на этапе производства. Последнее возможно, например, из-за наличия полостей (“карманов”) с газом в сварных швах или структуре материала, которая впоследствии приводит к повышению давления до определенной величины, после чего уровень вакуума может стабилизироваться и оставаться неизменным [1]. Величина вакуума, при которой наступает стабилизация, зависит от источника газодделения, объема прибора, количества включений прибора, наличия газопоглотителей и т.д. В зависимости от величины давления, которое устанавливается в приборе с течением времени,

он может оставаться работоспособным или прекратит обеспечивать нужные электрические характеристики. Зачастую эта проблема решается комплектацией прибора встроенным миниатюрным насосом, который поддерживает в ЭВП приемлемый уровень вакуума. К недостаткам такого решения проблемы можно отнести повышение массогабаритных характеристик, как за счет наличия насоса, так и за счет источников питания, обеспечивающих работу насоса. Кроме того, увеличение единиц оборудования неизбежно ведет к уменьшению надежности всего комплекса, в составе которого используется ЭВП.

Таким образом, задача разработки технологии производства ЭВП с гарантированным поддержанием уровня высокого вакуума в течение длительного времени на сегодняшний день является актуальной. А одной из задач катодного производства является разработка источников электронов, способных сохранять работоспособность при возникновении неблагоприятных вакуумных условий.

В настоящее время в производстве ЭВП рассматривается возможность использования источников электронов двух типов, основанных на явлениях термо- и автоэмиссии. Очевидно, что с

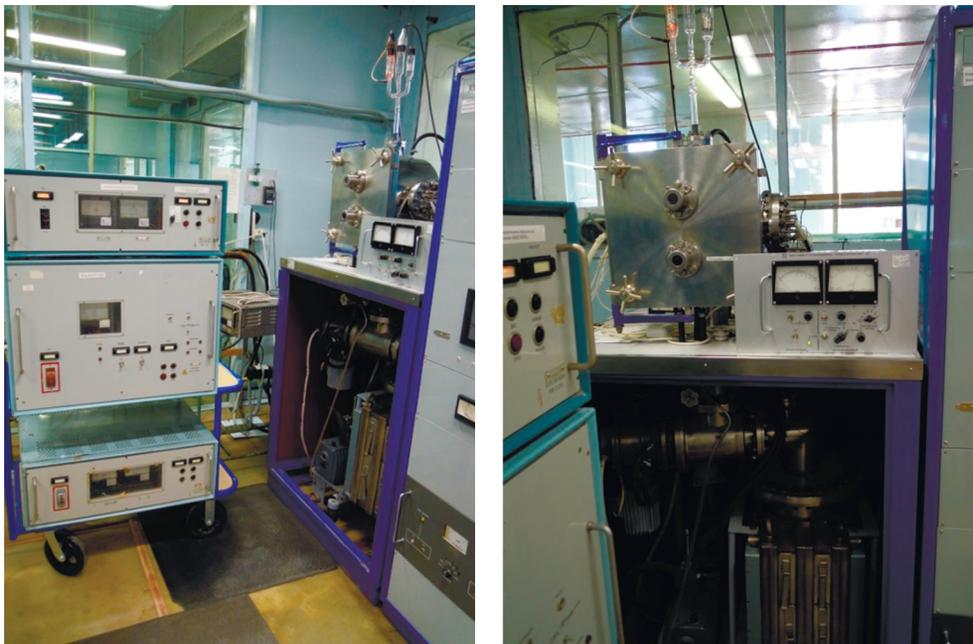


Рис. 1. Вид экспериментальной установки.

точки зрения баллистического транспорта электронов в вакууме оба типа источников являются практически равноценными. Однако механизмы испускания потоков электронов этими типами катодов существенно различаются. При термоэмиссии испускание электронов осуществляется в результате протекания высокотемпературных диффузионных процессов в объеме и на поверхности материала катода, при которых небольшие изменения вакуумных условий эксплуатации не могут кардинальным образом повлиять на этот процесс [2]. С другой стороны, термоэмиссия, как известно, характеризуется большим разбросом эмитированных электронов, как по скоростям, так и по направлениям их движения [3]. Это является одним из недостатков данного механизма эмиссии электронов, который усиливается при изменении вакуумных условий за счет дополнительного рассеяния электронов на атомах и молекулах остаточных газов в объеме ЭВП.

В свою очередь, известно, что работа автоэмиссионных катодов (АЭК) сопровождается ионной бомбардировкой их поверхностей, адсорбцией и десорбцией ионов и молекул остаточных газов, поверхностной миграцией атомов и др. Стабильность и долговечность работы чрезвычайно чувствительна к изменению геометрии эмиссионных центров и к состоянию их поверхности [4]. В зависимости от конкретной конструкции и режима эксплуатации АЭК, перечисленные процессы, порознь или в некоторой совокупности, приводят к ряду эффектов, изменяющих режим его работы. К ним относятся: катодное распыление материала

эмиттера, изменение количества и расположения эмиссионных микровыступов, изменение работы выхода электронов, разогрев катода и электромеханические напряжения [5]. Особенно важными эти изменения являются в случае сильноточных АЭК, которые, как правило, работают в условиях технического вакуума и высоких напряженностей электрических полей. Другим важным отличием полевых источников электронов от термоэмиссионных является существенно более низкий разброс эмитированных электронов по направлениям и скоростям [6].

Цель работы – исследование влияния одинаковых вакуумных условий эксплуатации на рабочие характеристики термо- и автоэмиссионных катодов.

## МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследования проводилась на экспериментальной установке, включающей высоковольтный источник питания постоянного тока и вакуумную камеру с системой откачки на основе электроразрядного насоса (рис. 1). Камера оснащена смотровым окном и выводами, позволяющими подводить напряжение к электродам исследуемых образцов. К вакуумной камере через фланцевое соединение присоединен натекагель, к которому подведен сетевой азот. Давление в камере контролировалось вакуумметром, подключенным к манометрическому датчику.

Исследования влияния давления азота на эмиссионные характеристики автокатодов проводились

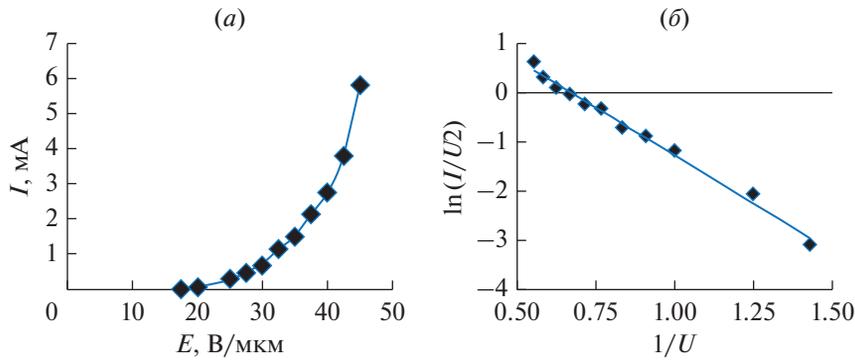


Рис. 2. ВАХ лезвийного алмазграфитового автоэмиссионного катода: *a* – в линейных координатах; *б* – в координатах Фаулера–Нордгейма.

в макете, в котором полевая эмиссия осуществлялась с торца алмазграфитовой пленки толщиной 80–100 нм. Пленка получена осаждением в СВЧ плазме газового разряда низкого давления паров этанола на поликоревой подложке [7–9]. Перспективность применения алмазграфитовых пленочных покрытий в качестве полевых источников электронов обусловлена их высокой устойчивостью к катодному распылению в сильных электрических и тепловых полях, а также уникальностью электронно-эмиссионных свойств нанокристаллических алмазных включений в графитовой матрице, обусловленных их отрицательным электронным сродством. По этой причине у катодов с алмазным типом гибридизации связей валентных электронов атомов углерода наблюдается такое же снижение работы выхода электронов, как и для “открытых” углеродных нанотрубок с графитовым типом структуры [10, 11]. Важное значение имеет проявление в наноалмазных автоэмиссионных эмиттерах, кроме традиционных свойств алмаза, присущих массивному кристаллическому состоянию, таких как высокие дрейфовая скорость электронов, теплопроводность и др., также квантовых эффектов, характерных для низкоразмерных систем [12]. В работах [8, 9] показано, что выбором режимов неравновесной конденсации в микроволновой плазме паров этанола низкого давления алмазграфитовых нанокомпозитов может быть получено снижение порога полевой эмиссии электронов с 15–17 до 4–6 В/мкм и увеличение плотности автоэмиссионного тока в импульсе микросекундной длительности свыше 100 А/см<sup>2</sup>.

На рис. 2 приведена ВАХ сильноточного автоэмиссионного наноалмазграфитового катода, полученная на начальном этапе проведения испытаний. Измерения проводились в вакуумной камере при остаточном давлении  $\sim 3 \times 10^{-7}$  мм рт. ст. В экспериментах использовался источник питания постоянного тока с пошаговым подъемом напряжения и выдержкой на каждом напряжении по 5–10 мин в случаях, когда величина тока

была нестабильной. Этого времени, как правило, хватало для протекания процессов формовки катода. При напряженности поля  $E = 45$  В/мкм достигнуто значение тока, превышающее 5 мА. Эта величина тока соответствует плотности токоотбора около 900 А/см<sup>2</sup>. Площадь торца рассчитывалась как произведение толщины пленки (100 нм) на длину эмиттирующей части. За ее длину принималась протяженность анода равная 5.5 мм, расположенного на расстоянии 40 мкм напротив катода.

В процессе измерений ВАХ было обнаружено, что при превышении напряженности электрического поля в зазоре между катодом и анодом 35 В/мкм наблюдалось появление свечения белого цвета вдоль всего торца алмазграфитовой пленки. В стационарном поле свечение поддерживается длительное время. При увеличении напряжения и тока интенсивность свечения продолжала возрастать. На рис. 3 приведено изображение свечения при токе эмиссии 4.5 мА и напряженности поля около 43 В/мкм. При увеличении напряженности поля и достижения величины автоэмиссионного тока 5.8 мА наблюдался самопроизвольный его рост при неизменном напряжении источника питания. В начальный момент ток возрастал медленно, со временем скорость роста увеличивалась. За 5–7 мин ток достигал около 10 мА. Одновременно с произвольным ростом тока отмечалось и повышение остаточного давления в измерительном вакуумном устройстве. При росте тока от 5.8 до 10 мА давление увеличилось с  $3 \times 10^{-7}$  до  $7 \times 10^{-7}$  мм рт. ст.

Во избежание возникновения в измерительном устройстве дугового вакуумно-плазменного разряда и возможного разрушения автокатода, путем поэтапного снижения напряжения была вновь замерена его ВАХ, как оказалось, она полностью совпала с первоначальной ВАХ. Воспроизведение линейного характера ВАХ в координатах Фаулера и Нордгейма позволяет заключить, что в исследованном диапазоне напряженностей

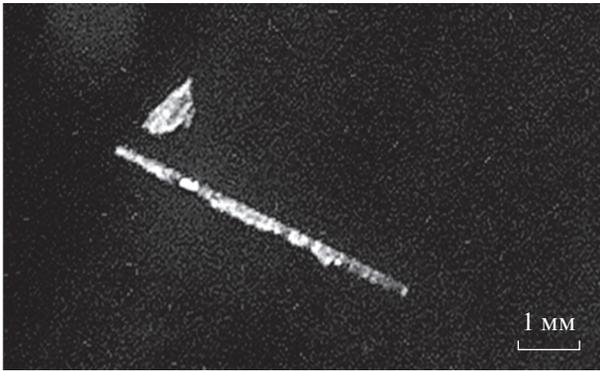


Рис. 3. Катодное свечение при автоэмиссионном токоотборе  $900 \text{ A/cm}^2$ .

электрических полей и давлений остаточной атмосферы в приборе ток между катодом и анодом остается автоэмиссионным [13].

На рис. 4 приведены экспериментальные зависимости автоэмиссионных токов от давления в вакуумной камере остаточного газа при напуске (верхняя кривая) и откачке сетевого азота. Напуск газа проводился при непрерывной откачке камеры высоковакуумным насосом. Вакуумные условия при каждом значении давления поддерживались в течение 5–10 с – времени, необходимым для фиксации значений давлений остаточного газа и величин автоэмиссионного тока. После фиксации тока при  $P = 1 \times 10^{-4}$  мм рт. ст. подача газа в вакуумную камеру была прекращена. В дальнейшем зависимость тока от давления в камере снималась в процессе откачки без напуска азота.

Из рис. 4 можно видеть, что напуск азота от начального давления в рабочей камере равно  $P = 2.6 \times 10^{-7}$  мм рт. ст. до давления около  $P = 8 \times 10^{-6}$  мм рт. ст., по крайней мере краткосрочно, не является критичным для автоэмиссионного тока при заданном анодном напряжении. При дальнейшем повышении давления до  $P = 1 \times 10^{-4}$  мм рт. ст. наблюдается практически линей-

ное уменьшение автоэмиссионного тока. После прекращения напуска азота и откачки вакуумной камеры происходит частичное восстановление эмиссионной способности. Однако, установившийся после откачки камеры автоэмиссионный ток был примерно в 2 раза меньше, чем ток, который фиксировался до напуска азота.

На рис. 5 приведены ВАХ алмазграфитового автокатода, полученные перед началом эксперимента с определением влияния уровня вакуума на автоэмиссионный ток и после его окончания. Можно видеть, что после проведения эксперимента с напуском и откачкой азота порог начала автоэмиссии увеличился, а величина автоэмиссионного тока при том же анодном напряжении уменьшилась. Однако в обоих случаях, как свидетельствует построение ВАХ в координатах Фаулера–Нордгейма, ток является автоэмиссионным. Подобная трансформация автоэмиссионной ВАХ согласно анализу – следствие увеличения поверхностного сопротивления эмиссионной структуры. Последнее может быть связано с бомбардировкой поверхности алмазграфитового автокатода высокоэнергетичными ионами азота с образованием на ней различных нитридов углерода.

На рис. 6 приведены зависимости относительных изменений эмиссионных токов от давления для полевых алмазграфитовых и термоэмиссионных металлопористых катодов с диодным токоотбором, полученных по аналогичной методике [14, 15]. Значение тока термоэмиссии в обоих исследованных металлопористых катодах было на уровне 31 мА, а напряжение несколько десятков вольт. Видно, что для термоэмиссии критичным является давление выше  $2 \times 10^{-6}$  мм рт. ст., тогда как для автоэмиссии этой границей является в 4 раза более высокое давление. При давлении  $\sim 4 \times 10^{-5}$  мм рт. ст. термоэмиссионный катод перестает эмитировать полностью, тогда как для автоэмиссионного катода наблюдается падение тока примерно на 50%, а отсутствие эмиссии не отмечалось даже при  $1 \times 10^{-4}$  мм рт. ст.

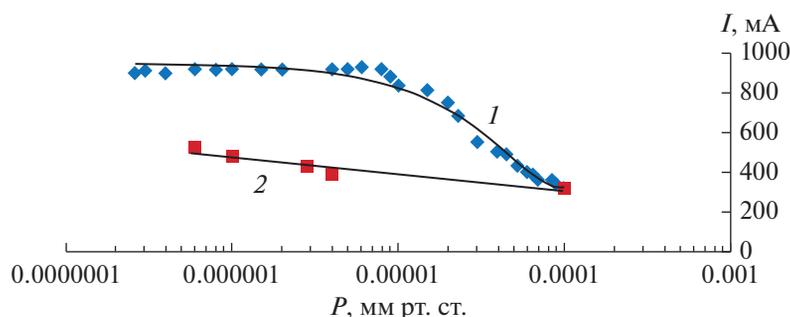


Рис. 4. Экспериментальная зависимость  $I(P)$  для алмазграфитового автоэмиссионного катода: 1 – при напуске азота; 2 – при откачке после завершения подачи азота.

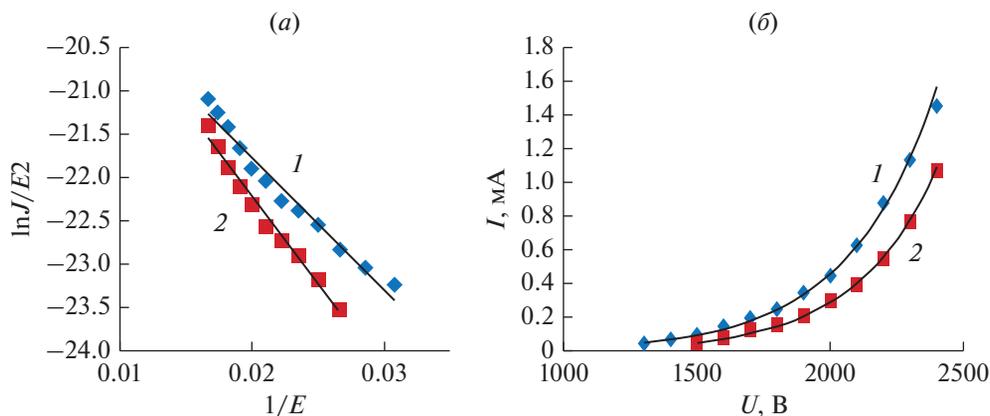


Рис. 5. ВАХ образца: *a* – в координатах Фаулера–Нордгейма, где  $E$  измеряется в В/мкм,  $J$  – в А/мкм<sup>2</sup>; *б* – в линейных координатах: 1 – до напуска азота; 2 – после напуска азота.

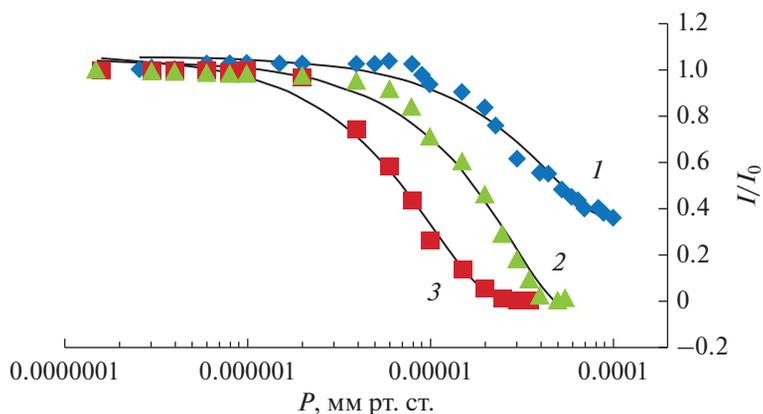


Рис. 6. Изменение относительной эмиссионной способности автоэмиссионного (1) и катодов с термоэмиссией (2, 3) в зависимости от остаточного давления.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Значимым преимуществом металлопористых катодов перед автоэмиссионными является восстановительная способность. После устранения вакуумной течи и откачки до исходного давления ток термокатодов восстанавливался до первоначального уровня за время не более 3 мин. Однако, при работе катодных узлов в некоторых видах специальной аппаратуры устойчивость эмиссии к неблагоприятным вакуумным условиям может являться более ценным свойством, чем способность восстанавливать эмиссию. Это справедливо для приборов, у которых нет встроенных средств откачки. В этих случаях автоэмиссионные катоды являются более предпочтительными.

Отметим актуальность исследования работоспособности автоэмиссионных катодов при неблагоприятных вакуумных условиях в течение длительного времени, в том числе, при натекании других газовых сред. Однако и полученные результаты представляют немалую ценность с точки

зрения применения АЭК в устройствах, где длительность их работы составляет всего несколько секунд.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-19-10033) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-38-90216).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Луконин С.Г., Филиппенкова Л.С., Курляндский И.А. Выделение аргона из сварных швов, выполненных дуговой сваркой в аргоне и гелии и лазерной сваркой в азоте // Электронная техника. Сер. Электроника СВЧ. 1981. № 8(332) С. 49–51.
2. Кудинцева Г.А., Мельникова А.И., Морозов А.В., Никонов Б. Термоэлектронные катоды // Энергия. 1966. С. 218–259.
3. Гилмор А.С.-мл. Лампы с бегущей волной // Техносфера. 2013. С. 414–446.
4. Ye Hua, Hong Wan, Xingyu Chen, Bin Chen, Ping Wu, Shuxin Bai. Influence of Surface Microstructures on

- Explosive Electron Emission Properties for Graphite Cathodes // IEEE Transactions on Plasma Science. 2017. V. 45. Iss. 6. P. 959–968.  
<https://doi.org/10.1109/TPS.2017.2703139>
5. *Filip V., Filip L.D., Hei Wong.* Review on peculiar issues of field emission in vacuum nanoelectronic devices // Solid-State Electronics. 2017. V. 138. P. 3–15.  
<https://doi.org/10.1016/j.sse.2017.09.010>
  6. *Усанов Д.А., Яфаров Р.К.* Методы получения и исследования самоорганизующихся наноструктур на основе кремния и углерода // Изд-во Сарат. ун-та. 2011. 124 с.
  7. *Яфаров Р.К., Новиков П.Е., Еремин В.П., Кочнев Д.О.* Исследование возможности создания автоэмиссионного катода для безнакального магнетрона на основе алмазографитового нанокompозита // Вопросы электротехнологии. 2018. № 2. С. 62–71.
  8. *Яфаров Р.К., Шаныгин В.Я., Нефедов Д.В.* Алмазографитовый нанокompозит для сильноточной полевой эмиссии электронов // Докл. VI Всерос. микроволновой конф. Москва. 28–30 нояб. 2018. М.: ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН. 2018. С. 142
  9. *Яфаров Р.К.* Микроструктурные модификации алмазографитовых нанокompозитов для сильноточных полевых источников электронов // Радиотехника и электроника. 2019. Т. 64. № 12. С. 1238–1243.
  10. *Образцов А.Н., Павловский И.Ю., Волков А.П.* Автоэлектронная эмиссия в графитоподобных пленках // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 11. С. 89–95.
  11. *Gruen Dieter M.* The Intern. Topical Meeting on Field Electron Emission from Carbon Materials (ITM – FEESM 2001). Moscow, 2001. P. 14.
  12. *Пчеляков О.П., Болховитянов Ю.Б., Двуреченский А.В. и др.* // ФТП. 2000. Т. 34. Вып. 11. С. 1281–1299.
  13. *Fowler R.H., Nordheim L.W.* Electronemission in intense electric fields // Proc. R. Soc. London. A. 1928. V. 119. P. 173–181.
  14. *Крачковская Т.М.* Исследование характеристик металлопористого катода, модифицированного нанолуглеродом / Т.М. Крачковская, А.В. Сторублев, Г.В. Сахаджи, А.С. Емельянов // Известия вузов России. Радиоэлектроника. 2018. № 4. С. 57–63.
  15. *Крачковская Т.М., Мельников Л.А.* Перспективы применения различных форм нанолуглерода в катодных системах // Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-техника. 2019. Вып. 3(542). С. 6–14.

## ДЕТЕКТОРЫ ОДИНОЧНЫХ ФОТОНОВ НА ОСНОВЕ ОЛФД – СХЕМОТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ И РЕЖИМЫ РАБОТЫ

© 2021 г. А. В. Лосев<sup>a, b</sup>, В. В. Заводиленко<sup>a</sup>, А. А. Козий<sup>a, \*</sup>,  
Ю. В. Курочкин<sup>a, c</sup>, А. А. Горбацевич<sup>b, d</sup>

<sup>a</sup>ООО “Курэйт”, ул. Новая, 100, Московская область,  
Одинцово, деревня Сколково, 143026 Россия

<sup>b</sup>Национальный исследовательский университет МИЭТ,  
Площадь Шокина, 1, Зеленоград, 124498 Россия

<sup>c</sup>Национальный исследовательский технологический университет МИСиС,  
Ленинский проспект, 4, Москва, 119333 Россия

<sup>d</sup>Физический институт имени П.Н. Лебедева,  
Ленинский проспект, 53, Москва, 119333 Россия

\*E-mail: a.kozii@goqrates.com

Поступила в редакцию 11.08.2020 г.

После доработки 25.08.2020 г.

Принята к публикации 25.08.2020 г.

Детекторы одиночных фотонов (ДОФ) являются наиболее чувствительными приборами для детектирования света. Стремительное развитие направления квантовой коммуникации за последние несколько десятков лет дало предпосылки к разработке дешевого и миниатюрного устройства ДОФ. Его сердцем стал однофотонный лавинный фотодиод (ОЛФД) – специально разработанное полупроводниковое устройство, чувствительное к однофотонному излучению. Как на заре развития полупроводниковых ДОФ, так и в настоящее время, особое место занимает управляющая ОЛФД электроника. В обзоре представлены технологические достижения в области разработки управляющей электроники для полупроводниковых ДОФ, которые работают на телекоммуникационной длине волны, и позволяют достигать различных режимов работы детектора: низкочастотного и высокочастотного стробирования, ждущего режима. Продемонстрированы результаты работ различных научных групп в области квантового распределения ключа, что позволяет проследить тенденции мирового технологического развития данной отрасли: от десятка километров на земле до связи со спутниками.

DOI: 10.31857/S0544126921010075

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Фотон есть неделимая, мельчайшая частица света, обладающая крайне малой энергией, что делает задачу его детектирования нетривиальной. Детекторы с возможностью обнаружения одиночных фотонов являются самостоятельными устройствами обнаружения слабых световых потоков [1]. ДОФ широко применяются в таких областях науки и техники, как квантовое распределение ключа (КРК) [2], система построения 3-D изображения [3], оптическая рефлектометрия [4], флуоресцентная микроскопия [5], томография биомаркеров [6], астрономическая телескопия [7] и другие.

Квантовая криптография представляется одним из актуальных направлений квантовой информатики. Основная цель квантовой криптографии состоит в организации абсолютно секретной передачи данных между двумя пользователями,

традиционно называемыми Алисой (передатчик) и Бобом (приемник). Секретность и невозможность незаметного перехвата посторонним лицом передаваемых данных основана на фундаментальных законах квантовой механики, в противоположность используемым сейчас классической и пост квантовой криптографии, которые основаны на математических закономерностях, где безопасность обеспечивается вычислительной сложностью задачи. Основная проблема при реализации протоколов симметричного шифрования состоит в распространении секретного ключа между пространственно удаленными пользователями.

В 1984 г. Беннетом и Brassardом был предложен первый протокол, а в дальнейшем осуществлена экспериментальная демонстрация генерации квантового ключа с помощью передачи одиночных, поляризованных в двух неортогональных базисах,

фотонов по открытой линии связи [8]. Этот протокол получил общепринятое название ВВ84. Модификация данного протокола, опубликованная этими же авторами в 1992 г., получила название ВВ92 [9]. Поляризационный метод кодирования используется при организации квантовых каналов через открытое пространство, и в настоящее время реализована связь с орбитальными спутниками [10]. Для оптоволоконных линий связи чаще применяется фазовое кодирование с использованием интерферометров Маха–Цендера [11].

На сегодняшний день существует несколько типов фотодетекторов, которые могут справиться с задачей регистрации одиночного фотона с различной степенью эффективности: приборы с так называемым внутренним механизмом усиления [1]: лавинные фотодиоды (ЛФД), фотоэлектронные умножители (ФЭУ), многоканальные усилители (ФЭУ–МКП); и устройства, использующие другие механизмы счета фотонов: горячие электронные болометры (ГЭБ), сверхпроводящий переход Джозефсона (СПД), сенсоры граничного перехода (СГП), квантовые точки (КТ). В настоящее время в квантовой криптографии наиболее широко применяются детекторы на основе однофотонных лавинных фотодиодов (ОЛФД) [12] и детекторы на основе сверхпроводящих нанопроволок (SNSPD) [13].

В настоящей работе будут рассмотрены решения в области конструирования ДОФ на основе ОЛФД. Различают два основных режима работы таких ДОФ: стробированный и ждущий. В стробированном режиме на ОЛФД подается периодический сигнал, который на малый промежуток времени переводит диод в гейгеровское состояние – фотон способен генерировать лавину. Если на ОЛФД подано постоянное напряжение смещения выше напряжения пробоя, т.е. диод постоянно находится в гейгеровском состоянии, тогда такой режим называется ждущим. В режиме стробирования темновой счет и вероятность возникновения послеимпульсов ниже, чем в ждущем режиме, однако, проектирование управляющей электроники является более трудоемкой задачей.

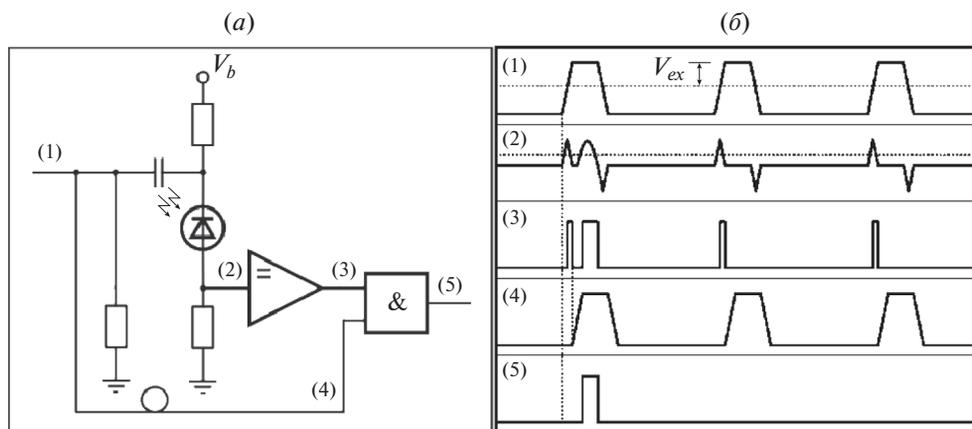
В разделах 2 и 3 представлены схемотехнические решения для ДОФ на основе ОЛФД с низкочастотным и высокочастотным стробированием соответственно. В разделе 4 даны схемотехнические решения для ДОФ на основе ОЛФД в ждущем режиме. В разделе 5 – результаты применения ДОФ в квантовых коммуникациях, рекорды по дальности передачи информации. В разделе 6 подведен итог обзора.

## 2. ДОФ С НИЗКОЧАСТОТНЫМ СТРОБИРОВАНИЕМ

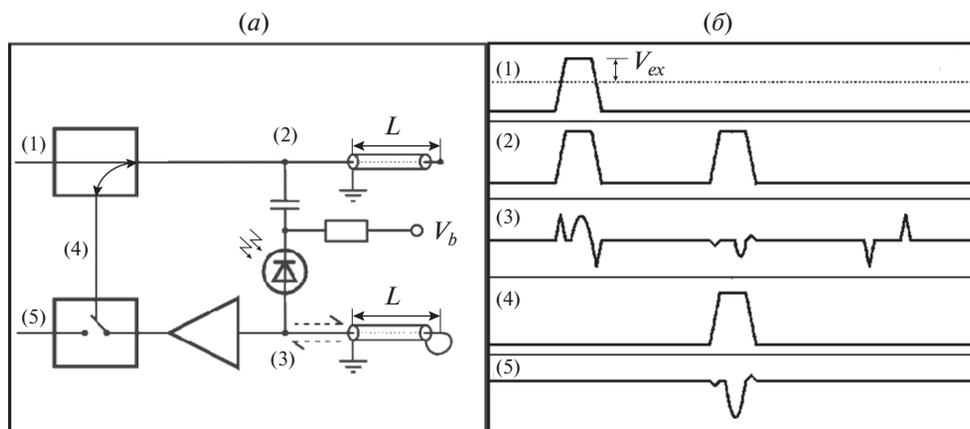
В электрической цепи ОЛФД можно представить как конденсатор, поэтому при подаче на него стробирующего сигнала создаются производные сигналы емкостного отклика. Сигналы отклика необходимо подавлять для эффективного извлечения лавинных сигналов, что представляется главной целью в синхронизируемой гасящей электронике. Амплитуды сигналов емкостного отклика зависят от времени нарастания и затухания стробирующих сигналов, а также от их амплитуд и цепей гашения лавины. Эффективная ширина строба  $t_w$  – время, в течение которого диод находится в гейгеровском состоянии, один из важнейших параметров в стробируемой гасящей цепи. Если данное время не может быть достаточно малым, т.е. 1 нс или короче, то вклад послеимпульсов и темнового счета оказывается высоким. Чтобы подавить импульсы, требуется большое мертвое время, в районе нескольких микросекунд, что существенно ограничивает максимальную частоту счета. В контексте данной работы мертвое время рассматривается как временной отрезок, в течение которого ДОФ не чувствителен к оптическому излучению. Если использовать режим стробирования при отсутствии мертвого времени, то максимальная частота повышается до нескольких десятков МГц.

Метод совпадений [14] представляется стандартным для извлечения лавинных сигналов при низкочастотном стробировании. Электрическая схема, реализующая метод совпадений, представлена на рис. 1а. Сигналы стробов, показанные на рис. 1б (1), связаны по переменному току с катодом ОЛФД. Сигналы, представляющие из себя наложение лавин и сигналов емкостного отклика на аноде ОЛФД (рис. 1б (2)), различаются компаратором. Выходы компаратора (рис. 1б (3)) и вспомогательные сигналы, синхронизированные стробами (рис. 1б (4)), подаются на входы логического элемента “И”, чьи выходные сигналы – зафиксированные лавинные отклики (рис. 1б (5)). Временной сдвиг вспомогательных сигналов точно контролируется, чтобы избежать случайного совпадения с разностными выходами сигналов емкостного отклика.

Метод совпадений легко осуществить, используя аналоговые и цифровые цепи. Однако есть некоторые недостатки использования данной схемы. Например, чтобы избежать ложных срабатываний детектора вследствие электронного шума, порог компаратора необходимо повышать. Это может привести к тому, что небольшие лавинные сигналы не будут зарегистрированы, например, у которых было меньше времени на нарастание, поскольку они образовались ближе к концу строба. Амплитудное соотношение лавинных сигналов к



**Рис. 1.** Принципиальная схема (а) и временные диаграммы (б) метода совпадений;  $V_b$  – напряжение смещения,  $V_{ex}$  – избыточное смещение; амплитуды сигналов на этом и последующих рисунках приведены не в масштабе.



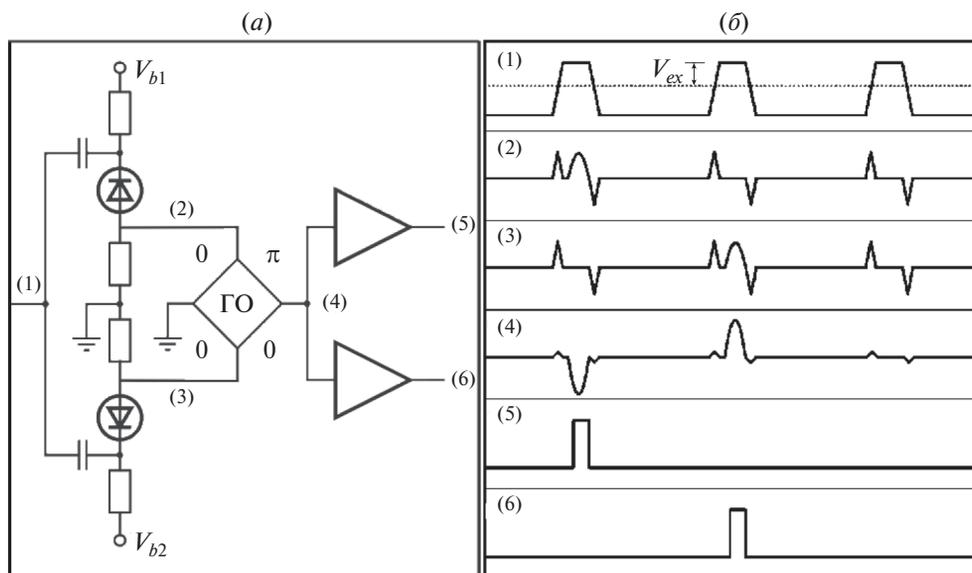
**Рис. 2.** Схема (а) и временные диаграммы (б) метода подавления с помощью радиочастотной линии задержки для низкочастотного стробирования;  $V_b$  – напряжение смещения,  $V_{ex}$  – избыточное смещение,  $L$  – длина кабеля.

фоновому шуму может быть эффективно улучшено, и, как следствие, можно будет снизить порог компаратора, если сигналы емкостного отклика сильно подавить.

Подавление общей моды – это принцип подавления сигналов емкостного отклика диода. В 2000 г. Бетун и др. опубликовали [15] временной метод подавления с использованием радиочастотных линий задержки.

Схема с радиочастотной линией задержки и ее временная диаграмма показаны на рис. 2. Электронные импульсы (рис. 2б (1)) связаны по переменному току с катодом ОЛФД через направленный ответвитель, а также с открытым концом кабеля, длина которого  $L$ . Прямое отражение на конце данного кабеля дает дополнительный стробирующий импульс (рис. 2б (2)), задержанный на  $2L/v$  по отношению к исходному импульсу, где  $v$  – это скорость распространения ЭМ волн в кабеле.

Анод ОЛФД соединен еще с одним кабелем такой же длины, но короткозамкнутый конец кабеля выдает обратное отражение импульса. Быстрый сигнал на аноде представляет собой суперпозицию реакции ОЛФД на исходный стробирующий импульс и его прямого отражения от первого кабеля, вместе с обратным отражением, которое задержано на  $2L/v$ . В результате суперпозиции, паразитные сигналы отклика от двух отражений гасят друг друга, и при правильном подборе времени прихода фотона лавинный сигнал четко выделяется (рис. 2б (3)). После прохождения контрольного строга (рис. 2б (4)) и усилителя лавинные сигналы (рис. 2б (5)) могут быть легко выделены. При эффективном подавлении порог различения существенно снижается, что позволяет и далее сужать ширину строга. Вследствие более короткого стробирующего импульса снижается вклад послеимпульсов в общую картину шумов. Основная проблема данного подхода заключается в том,



**Рис. 3.** Схема (а) и временные диаграммы (б) метода подавления на основе спаренных ОЛФД для низкочастотного стробирования;  $V_{b1}$ ,  $V_{b2}$  – напряжения смещения,  $V_{ex}$  – избыточное смещение, ГО – направленный ответвитель с поворотом фазы на  $\pi$  (гибридный ответвитель).

что из-за встроенной задержки отражений в кабелях существенно снижается максимальная частота стробирования.

В 2002 г. Томита и др. осуществили [16] двухканальную систему детектирования, используя технику двух ОЛФД. Схема управления диодами представлена на рис. 3а. Используемые в схеме ОЛФД должны иметь параметры, такие как емкость  $p$ - $n$ -перехода и отношение избыточного смещения к квантовой эффективности, довольно близкими. Стробующие импульсы (рис. 3б (1)) связываются по переменному току с катодами обоих ОЛФД параллельно. Аноды ОЛФД соединены с направленным гибридным ответвитель с поворотом фазы на  $\pi$  (ГО). Из-за схожих емкостных характеристик формы сигналов отклика у двух ОЛФД (рис. 3б (2) и рис. 3б (3)) практически идентичны, при этом лавинные сигналы возникают на разных стробах. После прохождения ГО сигналы отклика взаимоисключаются. Лавина верхнего ОЛФД разворачивается, а лавина нижнего ОЛФД остается той же полярности, как показано на рис. 3б (4). Затем, лавинные процессы выделяются двумя компараторами с отрицательным (рис. 3б (5)) и положительным (рис. 3б (6)) порогами, чьи выходные сигналы означают детектирование на верхнем и нижнем ОЛФД соответственно.

Схема с двумя ОЛФД также имеет свои недостатки. Основной – это подавление лавинных сигналов. Когда лавины двух ОЛФД создаются во время одного и того же строба, два лавинных сигнала взаимоисключаются из-за ГО. Следовательно,

два детектора не могут одновременно зарегистрировать один и тот же лавинный процесс. Для некоторых приложений подобный недостаток допустим. Когда одиночный фотон приходит на устройства с двумя входами, такие как светоделиитель, фотон может быть зарегистрирован только одним ОЛФД.

Есть также другие способы избежать перечисленных недостатков. К примеру, использование обычного диода со схожим сигналом емкостного отклика, чтобы заменить один из ОЛФД. При данном подходе проблема со взаимоисключением сигналов отклика нивелируется, и конечная стоимость изделия снижается. Гибридный ответвитель, показанный на рис. 3 (ГО), представляется ключевым элементом, необходимым для подавления сигналов емкостного отклика. Помимо гибридных ответвителей есть и более простые устройства, которые могут осуществить подавление сигнала, такие как дроссель, радиочастотные преобразователи и дифференциальные усилители. В низкочастотной области эти простые устройства вполне могут использоваться на практике.

Дальнейшее развитие ДОФ на основе ОЛФД получили благодаря увеличению частоты стробирования, что значительно увеличило объем передаваемой информации в системах КРК. Однако, подобный переход имел определенные трудности, для решения которых была необходима разработка новых схемотехнических решений.

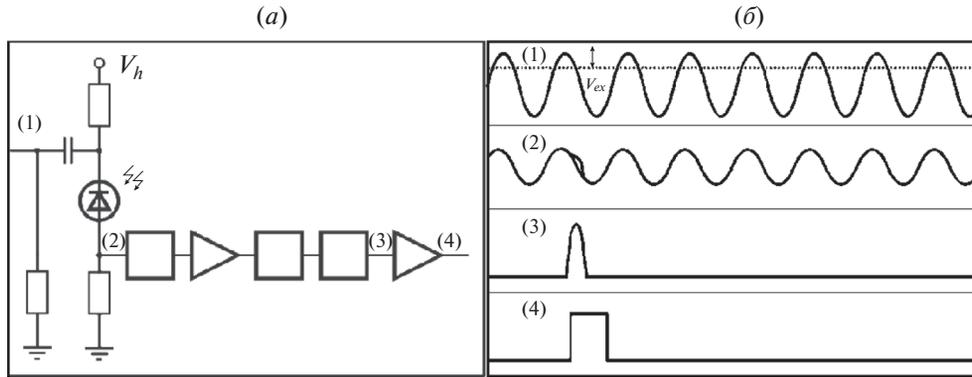


Рис. 4. Функциональная схема (а) и временные диаграммы (б) для метода синусоидального стробирования.

### 3. ДОФ С ВЫСОКОЧАСТОТНЫМ СТРОБИРОВАНИЕМ

Увеличение частоты стробирования для ОЛФД критично для случаев, требующих высокую скорость счета. Как было описано выше, основная проблема работы на высоких частотах — эффект послеимпульсов. Один из эффективных подходов к их подавлению — уменьшение эффективной ширины сто́ба  $t_w$ . Главная задача при переходе на высокие частоты стробирования — детектирование слабых лавинных сигналов из шумового фона. В 2006 г. Намеката и др. впервые показали устройство детектора, работающего на частоте 800 МГц [17]. Авторы использовали метод синусоидального стробирования (рис. 4).

На предложенной схеме (рис. 4а) синусоидальный сигнал (рис. 4б (1)) с амплитудой  $V_{pp}$  используется в качестве стробирующего. Поскольку частотный спектр идеальной синусоидальной волны свободен от гармоник высшего порядка, сигналы емкостного отклика фотодиода состоят только из синусоидальных волн с той же частотой и гармоник высших порядков. Лавины накладываются на сигналы отклика (рис. 4б (2)). Данные сигналы могут быть легко подавлены многокаскадными полосовыми фильтрами с частотами  $f$ ,  $2f$ ,  $3f$  и т.д. После последовательных процессов фильтрования, усиления, и снова фильтрования, слабые лавины могут быть извлечены (рис. 4б (3)) и различены (рис. 4б (4)). ФНЧ обычно используются до компаратора, чтобы сгладить аналоговые сигналы усиленных лавин [17].

Когда  $f$  находится на уровне 1 ГГц,  $t_w$  обычно порядка сотен пикосекунд, и данный параметр можно продолжать уменьшать путем подстройки  $V_{pp}$ , и он может быть вычислен по следующей формуле:

$$t_w = \left( 1 - \frac{2}{\pi} \arcsin \frac{V_{ex}}{V_{pp}} \right) / f. \quad (1)$$

Эмпирически, в гигагерцовой детекторной системе с синусоидальным стробированием,  $t_w$  может быть на уровне 200 пс. Максимальная частота счета схемы с синусоидальным стробированием теоретически может достичь значения  $f$ . Однако из-за эффекта послеимпульсов, возможно небольшое время задержки по срабатываниям, порядка десятка нс, что снижает частоту счета до десятков МГц. Это выше, чем у низкочастотных детекторов, на несколько порядков.

В 2007 г. Юан и др. разработали новый метод построения детектирующих схем под названием “саморазличение” (рис. 5а) [18]. На рис. 5б показаны прямоугольные импульсы с частотой 1 ГГц (рис. 5б (1)), которые подаются на катод лавинного фотодиода. Полезный сигнал с анода сначала подается на делитель мощности, а сигнал одного из выходных портов задерживается на один период, после чего два сигнала (рис. 5б (2) и рис. 5б (3)) вычитаются друг из друга. Как результат, сигналы емкостного отклика исключаются. После усиления, лавины в положительной и отрицательной области (рис. 5б (4)) могут быть легко различены. Для практического применения вычитающая цепь может быть собрана при помощи радиочастотных преобразователей. У данной схемы есть недостаток — подавление лавин, оказавшихся в соседних сто́бах. Следовательно, максимальный счет может достигать лишь  $f/2$ .

В 2009 г. группа из Женевы предложила решение, соединив технологии синусоидального стробирования и саморазличения вместе [19]. Синусоидальный сигнал применялся в качестве стробирующего, а фильтры частично снижали сигналы емкостного отклика, в то время как саморазличающая цепь окончательно исключала сигналы емкостного отклика. Таким образом, требования к подавлению откликов сто́ба каждой из цепей менее жесткие, чем когда эти методы практиковались по отдельности.

В 2010 г. эта же группа представила детектор с синусоидальным стробированием с частотой 2.23 ГГц

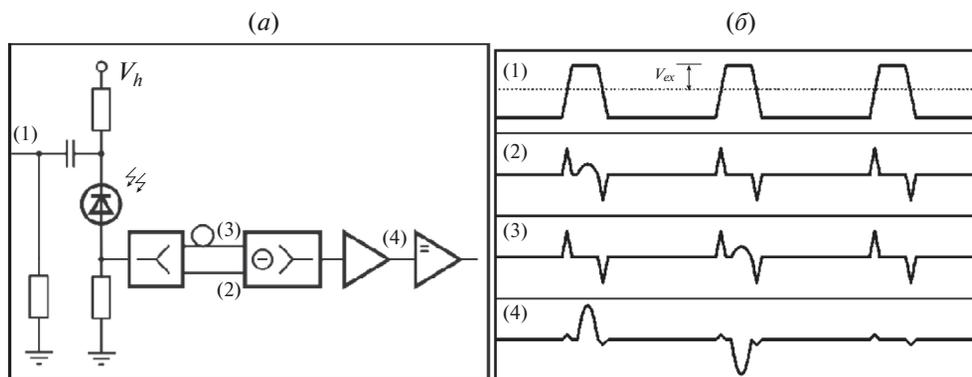


Рис. 5. Схема (а) и временные диаграммы (б) метода саморазличения для высокочастотного стробирования.

[20]. Данная частота стробирования представляет собой самую высокую частоту из ныне достигнутых, и приближается к максимальной частоте работы InGaAs/InP однофотонных лавинных фотодиодов коммерческого применения.

В 2012 г. Лианг и др. впервые разработали самостоятельный прибор, представляющий систему однофотонного детектирования с частотой синусоидальных стробов 1.25 ГГц [21]. Комплекс приборов в корпусе 2U точно контролировал температуру, смещение, амплитуду, порог компарации, задержки, обладал удобным пользовательским интерфейсом управления и допускал возможность использования дополнительных функциональных расширений.

Лианг и др. в [22] использовали стробируемый с частотой 1 ГГц однофотонный детектор для демонстрации возможности измерения расстояния с помощью лазера [23].

В 2013 г. Рестели и др. использовали вычитание гармоник вместо полосовых фильтров в ДОФ с синусоидальным стробированием [24]. Схематическое решение для метода вычитания гармоник показано на рис. 6а. Синусоидальная волна (рис. 6б (1)) и ее вторая гармоника (рис. 6б (2)) складываются и затем усиливаются (рис. 6б (3)). Хотя усиленные стробирующие сигналы искажаются, передний и задний фронты более крутые, чем у основной синусоидальной волны. Высокая амплитуда и крутой наклон позволяют дальше уменьшать ширину строба по сравнению со стандартной схемой синусоидального стробирования (рис. 4а). 1-я, 2-я и 3-я гармоники синтезируются с фазовым и амплитудным управлением, а затем комбинируются с сигналами отклика (рис. 6б (4)) на делителе мощности. В результате частотные составляющие убираются, так что оставшиеся лавинные сигналы легко распознаются при помощи малошумящего усилителя (рис. 6б (5)).

ДОФ со стробируемым режимом работы удобно применять в случае, когда оптический сигнал и стробирующий сигнал синхронизированы.

В противном случае, возможна ситуация, при которой фотон придет на ОЛФД, находящийся не в гейгеровском режиме, и не будет зарегистрирован. Данную проблему позволяет решить ДОФ с ждущим режимом работы.

#### 4. ЖДУЩИЙ РЕЖИМ ДЕТЕКТОРОВ ОДИНОЧНЫХ ФОТОНОВ

Пассивное гашение лавины представляет собой фундаментальный подход для детекторов одиночных фотонов ждущего режима. В данных устройствах до сих пор существует ряд технических проблем, которые необходимо решить. Основная проблема — высокая вероятность возникновения послеимпульсов. Самым простым методом решения данной проблемы является увеличение мертвого времени, однако, это сильно ограничивает скорость счета. Некоторые научные группы публиковали другие способы уменьшения вероятности возникновения послеимпульсов, которые заключались в уменьшении избыточного смещения и увеличении температуры диода [25].

Помимо пассивного гашения лавины, были опубликованы также варианты использования активных схем гашения лавины в ждущих детекторах. В данном случае для подавления послеимпульсов основной задачей было уменьшение времени гашения [26, 27].

Высокочастотное стробирование также может быть использовано для имитации режима ждущего детектора, и в доказательство такой возможности был продемонстрирован ряд показательных экспериментов [23, 28]. Преимуществами данного подхода являются низкая вероятность послеимпульсов и высокая скорость счета. К недостаткам можно отнести невозможность детектирования фотонов, приходящих между стробами, из-за отсутствия синхронизации между оптическими и стробирующими импульсами. Например, при стробировании частотой 1 ГГц и длительности строба 200 пс эквивалентная эффек-

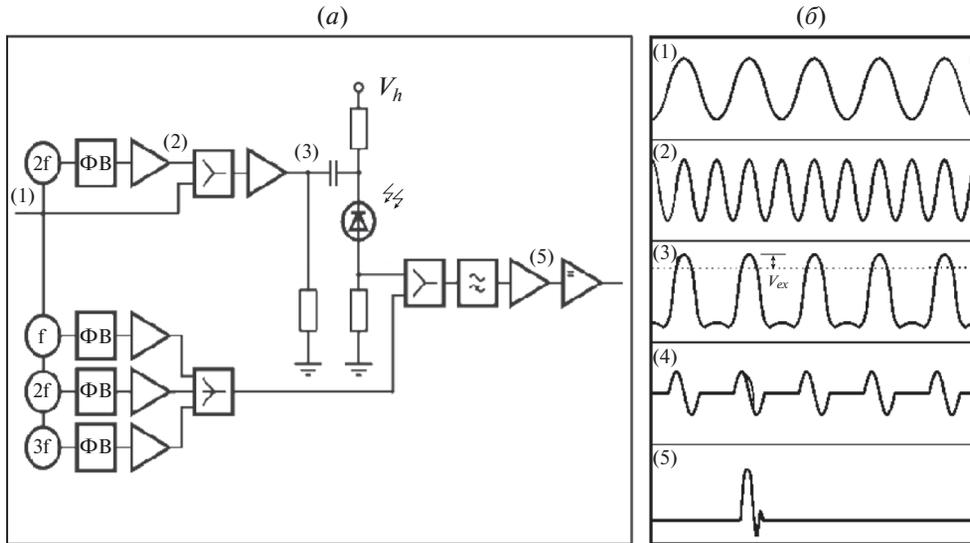


Рис. 6. Схема (а) и временные диаграммы (б) метода вычитания гармоник для высокочастотного стробирования, ФВ – фазовращатель.

тивность детектирования в ждущем режиме составляет лишь пятую часть от величины эффективности в режиме стробирования.

В данном разделе мы сосредоточимся на текущем прогрессе детекторов ждущего режима на основе пассивного гашения лавины с активным восстановлением.

На рис. 7 показана типичная схема пассивного гашения с активным восстановлением, созданная группой из Вирджинии [29]. Высокоомный резистор из стандартной схемы пассивного гашения лавины заменен высокочастотным GaAs полевым транзистором (ПТ). Рабочая точка полевого транзистора смещена таким образом, чтобы удерживать его в закрытом состоянии. Будучи закрытым, ПТ имеет высокое комплексное сопротивление, что обеспечивает пассивное гашение лавинных процессов. Лавинные сигналы связаны по постоянному току с малошумящим усилителем (МШУ) на катоде ОЛФД. Разностные выходы усиленных лавинных сигналов используются для управления генератором импульсов, который создает сбрасывающие сигналы после периода задержки. Сбрасывающие сигналы связаны по переменному току с затвором полевого транзистора для перевода его в открытое состояние. Когда ПТ открыт, у него низкий импеданс, так что напряжение на аноде ОЛФД может быть быстро восстановлено до исходного значения  $V_b$ .

В 2009 г. был разработан новый вид устройства ОЛФД с ООС (Однофотонный лавинный фотодиод с отрицательной обратной связью) [30, 31]. В данном диоде объединяются тонкопленочные резисторы большого сопротивления с полупроводниковой структурой, как показано на рис. 8а.

В имеющем такое строение ОЛФД с ООС используется пассивное гашение лавины. Благодаря тому, что вся схема интегрирована на одном чипе, паразитные емкости цепи гашения лавинных процессов минимизированы. По данной причине ОЛФД с ООС обладает более низкой вероятностью послеимпульсов, чем ОЛФД. На эквивалентной схеме ОЛФД с ООС (рис. 8б) сопротивление интегрированного резистора  $R_L$  больше эквивалентного сопротивления диода  $R_d$  на несколько порядков. Следовательно, лавинные процессы

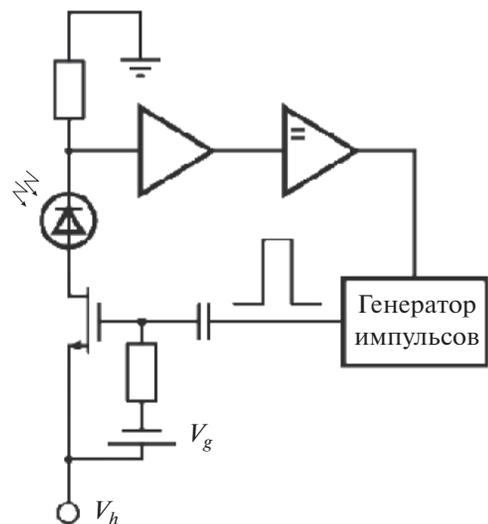
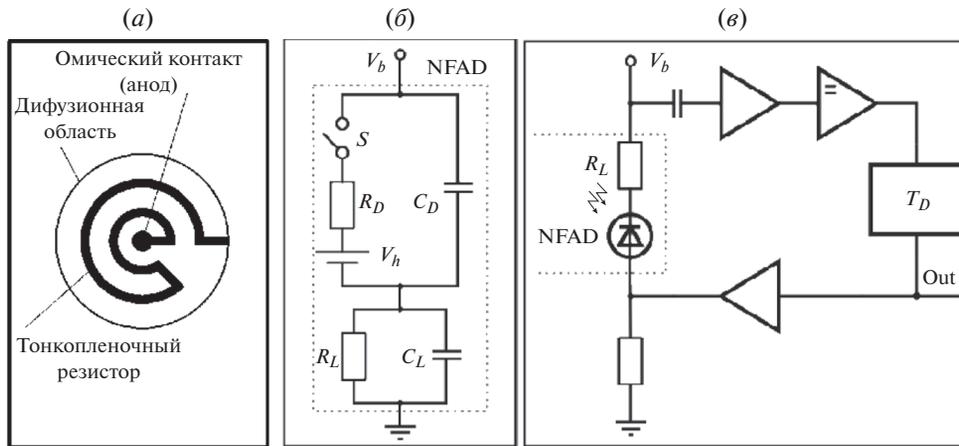


Рис. 7. Функциональная схема пассивного гашения с активным возвратом для ОЛФД в ждущем режиме;  $V_b$  – напряжение смещения,  $V_g$  – смещение по постоянному току, подаваемое на затвор транзистора.



**Рис. 8.** Вид сверху (а), эквивалентная схема (б) и схема гашения лавинных процессов (в) однофотонных лавинных фотодиодов с отрицательной обратной связью;  $S$  – переключатель,  $R_d$  – эквивалентное сопротивление диода,  $C_d$  – емкость диода,  $V_{br}$  – напряжение пробоя,  $R_L$  – сопротивление встроенного нагрузочного резистора,  $C_L$  – емкость нагрузки,  $V_b$  – напряжение смещения,  $T_D$  – цепь задержки.

могут быть быстро погашены благодаря падению напряжения на  $R_L$ . Время восстановления ОЛФД с ООС после лавинного процесса определяется как  $R_L C_d$ . Электроника ОЛФД с ООС, обеспечивающая гашение лавин, может быть аналогична электронике, используемой в методе пассивного гашения и активного восстановления, как показано на рис. 8в. После усиления и операции вычитания выходы управляются схемой задержки. Когда сигналы задержки достигают максимума, напряжение смещения на ОЛФД с ООС ниже  $V_b$ , так как напряжение на аноде фотодиода увеличивается. Используя данную электрическую схему, Лунги и др. продемонстрировали детектор на базе технологии ОЛФД с ООС с эффективностью детектирования, равной 10%, и темновым счетом в 600 Гц при температуре минус 50°C [32].

В 2012 г. Ян и др. реализовали детектор в ждущем режиме с использованием ОЛФД с ООС. В данной схеме для считывания лавинных сигналов был использован трансформатор. При температуре минус 80°C, эффективность детектирования составляла 10%, а темновой счет достигал 100 Гц [33]. Группа из Женевы существенно улучшила шумовые характеристики детектора в ждущем режиме, используя охладитель Стирлинга. При температуре минус 110°C была получена эффективность детектирования 10%, при этом темновой счет был уменьшен до рекордного уровня – 1 Гц, а вероятность послеимпульсов достигала 2.2% при “мертвом” времени в 20 мкс. Подобные характеристики означают, что детекторы на основе ОЛФД с ООС могут быть сравнимы с однофотонным детектором на сверхпроводящих нанопроволоках по уровню шумов, однако имеют ограничения по скорости работы, и обладают значительно меньшей квантовой эффективностью. В частно-

сти, данные детекторы будут оптимально использовать при передаче квантового ключа на большие расстояния, где ограничение по скорости счета не представляет собой проблему.

## 5. ПРИМЕНЕНИЕ ДОФ В КВАНТОВЫХ КОММУНИКАЦИЯХ

Широкое применение InGaAs/InP ОЛФД нашли в оптоволоконных квантовых линиях связи. При распределении квантового ключа прогресс в дальности передачи всегда был тесно связан с прогрессом в разработке малощумящих детекторов одиночных фотонов. InGaAs/InP ОЛФД в режиме низкочастотного стробирования впервые были применены в системах КРК в конце 1990-х, при этом использовались системы автокомпенсации по принципу plug-and-play [35]. В 1999 г. Буреннан и др. провели эксперимент с передачей информации по волноводному кабелю на 40 км [36]. Хьюз и др. реализовали однопроводную схему распределения квантового ключа с кодированием фазы и осуществили протоколы BB84 и B92 на 48 км по оптическому волокну [37]. В 2002 г. Стак и др. опубликовали данные о полевом эксперименте по передаче квантового ключа на 67 км по протянутому между Женевой и Лозанной кабелю [38]. Затем Косака и др. увеличили дальность КРК до 100 км, используя ДОФ на основе InGaAs/InP ОЛФД, спроектированные по принципу двоярных ОЛФД, описанных ранее [39]. В 2004 г. группа Тошиба еще больше увеличили дальность КРК, до 122 км, используя ОЛФД с низким темновым счетом [40]. Во всех экспериментах по передаче квантового ключа использовались ослабленные лазерные импульсы для имитации источника одиночных фотонов. Такой подход уязвим с точки зрения атаки с разделением числа фотонов,

что значительно снижает максимальную дальность передачи ключа. Благодаря предложенной впоследствии схеме с использованием обманных состояний [41] данное ограничение было преодолено. В 2007 г. Пенг и др. впервые продемонстрировали квантовое распределение ключа с использованием обманных состояний с помощью детекторов с эффективностью 10% и темновым счетом на уровне 600 Гц при температуре минус 50°C.

Большие расстояния и высокие скорости генерации ключа были достигнуты при использовании высокочастотного стробирования с малыми значениями вероятности послеимпульсов. В 2007 г. Намеката и др. впервые осуществили эксперимент по квантовому распределению ключа с использованием технологии синусоидального стробирования ОЛФД [43]. На 500 МГц окончательная скорость передачи защищенного ключа составила 330 кбит/с на расстоянии в 15 км. Та же научная группа затем достигла скорости в 24 кбит/с на расстоянии более чем 100 км на частоте синхронизации 2 ГГц и улучшила характеристики ДОФ, добившись низкой вероятности темнового счета на строб, равной  $2.8 \times 10^{-8}$  при эффективности детектирования 6% [44]. В 2014 г. авторы провели эксперимент [45] по распределению квантового ключа с частотой повторения импульсов 1 ГГц с помощью классических оптических линий связи, в которых квантовые состояния и двунаправленные классические данные (10 Гбит/с) были объединены в одном кабеле с плотным мультиплексированием с разделением по длине волны. Скорость передачи ключа достигла 2.38 Мбит/с на 35 км, и предельная дальность между узлами распределения квантового ключа составила 70 км.

Благодаря коротким стробирующим импульсам и временам задержки, вероятность темнового отсчета на строб становится пренебрежимо малой, и послеимпульсы становятся основным шумовым фактором в КРК. По этой причине оптимальный температурный режим для эксплуатации ОЛФД может быть близок к комнатной температуре, что может быть оптимально для коммерческого использования систем КРК [46].

Для использования на расстояниях больше 100 км применяют, как правило, однофотонные детекторы на сверхпроводящих нанопроволоках. Тем не менее, в 2015 г. передача квантового ключа произошла на расстоянии более чем в 300 км по оптоволоконному кабелю с использованием малошумящих ОЛФД с ООС в ждущем режиме [47].

В 2016 г. была реализована генерация квантового ключа на расстоянии 404 км [48], для этого применялось оптоволоконно с низким коэффициентом затухания (0.16 дБ/км на длине волны 1550 нм). Скорость генерации квантового ключа составляла 1.15 бит/ч, и авторам потребовалось три месяца для генерации 2584 бит.

В 2017 г. были представлены пять достижений в области КРК: КРК “земля-самолет” [49] и “спутник-земля” [50, 51], распределение запутанных состояний с помощью спутника на расстоянии более 1200 км [52] и телепортация одиночных фотонных кубитов “земля-спутник” на расстояние до 1400 км [53]. Наконец, в 2018 г. у Ляо и его коллеги успешно реализовали КРК с обманными состояниями между спутником на низкой орбите и несколькими наземными станциями, разнесенными на 7600 км на Земле [54]. Таким образом, были сделаны существенные шаги в направлении реализации квантовых сетей на большие расстояния.

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Однофотонные лавинные фотодиоды на основе полупроводниковой гетероструктуры  $A^{III}B^V$  на данный момент являются наиболее практичным решением в области детектирования слабых оптических сигналов в диапазоне ближнего ИК. За прошедшие десятилетия разработчики микроэлектроники в данной области достигли значительных результатов по улучшению свойств таких однофотонных лавинных фотодиодов. Сама структура однофотонных лавинных фотодиодов со временем была значительно улучшена, например, появились однофотонные лавинные фотодиоды со встроенной отрицательной обратной связью – ОЛФД с ООС [30, 31]. Это сильно улучшило некоторые параметры фотодиодов, что дало рост производительности систем на их основе и облегчило проектирование гасящей электроники.

Также были разработаны однофотонные лавинные фотодиоды с интегрированными в чип системами пассивного, а затем и активного гашения лавин, что позволило нивелировать многие паразитные параметры, возникающие при соединении выводов корпуса фотодиода с управляющей гасящей электроникой, а также еще сильнее упростить последнюю. Подобные решения позволяют улучшить массогабаритные параметры разрабатываемых на их основе детекторов. Что касается схемотехнических решений в области детектирования одиночных фотонов, в данной области также были достигнуты определенные успехи – как для стробированных детекторов, так и для детекторов ждущего режима. Так, частота стробирования уже превысила 2 ГГц, что приближается к предельным значениям для коммерческих решений однофотонных лавинных фотодиодов [19]. Детекторы с высокочастотным стробированием довольно быстро нашли применение в технологии квантового распределения ключа. В данном обзоре мы рассмотрели различные технические достижения в технологиях ждущего режима, низкочастотного и высокочастотного стробирования, а также описали полезные схемотехнические

решения в области разработки электроники для детекторов одиночных фотонов.

Уменьшение размеров активной области ОЛФД может являться эффективным подходом для уменьшения темнового счета и вероятности послеимпульса, что показано в работе [55].

В последнее время вырос интерес к проектированию сверхпроводящих однофотонных детекторов на основе нанопроволок из различных материалов [56–58]. Во многом это стало возможным благодаря широкому распространению в мире технологии изготовления планарной оптики. Следует отметить, что эффективность подобных систем детектирования близка к идеальной – 92% при темновом счете 130 Гц [56] и все новые и новые материалы открываются и тестируются.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 17-71-20146).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Eisaman M.D., Fan J., Migdall A., Polyakov S.V.* Invited Review Article: Single-photon sources and detectors // *Rev. Sci. Instrum.* 2011. V. 82. I. 7. P. 071101.
2. *Kiktenko E.O., Pozhar N.O., Anufriev M.N., Trushechkin A.S., Yunusov R.R., Kurochkin Y.V., Lvovsky A.I., Fedorov A.K.* Quantum secured blockchain // *Quantum Sci. Technol.* 2018. V. 3. № 3. P. 035004.
3. *Yu C., Shangguan M., Xia H., Zhang J., Dou X., Pan J.* Fully integrated free-running InGaAs/InP single-photon detector for accurate lidar applications // *Opt. Express.* 2017. V. 25. P. 14611–14620.
4. *Zhang X., Shi Y., Shan Y., Sun Z., Qiao W., Zhang Y.* Enhanced v-optical time domain reflectometry using gigahertz sinusoidally gated InGaAs/InP single-photon avalanche detector // *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 2016. V. 55. P. 094101.
5. *Lee C., Johnson B., Jung T., Molnar A.* A  $72 \times 60$  Angle-Sensitive SPAD Imaging Array for Lens-less FLIM // *Sensors (Basel)*. 2016. V. 16. P. 1422.
6. *Al-Rawhani M., Hu C., Giagkoulovits C., Annese V., Cheah B.C., Beeley J., Velugotla S., Accarino C., Grant J., Mitra S., Barrett M., Cochran S., Cumming D.* Multimodal Integrated Sensor Platform for Rapid Biomarker Detection // *IEEE Trans. Biomed. Eng.* 2020. V. 67. I. 2. P. 614–623.
7. *Ceccarelli F., Gulinatti A., Labanca I., Rech I., Ghioni M.* Development and characterization of an  $8 \times 8$  SPAD-array module for gigacount per second applications // *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 2017. V. 10229. P. 102290E.
8. *Bennett C.H., Brassard G.* Quantum cryptography: public key distribution and coin tossing // *Proc. IEEE Int. Conf. Comp. Syst. Sign. Proc. Bangalore. India.* 1984. P. 175–179.
9. *Bennett C.H., Bessette F., Brassard G., Salvail L., Smolin J.J.* Experimental Quantum Cryptography // *J. of Cryptology.* 1992. V. 5. P. 3–28.
10. *Bedington R., Arrazola J.M., Ling A.* Progress in satellite quantum key distribution // *Npj. Quantum Inf.* 2017. V. 3. № 30.
11. *Toonabi A., Darareh M., Janbaz S.* A two-dimensional quantum key distribution protocol based on polarization-phase encoding // *Int. J. of Quantum Inf.* 2019. V. 17. № 7.
12. *Dutton N., Gyongy I., Parmesan L., Henderson R.* Single Photon Counting Performance and Noise Analysis of CMOS SPAD-Based Image Sensors // *Sensors (Basel)*. 2016. V. 16. P. 1122.
13. *Pernice W., Schuck C., Minaeva O., Li M., Goltsman G.N., Sergienko A.V., Tang H.X.* High-speed and high-efficiency travelling wave single-photon detectors embedded in nanophotonic circuits // *Nat. Commun.* 2012. V. 3. № 1325.
14. *Ribordy G., Gisin N., Guinnard O., Stucki D., Wegmuller M., Zbinden H.* Photon counting at telecom wavelengths with commercial InGaAs/InP avalanche photodiodes: Current performance // *J. Mod. Opt.* 2004. V. 51. P. 1381–1398.
15. *Beihune D.S., Risk W.P.* An autocompensating fiber-optic quantum cryptography system based on polarization splitting of light // *IEEE J. Quantum Electron.* 2000. V. 36. I. 3. P. 340–347.
16. *Tomita A., Nakamura K.* Balanced, gated-mode photon detector for quantum-bit discrimination at 1550 nm // *Opt. Lett.* 2002. V. 27. I. 20. P. 1827–1829.
17. *Namekata N., Sasamori S., Inoue S.* 800 MHz Single-photon detection at 1550-nm using an InGaAs/InP avalanche photodiode operated with a sine wave gating // *Opt. Express.* 2006. V. 14. I. 21. P. 10043–10049.
18. *Yuan Z.L., Kardynal B.E., Sharpe A.W., Shields A.J.* High speed single photon detection in the near infrared // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 91. I. 4.
19. *Zhang J., Thew R., Barreiro C., Zbinden H.* Practical fast gate rate InGaAs/InP single-photon avalanche photodiodes // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 95. I. 9.
20. *Zhang J., Eraerds P., Walenta N., Barreiro C., Thew R., Zbinden H.* 2.23 GHz gating InGaAs/InP single-photon avalanche diode for quantum key distribution // *Proc. SPIE.* 2010. V. 7681. P. 76810Z.
21. *Liang X., Liu J., Wang Q., Du D.B., Ma J., Jin G., Chen T., Zhang J., Pan J.W.* Fully integrated InGaAs/InP single-photon detector module with gigahertz sine wave gating // *Rev. Sci. Instrum.* 2012. V. 83. I. 8.
22. *Liang Y., Wu E., Chen X., Ren M., Jian Y., Wu G., Zeng H.* Low-Timing-Jitter Single-Photon Detection Using 1-GHz Sinusoidally Gated InGaAs/InP Avalanche Photodiode // *IEEE Photon. Technol. Lett.* 2011. V. 23. I. 13. P. 887–889.
23. *Ren M., Gu X., Liang Y., Kong W., Wu E., Zeng H.* Laser ranging at 1550 nm with 1-GHz sine-wave gated InGaAs/InP APD single-photon detector // *Opt. Express.* 2011. V. 19. I. 14. P. 13497–13502.
24. *Restelli A., Bienfang J.C., Migdall A.L.* Single-photon detection efficiency up to 50% at 1310 nm with an InGaAs/InP avalanche diode gated at 1.25 GHz // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 102. I. 14.
25. *Acerbi F., Anti M., Tosi A., Zappa F.* Design Criteria for InGaAs/InP Single-Photon Avalanche Diode // *IEEE Photonics J.* 2013. V. 5. I. 2.
26. *Rochas A., Guillaume-Gentil C., Gautier J., Pauchard A., Ribordy G., Zbinden H., Leblebici Y., Monat L.* ASIC for high-speed-gating and free running operation of SPADs // *Proc. SPIE.* 2007. V. 6583. P. 65830F.
27. *Thew R.T., Stucki D., Gautier J.D., Zbinden H.* Free-running InGaAs/InP avalanche photodiode with active quenching for single photon counting at telecom wavelengths // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 91. I. 20.

28. *Eraerds P., Legre M., Zhang J., Zbinden H., Gisin N.J.* Photon Counting OTDR: Advantages and Limitations // *J. Lightwave Technol.* 2010. V. 28. I. 6. P. 952–964.
29. *Hu C., Liu M., Zheng X., Campbell J.C.* Dynamic Range of Passive Quenching Active Reset Circuit for Single Photon Avalanche Diodes // *IEEE J. Quantum Electron.* 2010. V. 46. I. 1. P. 35–39.
30. *Korzh B., Lunghi T., Kuzmenko K., Boso G., Zbinden H.* Afterpulsing studies of low-noise InGaAs/InP single-photon negative-feedback avalanche diodes // *J. Mod. Opt.* 2014. V. 62. I. 14. P. 1151–1157.
31. *Boso G., Korzh B., Lunghi T., Zbinden H.* Low noise InGaAs/InP single-photon negative feedback avalanche diodes: characterization and applications // *Proc. SPIE.* 2015. V. 9492. P. 94920Q.
32. *Lunghi T., Barreiro C., Guinnard O., Houlmann R., Jiang X., Itzler M.A., Zbinden H.* Free-running single-photon detection based on a negative feedback InGaAs APD // *J. Mod. Opt.* 2012. V. 59. I. 17. P. 1481–1488.
33. *Yan Z., Hamel D.R., Heinrichs A.K., Jiang X., Itzler M.A., Jennewein T.* An ultra low noise telecom wavelength free running single photon detector using negative feedback avalanche diode // *Rev. Sci. Instrum.* 2012. V. 83. I. 7.
34. *Korzh B., Walenta N., Lunghi T., Gisin N., Zbinden H.* Free-running InGaAs single photon detector with 1 dark count per second at 10% efficiency // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 104. I. 8.
35. *Ribordy G., Gautier J.D., Gisin N., Gautier O., Zbinden H.* Automated ‘plug and play’ quantum key distribution // *Electron. Lett.* 1998. V. 34. I. 22. P. 2116–2117.
36. *Bourennane M., Gibson F., Karlsson A., Hening A., Jons-son P., Tsegaye T., Ljunggren D., Sundberg E.* Experiments on long wavelength (1550nm) “plug and play” quantum cryptography systems // *Opt. Express.* 1999. V. 4. I. 10. P. 383–387.
37. *Hughes R.J., Morgan G.L., Peterson C.G.* Quantum key distribution over a 48 km optical fibre network // *J. Mod. Opt.* 2000. V. 47. P. 533–547.
38. *Stucki D., Gisin N., Guinnard O., Ribordy G., Zbinden H.* Quantum key distribution over 67 km with a plug&play system // *New J. Phys.* 2002. V. 4. P. 41.
39. *Kosaka H., Tomita A., Nambu Y., Kimura T., Nakamura K.* Single-photon interference experiment over 100 km for quantum cryptography system using balanced gated-mode photon detector // *Electron. Lett.* 2003. V. 39. I. 16. P. 1199–1201.
40. *Gobby C., Yuan Z.L., Shields A.J.* Quantum key distribution over 122 km of standard telecom fiber // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 84. I. 19.
41. *Cova S., Ghioni M., Lacaíta A., Samori C., Zappa F.* Avalanche photodiodes and quenching circuits for single-photon detection // *Appl. Opt.* 1996. V. 35. I. 12. P. 1956–1976.
42. *Peng C.Z., Zhang J., Yang D., Gao W.B., Ma H.X., Yin H., Zeng H.P., Yang T., Wang X.B., Pan J.W.* Experimental Long-Distance Decoy-State Quantum Key Distribution Based on Polarization Encoding // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 98. I. 1.
43. *Namekata N., Fujii G., Inoue S.* Differential phase shift quantum key distribution using single-photon detectors based on a sinusoidally gated InGaAs/InP avalanche photodiode // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 91. I. 1.
44. *Namekata N., Takesue H., Honjo T., Tokura Y., Inoue S.* High-rate quantum key distribution over 100 km using ultra-low-noise, 2-GHz sinusoidally gated InGaAs/InP avalanche photodiodes // *Opt. Express.* 2011. V. 19. I. 11. P. 10632–10639.
45. *Patel K.A., Dynes J.F., Lucamarini M., Choi I., Sharpe A.W., Yuan Z.L., Penty R.V., Shields A.J.* Quantum key distribution for 10 Gb/s dense wavelength division multiplexing networks // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 104. I. 5.
46. *Comandar L.C., Fröhlich B., Lucamarini M., Patel K.A., Sharpe A.W., Dynes J.F., Yuan Z.L., Penty R.V., Shields A.J.* Room temperature single-photon detectors for high bit rate quantum key distribution // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 104. I. 2.
47. *Korzh B., Lim C.C.W., Houlmann R., Gisin N., Li M.J., Nolan D., Sanguinetti B., Thew R., Zbinden H.* Provably secure and practical quantum key distribution over 307 km of optical fibre // *Nat. Photonics.* 2015. V. 9. P. 163–168.
48. *Yin H.L., Chen T.Y., Yu Z.W., Liu H., You L.X., Zhou Y.H., Chen S.J., Mao Y., Huang M.Q., Zhang W.J., Chen H., Li M.J., Nolan D., Zhou F., Jiang X., Wang Z., Zhang Q., Wang X.B., Pan J.W.* Measurement-Device-Independent Quantum Key Distribution Over a 404 km Optical Fiber // *Phys. Rev. Lett.* 2016. V. 117. I. 19.
49. *Pugh C.J., Kaiser S., Bourgoin J.P., Jin J., Sultana N., Agne S., Anisimova E., Makarov V., Choi E., Higgins B.L., Jennewein T.* Airborne demonstration of a quantum key distribution receiver payload // *Quantum Sci. Technol.* 2017. V. 2. № 2. P. 0240029.
50. *Liao S.K., Lin J., Ren J.G. et al.* Space-to-Ground Quantum Key Distribution Using a Small-Sized Payload on Tiangong-2 Space Lab // *Chin. Phys. Lett.* 2017. V. 34. № 9. P. 090302.
51. *Takenaka H., Carrasco-Casado A., Fujiwara M., Kitamura M., Sasaki M., Toyoshima M.* Satellite-to-ground quantum-limited communication using a 50-kg-class microsatellite // *Nature Photon.* 2017. V. 11. P. 502–508.
52. *Yin J., Cao Y., Li Y.H. et al.* Satellite-based entanglement distribution over 1200 kilometers // *Science.* 2017. V. 356. I. 6343. P. 1140–1144.
53. *Ren J., Xu P., Yong H. et al.* Ground-to-satellite quantum teleportation // *Nature.* 2017. V. 549. P. 70–73.
54. *Liao S.K., Cai W.Q., Handsteiner J. et al.* Satellite-Relayed Intercontinental Quantum Network // *Phys. Rev. Lett.* 2018. V. 120. I. 3.
55. *Zavodilenko V., Losev A., Miller A., Kurochkin V., Kurochkin Y.* Dependence of InGaAs/InP avalanche photodiode based single photon detector’s noise characteristics on the photodiode’s active area // *J. Phys. Conf. Ser.* 2017. V. 917. I. 6. P. 062034.
56. *Zadeh I.E., Los J.W.N., Gourgues R. B. M., Steinmetz V., Bulgarini G., Dobrovolskiy S.M., Zwiller V., Dorenbos S.N.* Single-photon detectors combining high efficiency, high detection rates, and ultra-high timing resolution // *APL Photonics.* 2017. V. 2. I. 11.
57. *Korneev A., Korneeva Y., Florya I., Semenov A., Goltsman G.* Photon Switching Statistics in Multistrip Superconducting Single-Photon Detectors // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2018. V. 28. I. 7. P. 1–4.
58. *Korneev A., Kovalyuk V., An P., Golikov A., Zubkova E., Ferrari S., Kahl O., Pernice W., Goltsman G.* Superconducting single-photon detector for integrated waveguide spectrometer // *EPJ Web of Conf.* 2018. V. 190. P. 1–2.

УДК 621.382

## ВЛИЯНИЕ ДИЭЛЕКТРИКОВ ЗАТВОРОВ ПОЛЕВЫХ ГРАФЕНОВЫХ ТРАНЗИСТОРОВ НА ВОЛЬТ-АМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

© 2021 г. И. И. Абрамов<sup>а, \*</sup>, Н. В. Коломейцева<sup>а</sup>, В. А. Лабунов<sup>а</sup>,  
И. А. Романова<sup>а</sup>, И. Ю. Щербакова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Учреждение образования “Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники”,  
ул. П. Бровки, 6, Минск, 220013 Республика Беларусь

\*E-mail: nanodev@bsuir.edu.by

Поступила в редакцию 05.08.2020 г.

После доработки 08.08.2020 г.

Принята к публикации 20.08.2020 г.

Проведено моделирование полевых графеновых транзисторов на основе однослойного графена с использованием разработанной упрощенной комбинированной самосогласованной модели. С ее применением осуществлено сравнение результатов расчетов вольт-амперных характеристик пяти приборов с одинаковыми геометрическими параметрами с различающимися материалами подзатворного диэлектрика верхнего затвора. Проанализировано влияние толщины диэлектриков верхнего и нижнего затворов на передаточные вольт-амперные характеристики двухзатворных полевых графеновых транзисторов.

DOI: 10.31857/S0544126921010026

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Значительное внимание в настоящее время в области микро- и нанoeлектроники уделяется разработке приборных структур на основе 2D материалов, в частности, на графене [1, 2]. Графен обладает рядом уникальных свойств для создания новой элементной базы микро- и нанoeлектроники, а именно: высокой подвижностью носителей заряда, амбиполярностью, высокой проводимостью. Так, полевые графеновые транзисторы (ПГТ) могут найти применение в высокоскоростной электронике, особенно в аналоговых и радиочастотных устройствах [3].

Существенное различие физики функционирования полевых транзисторов на основе полупроводниковых материалов и полевых графеновых транзисторов обусловило необходимость создания моделей именно для ПГТ. Принципиальное отличие наглядно проявляется на передаточных характеристиках ПГТ, имеющих области дырочной проводимости слева от точки Дирака и электронной проводимости справа от точки Дирака. В последние годы моделям графеновых полевых транзисторов, а также получению экспериментальных образцов этих приборов посвящено большое число работ, что, в частности, отражено в обзоре по компактным моделям ПГТ [4].

Такие модели могут разрабатываться на основе: диффузионно-дрейфовой модели с различного рода модификациями [5–7]; кинетического урав-

нения Больцмана с модификациями [8, 9]; функций Грина [10]; формулы Ландауэра [11]. Модели также могут предназначаться для однослойных [7, 11], двухслойных [12, 13] и многослойных [14] ПГТ. В работе [15] описана модель для предложенной конструкции туннельного транзистора на графене.

В данной работе приведено краткое описание предложенной упрощенной комбинированной самосогласованной модели полевого транзистора на основе однослойного графена (рис. 1), а также результаты моделирования, полученные с ее ис-

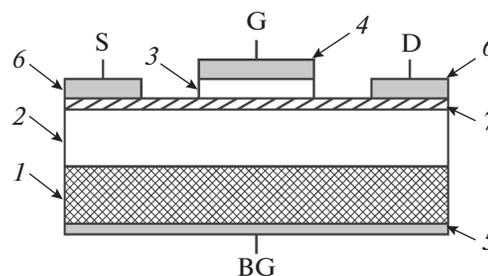


Рис. 1. Поперечное сечение двухзатворного ПГТ на основе однослойного графена: S — исток; G — верхний затвор; BG — нижний затвор; D — сток; 1 — подложка; 2 — диэлектрик нижнего затвора; 3 — диэлектрик верхнего затвора; 4 — металл верхнего затвора; 5 — металл нижнего затвора; 6 — металл истока и стока; 7 — графен.

пользованием. Исследовано влияние диэлектриков затворов ПГТ на их вольт-амперные характеристики (ВАХ).

## 2. МОДЕЛЬ

Предложенная модель построена на основе уравнений квантовой диффузионно-дрейфовой модели [16, 17] и относится к классу комбинированных согласно классификации [17, 18]. В модели электростатический потенциал канала и квантовая емкость рассчитываются самосогласованно с помощью итерационного метода. При реализации алгоритма передаточных характеристик использован метод дихотомии для учета сопротивлений стока  $R_d$  и истока  $R_s$ . Детальное описание модели приведено в статьях [19–21]. Поэтому здесь приведем основные соотношения модели, являющейся комбинацией физико-топологической и электрической моделей.

На первом этапе в модели вычисляются емкости верхнего  $C_{gt}$  и нижнего  $C_{gb}$  затворов. Далее самосогласованно рассчитывается электростатический потенциал  $V$  с применением итерационного метода по формулам [22, 23]:

$$V = \frac{C_{gt}(V_{ig} - V_{ig0} - V_a) + C_{gb}(V_{beff} - V_a)}{C_{gt} + C_{gb} + \alpha C_q}, \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{1 + \frac{q^2 V^2}{(kT \ln(4))^2}} + 1 \right), \quad (2)$$

$$C_q = \frac{2q^3}{\pi(\hbar V_F)^2} |V|, \quad (3)$$

где  $C_{gt}$ ,  $C_{gb}$  – емкости верхнего, нижнего затворов,  $\alpha$  – коэффициент емкости ( $\alpha = 0.5$  при  $q|V| \gg kT$ ),  $q$  – заряд электрона,  $\hbar$  – постоянная Планка, деленная на  $2\pi$ ,  $V_F$  – скорость Ферми, равная  $V_F = 10^6$  м/с,  $V_{ig}$  – напряжение на верхнем затворе,  $V_{beff}$  – эффективное напряжение на нижнем затворе,  $V_{ig0}$  – напряжение Дирака для верхнего затвора,  $V$  – электростатический потенциал канала,  $V_a$  изменяется в диапазоне от 0 до  $V_{ch}$ ,  $V_{ch}$  – полное падение напряжения в канале,  $L$  – длина канала,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура окружающей среды.

Система уравнений (1)–(3) решается итерационно до тех пор, пока поправка электростатического потенциала в канале не достигнет заданного значения.

На втором этапе на основе найденного электростатического потенциала в канале рассчитывается общая плотность заряда листа графена  $Q$  согласно [24]:

$$Q = \frac{q\pi(kT)^2}{3(\hbar V_F)^2} + \frac{q^3 V^2 + q\Delta^2}{\pi(\hbar V_F)^2}. \quad (4)$$

Далее вычисляется эффективная подвижность носителей заряда в графене  $\mu$ , учитывающая подвижности электронов и дырок, а именно [23]:

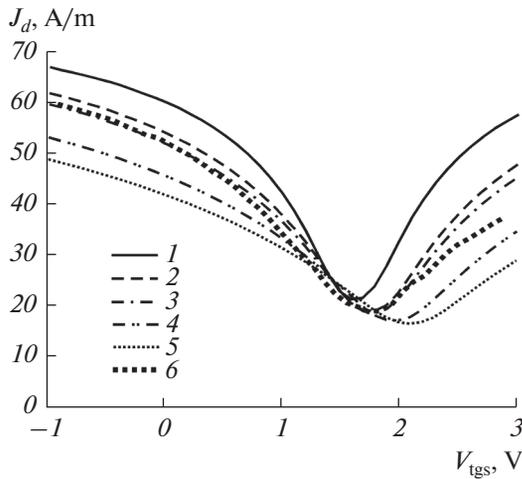
$$\mu = \left( \frac{14(\mu_p - \mu_n) \left( \frac{\pi(kT)^2}{3(\hbar V_F)^2} + \frac{q^2}{\pi(\hbar V_F)^2} V^2 \right) V}{\left( \frac{\pi(kT)^2}{3(\hbar V_F)^2} + \frac{q^2 V^2 + \Delta^2}{\pi(\hbar V_F)^2} \right) \sqrt{1 + \frac{q^2}{(kT \ln(4))^2} V^2}} + h \right) \frac{m}{m + V^2}, \quad (5)$$

где  $\mu_p$  и  $\mu_n$  – подвижности электронов и дырок соответственно,  $\Delta$  – неоднородность электростатического потенциала,  $h$  и  $m$  – согласующие параметры модели.

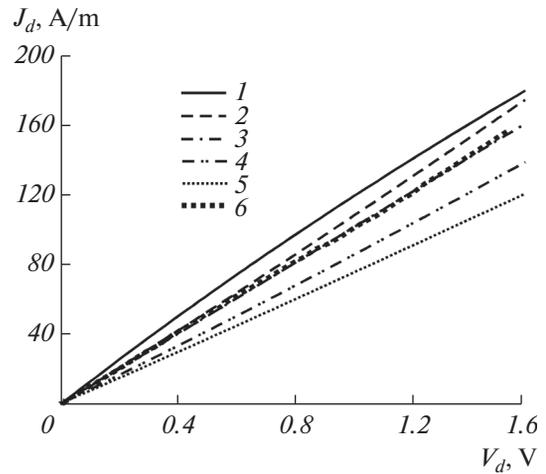
Ток стока определяется по формуле, полученной из квантовой диффузионно-дрейфовой модели, а именно [25, 26]:

$$I_d = \frac{W \int_0^{V_{ch}} \mu Q dV}{L + \left| \int_0^{V_{ch}} \frac{\mu}{V_{sat}} dV \right|}, \quad (6)$$

где  $W$  – ширина канала,  $V_{sat}$  – скорость насыщения.



**Рис. 2.** Передаточные ВАХ двухзатворного ПГТ со следующими диэлектриками верхнего затвора: 1 – HfO<sub>2</sub>; 2 – SiC; 3 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4 – h-BN; 5 – SiO<sub>2</sub>; 6 – экспериментальные данные для ПГТ с диэлектриком Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Рис. 3.** Выходные ВАХ двухзатворного ПГТ со следующими диэлектриками верхнего затвора: 1 – HfO<sub>2</sub>; 2 – SiC; 3 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4 – h-BN; 5 – SiO<sub>2</sub>; 6 – экспериментальные данные для ПГТ с диэлектриком Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Скорость насыщения вычисляется на основе модели [24] и позволяет учитывать рассеяние на оптических фононах:

$$V_{sat} = \begin{cases} \frac{2V_F}{\pi}, & \text{если } |Q_{net}| \leq q|\rho_{crit}| \\ \frac{2q\Omega}{\pi^2 \hbar V_F |Q_{net}|} \sqrt{\frac{\pi(\hbar V_F)^2 |Q_{net}|}{q} - \left(\frac{\hbar\Omega}{2}\right)^2}, & \text{если } |Q_{net}| > q|\rho_{crit}|, \end{cases} \quad (7)$$

$$\rho_{crit} = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{\Omega}{V_F} \right),$$

где  $\rho_{crit}$  – критическая плотность носителей заряда,  $Q_{net}$  – плотность заряда носителей в канале ( $Q_{net} = |\alpha C_q V|$ );  $\hbar\Omega$  – эффективная энергия оптических фононов.

Отметим, что, если не учитывать квантовые явления и падения напряжений на областях стока и истока, то в этом случае  $V_{ch} = V_d$  ( $V_d$  – напряжение, прикладываемое к стоку относительно истока), а соотношение (6) приводит к традиционной диффузионно-дрейфовой модели, используемой многими авторами (иногда с модификациями и коррекциями [5–7, 22, 27]) при расчете тока стока ПГТ.

На заключительном этапе получения передаточных ВАХ ПГТ для учета падений напряжений на сопротивлениях областей стока  $R_d$  и истока  $R_s$ , необходимо перерасчитать ток стока  $I_d$  при фиксированном напряжении стока  $V_d$ , применяя оптимизационный метод. Нами использовался метод дихотомии [19–21]. Этот метод с успехом применялся для решения гораздо более сложных задач многомерного численного моделирования фраг-

ментов кремниевых СБИС [28, 29]. Только в частном случае, когда не учитываются сопротивления областей стока  $R_d$  и истока  $R_s$ , т.е.  $R_d = R_s = 0$ , перерасчет тока не требуется [26, 30].

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Тестирование разработанной модели и соответствующего программного обеспечения проводилось на примере расчета передаточных и выходных ВАХ двухзатворного ПГТ [31] с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в качестве верхнего подзатворного диэлектрика при комнатной температуре. Как следует из рис. 2 и 3, было достигнуто хорошее согласование результатов моделирования с экспериментальными данными как для передаточных характеристик<sup>1</sup>, так и для выходных характеристик ПГТ. Это позволяет с большим доверием относиться к приводимым далее теоретическим результатам.

На рис. 2 и 3 представлены расчеты для пяти различных ПГТ с одинаковыми геометрическими размерами, но различающиеся материалом диэлектрика верхнего затвора. Помимо Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [32] прочие диэлектрики выбирались по принципу

<sup>1</sup> Здесь и далее для удобства сравнения приведены не токи, а плотности токов.

**Таблица 1.** Параметры передаточных характеристик ПГТ

ПГТ	$I_{dmax}/I_{dmin}$ (в точке $-1$ В от точки Дирака)	$I_{dmax}/I_{dmin}$ (в точке $-2$ В от точки Дирака)	$I_{dmax}/I_{dmin}$ (в точке $+1$ В от точки Дирака)
Кривая 1 (HfO <sub>2</sub> )	2.45	3.00	2.43
Кривая 2 (SiC)	2.32	3.03	2.31
Кривая 3 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	2.25	2.97	2.24
Кривая 4 (h-BN)	2.00	2.73	2.01
Кривая 5 (SiO <sub>2</sub> )	1.83	2.51	1.76

**Таблица 2.** Диэлектрические проницаемости и параметры рассеяния для графена на различных подложках

Диэлектрик	HfO <sub>2</sub>	SiC	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	h-BN	SiO <sub>2</sub>
Диэлектрическая проницаемость $\epsilon$	22.0	9.7	8.9	5.09	3.9
$\hbar\omega_{opt}$ , мэВ	21.6	116.0	55	101.7	58.9

используемых в приводимых экспериментальных научно-исследовательских работах, посвященных графеновым транзисторам, а именно: диоксид кремния SiO<sub>2</sub> [33], карбид кремния SiC [34], диоксид гафния HfO<sub>2</sub> [11, 35–37], гексагональный нитрид бора h-BN [38]. Материалом подложки для всех исследуемых ПГТ являлся легированный кремний, а материалом диэлектрика нижнего затвора – диоксид кремния.

На рис. 2 приведены результаты расчетов передаточных ВАХ исследуемых приборов при комнатной температуре и напряжении на стоке  $V_d = 0.6$  В, а на рис. 3 – выходные характеристики ПГТ при фиксированном напряжении на верхнем затворе равном  $V_{gt} = -1$  В. Из рис. 3 видно насколько существенно влияние на ВАХ материала диэлектрика верхнего затвора ПГТ. Кривая 1 соответствует ПГТ с диэлектриком верхнего затвора HfO<sub>2</sub>, кривая 2 – SiC, кривая 3 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, кривая 4 – h-BN, кривая 5 – SiO<sub>2</sub>.

В табл. 1 приведены результаты расчетов размаха тока для передаточных характеристик всех пяти ПГТ. Если следовать принципам работы полевых транзисторов, то наилучшими являются приборы с наибольшим размахом тока, т.е. отношением максимального и минимального токов стока прибора.

Рассмотрим область дырочной проводимости, находящуюся левее точки Дирака. При меньшем размахе в точке  $-1$  В и при большем размахе в точке  $-2$  В относительно точки Дирака лучшими являются ПГТ с HfO<sub>2</sub> (табл. 1), и далее по нисходящей SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, h-BN, SiO<sub>2</sub>.

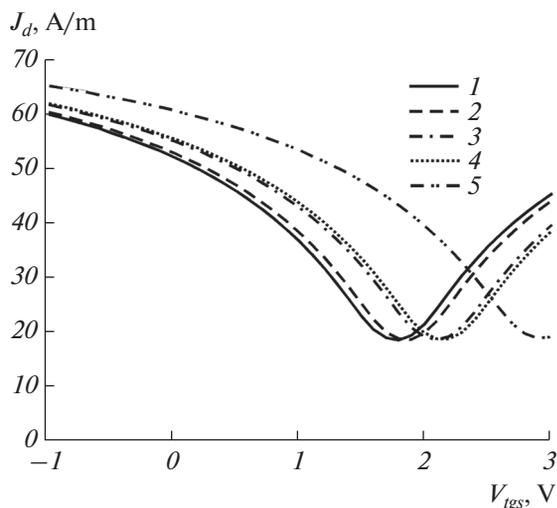
Влияние диэлектриков на ВАХ ПГТ обусловлено их различной диэлектрической проницаемостью, которая влияет на емкости затворов, а

также различной энергией оптических фононов для данных материалов с расположенным на них слоем графена. Соответствующие данные для расчетов были взяты из работы [39] для диэлектриков SiO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, SiC, h-BN и из работ [23, 40] для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (табл. 2). Интересно заметить, что в области электронной проводимости правее точки Дирака значения размахов  $I_{dmax}/I_{dmin}$  близки к аналогичным значениям в области дырочной проводимости, что связано с определенной симметрией передаточных ВАХ относительно точки Дирака.

Асимметричность поведения передаточных характеристик в областях электронной и дырочной проводимости обусловлена главным образом контактным сопротивлением. На рис. 2 видно смещение точки Дирака вправо, если проследить поведение кривых 1–5 (рис. 2), для соответствующих ПГТ с различными диэлектриками верхнего затвора. Это обусловлено уменьшением диэлектрической проницаемости диэлектриков верхнего затвора, от наибольшей для HfO<sub>2</sub>  $\epsilon = 22.0$  до наименьшей для SiO<sub>2</sub>  $\epsilon = 3.9$  (табл. 2).

Для лучшего понимания влияния верхнего и нижнего диэлектриков на передаточные характеристики ПГТ рассмотрим влияние по отдельности каждого из параметров, а именно: диэлектрической проницаемости нижнего затвора, диэлектрической проницаемости верхнего затвора, рассеяния на оптических фононах, а также толщин верхнего и нижнего затворов.

На рис. 4 иллюстрируется влияние  $\epsilon$  диэлектрика нижнего затвора на передаточные ВАХ двухзатворного ПГТ. На рис. 4 наглядно проявляется смещение точки Дирака в область более высоких напряжений по мере увеличения  $\epsilon$  диэлектрика нижнего затвора.

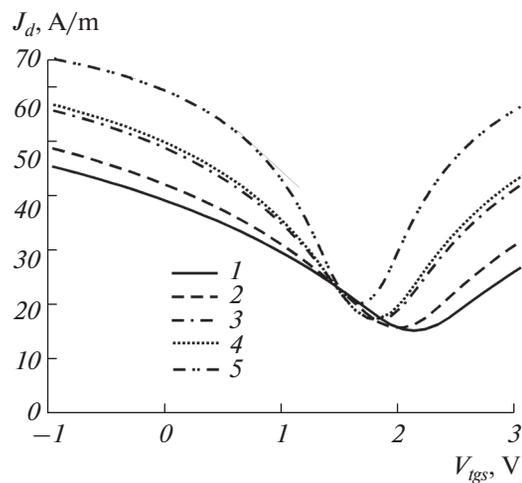


**Рис. 4.** Передаточные ВАХ двухзатворного ПГТ при различных  $\epsilon$  диэлектрика нижнего затвора: 1 –  $\text{SiO}_2$  ( $\epsilon_b = 3.9$ ); 2 –  $\text{h-BN}$  ( $\epsilon_b = 5.09$ ); 3 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\epsilon_b = 8.9$ ); 4 –  $\text{SiC}$  ( $\epsilon_b = 9.7$ ); 5 –  $\text{HfO}_2$  ( $\epsilon_b = 22.0$ ).

Для сравнения рассмотрим изменение диэлектрической проницаемости верхнего затвора (рис. 5). Здесь наблюдается обратная зависимость, т.е. чем больше диэлектрическая проницаемость, тем сильнее смещается точка Дирака в область более низких напряжений, а ток стока и соотношение максимального тока к минимальному растут. Изменение по току гораздо более заметно.

Таким образом, видно, что влияние диэлектрика верхнего затвора на ток стока сильнее, чем диэлектрика нижнего затвора, что объясняется значительным различием в емкостях затворов, которые вычисляются на основе  $\epsilon$  диэлектрика соответствующего затвора.

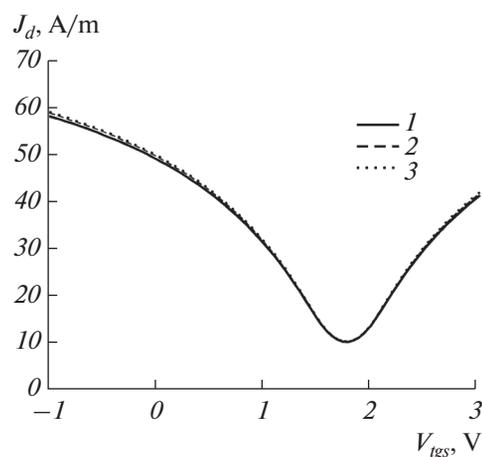
Рассмотрим пример ПГТ с верхним подзатворным диэлектриком  $\text{HfO}_2$  и нижним –  $\text{SiO}_2$ . В этом случае емкость на единицу площади верхнего затвора составляет  $1.2 \times 10^{-2} \text{ Ф/м}^2$ , а нижнего –  $1.5 \times 10^{-4} \text{ Ф/м}^2$ . Различие этих емкостей на два порядка влияет на вычисляемый в дальнейшем электростатический потенциал в канале (см. формулу (1)), а следовательно, и на ток стока, т.е. ВАХ прибора. Смещение графиков влево или вправо также определяются значением электростатического потенциала, и, следовательно, соответствующих параметров (кроме диэлектрических проницаемостей, важно значение прикладываемого смещения к верхнему и нижнему затворам, а также напряжение Дирака для верхнего затвора). Как показали исследования, при неизменных прочих параметрах, если  $\epsilon$  диэлектрика верхнего затвора больше, чем  $\epsilon$  диэлектрика нижнего затвора, смещение точки Дирака на передаточных ВАХ будет вправо, и чем больше это отличие, тем сильнее смещение (рис. 5).



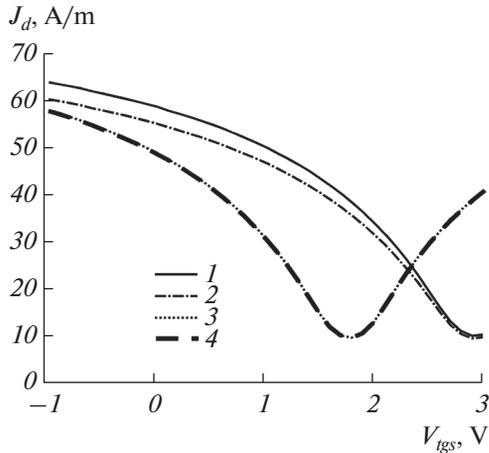
**Рис. 5.** Передаточные ВАХ двухзатворного ПГТ при различных  $\epsilon$  диэлектрика верхнего затвора: 1 –  $\text{SiO}_2$  ( $\epsilon_t = 3.9$ ); 2 –  $\text{h-BN}$  ( $\epsilon_t = 5.09$ ); 3 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\epsilon_t = 8.9$ ); 4 –  $\text{SiC}$  ( $\epsilon_t = 9.7$ ); 5 –  $\text{HfO}_2$  ( $\epsilon_t = 22.0$ ).

Из рис. 6 видно, что изменение рассеяния на оптических фононах оказывает незначительное влияние на характеристики приборов. Значения рассеяния на оптических фононах для данных расчетов взяты из различных источников: кривая 1 соответствует  $\hbar\omega_{opt} = 55.0 \text{ мэВ}$  [40], кривая 2 –  $\hbar\omega_{opt} = 75.0 \text{ мэВ}$  [24]. Значение  $\hbar\omega_{opt} = 85.0 \text{ мэВ}$  (кривая 3) приведено для сравнения. Как следует из проведенных расчетов, влияние этого параметра следует рассматривать совместно с диэлектрической проницаемостью материала.

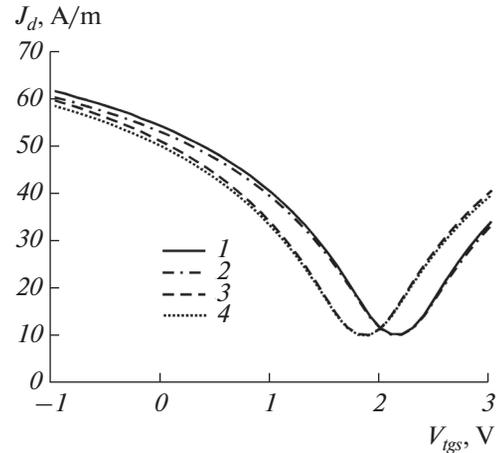
Влияние оптических фононов для различных материалов нижнего затвора проиллюстрировано



**Рис. 6.** Передаточные ВАХ двухзатворного ПГТ с различными значениями рассеяния на оптических фононах: 1 –  $\hbar\omega_{opt} = 55 \text{ мэВ}$  [41]; 2 –  $\hbar\omega_{opt} = 75 \text{ мэВ}$  [24]; 3 –  $\hbar\omega_{opt} = 85 \text{ мэВ}$ .



**Рис. 7.** Передаточные ВАХ двухзатворного ПГТ с рассеянием на оптических фонах соответствующие различным диэлектрикам нижнего затвора: 1 –  $\epsilon_b = 22.0$  (HfO<sub>2</sub>),  $\hbar\omega_{opt} = 55$  мэВ; 2 –  $\epsilon_b = 22.0$  (HfO<sub>2</sub>),  $\hbar\omega_{opt} = 21.6$  мэВ; 3 –  $\epsilon_b = 3.9$  (SiO<sub>2</sub>),  $\hbar\omega_{opt} = 58.9$  мэВ; 4 –  $\epsilon_b = 3.9$  (SiO<sub>2</sub>),  $\hbar\omega_{opt} = 55.0$  мэВ.



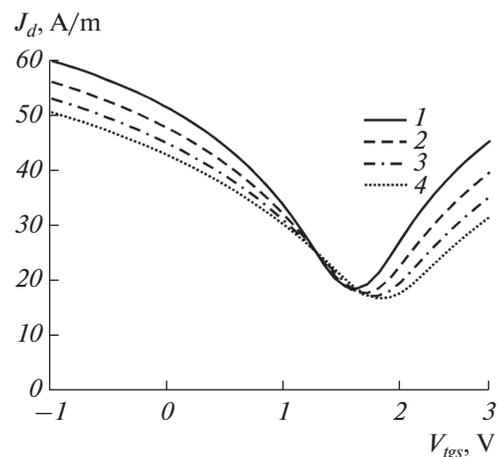
**Рис. 8.** Передаточные ВАХ двухзатворного ПГТ с рассеянием на оптических фонах соответствующие различным диэлектрикам нижнего затвора: 1 –  $\epsilon_b = 9,7$  (SiC),  $\hbar\omega_{opt} = 116,0$  мэВ; 2 –  $\epsilon_b = 9,7$  (SiC),  $\hbar\omega_{opt} = 55,0$  мэВ; 3 –  $\epsilon_b = 5,09$  (h-BN),  $\hbar\omega_{opt} = 101,7$  мэВ; 4 –  $\epsilon_b = 5,09$  (h-BN),  $\hbar\omega_{opt} = 55,0$  мэВ.

на рис. 7 и 8. В данных примерах использован верхний затвор из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ( $\epsilon_t = 8.9$ ), а диэлектрики нижних затворов изменяются. Было оценено влияние изменения, вызванное рассеянием на оптических фонах для различных материалов относительно соответствующего Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, т.е.  $\hbar\omega_{opt} = 55.0$  мэВ. Для каждого из материалов это влияние незначительно (например, для кривых 3 и 4 рис. 7, соответствующих нижнему диэлектрику SiO<sub>2</sub>). Это объясняется малым отличием рассеяния на оптических фонах для SiO<sub>2</sub> ( $\hbar\omega_{opt} = 58,9$  мэВ) и для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\hbar\omega_{opt} = 55.0$  мэВ). Наибольшее отличие имеет место для кривых 1 и 2 рис. 7, соответствующих нижнему диэлектрику HfO<sub>2</sub>. Отметим, что так как  $\hbar\omega_{opt} = 21.6$  мэВ для HfO<sub>2</sub> отличается от Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с  $\hbar\omega_{opt} = 55.0$  мэВ в меньшую сторону, то и токи стока соответственно уменьшаются, в отличие от всех других случаев (кривые 1 и 2 рис. 8 для SiC, кривые 3 и 4 рис. 8 для h-BN, кривые 2 и 3 рис. 7 для SiO<sub>2</sub>), для которых ток стока для соответствующего материала увеличивается.

Было также проведено исследование влияния толщины верхнего подзатворного диэлектрика на передаточные характеристики ПГТ с диэлектриком Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Его толщина варьировалась от 15 до 30 нм с шагом 5 нм, что соответствует кривым с 1 по 4 на рис. 9. Как следует из рис. 9, точка Дирака с увеличением толщины диэлектрика смещается в область более высоких значений напряжений на верхнем затворе, а размах токов снижается. Это связано с тем, что увеличение толщины диэлектрика приводит к уменьшению емкости верхнего

затвора, и как следствие к изменению электростатического потенциала в канале ПГТ, который в свою очередь влияет на ВАХ прибора.

На рис. 10 приведены передаточные ВАХ двухзатворного ПГТ с различными толщинами диэлектрика нижнего затвора. Толщина диэлектрика варьировалась от 300 до 420 нм с шагом 60 нм, что соответствует кривым с 1 по 3. Установлено, что влияние на ВАХ толщины нижнего затвора незначительно. Видно, что с увеличением толщины диэлектрика точка Дирака немного смещается в область более низких значений напряжения на



**Рис. 9.** Передаточные ВАХ двухзатворного ПГТ с различными толщинами диэлектрика верхнего затвора: 1 –  $d_{ig} = 15$  нм; 2 –  $d_{ig} = 20$  нм; 3 –  $d_{ig} = 25$  нм; 4 –  $d_{ig} = 30$  нм.

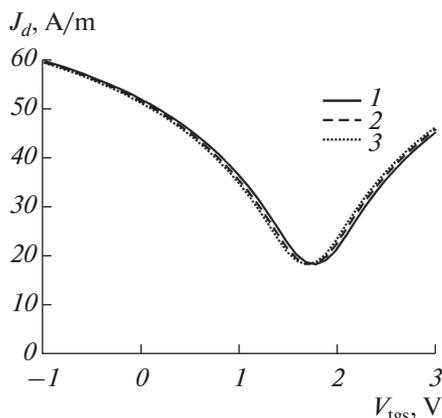


Рис. 10. Передаточные ВАХ двухзатворного ПГТ с различными толщинами диэлектрика нижнего затвора: 1 –  $d_{bg} = 300$  нм; 2 –  $d_{bg} = 360$  нм; 3 –  $d_{bg} = 420$  нм.

верхнем затворе, а размах токов на характеристиках остается фактически неизменным. Это связано с тем, что емкость на единицу площади нижнего затвора значительно меньше соответствующей емкости верхнего затвора, а следовательно, оказывает меньшее влияние на изменение электростатического потенциала в канале, и в результате на передаточные ВАХ ПГТ.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, с помощью предложенной упрощенной комбинированной самосогласованной модели ПГТ показано существенное влияние материала диэлектрика верхнего затвора на выходные и передаточные вольт-амперные характеристики полевых транзисторов на основе однослойного графена. Проведен анализ рассчитанных характеристик пяти ПГТ, различающихся диэлектриком верхнего затвора. Установлено, что наибольшим соотношением максимального тока стока к минимальному на ВАХ обладает ПГТ с  $\text{HfO}_2$ , а наименьшим – ПГТ с  $\text{SiO}_2$ . В целом, результаты для всех пяти ПГТ приводят к выводу о приемлемых рабочих характеристиках исследованных транзисторов.

Установлено, что изменение толщины диэлектрика нижнего затвора (в пределах десятков нанометров) незначительно влияет на ВАХ ПГТ, но даже небольшое изменение толщины диэлектрика верхнего затвора (несколько единиц нанометров) приводит к видимым изменениям характеристик прибора, что очевидно будет важным при изготовлении приборов.

Программы, реализующие модель, включены в систему моделирования наноэлектронных устройств NANODEV [41, 42], разрабатываемую в БГУИР с 1995 года.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы научных исследований “Конвергенция” Республики Беларусь и была частично доложена на 29-ой Международной Крымской конференции “СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии”, Севастополь, Россия, 8–14 сентября 2019 г.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ferrari A.C., Bonaccorso F., Fal'ko V., Novoselov K.S. et al. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems // *Nanoscale*. 2015. V. 7. P. 4598–4810.
2. Ратников П.В., Силин А.П. Двумерная графеновая электроника: современное состояние и перспективы // *Успехи физических наук*. 2018. Т. 188. № 12. С. 1249–1287.
3. Beyond CMOS. International Roadmap for Devices and Systems. 2018.
4. Lu N., Wang L., Li L., Liu M. A review for compact model of graphene field-effect transistors // *Chin. Phys. B*. 2017. V. 26. № 3. P. 036804-1–18.
5. Zhuang F., Deng W., Ma X., Huang J. A model of carrier density and drain current for monolayer graphene field-effect transistors // *AIP Advances*. 2019. V. 9. P. 025222-1–7.
6. Aguirre-Morales J.-D., Frégonèse S., Mukherjee C., Wei W., Happy H., Maneux C., Zimmer T. A Large-signal monolayer graphene field-effect transistor compact model for RF-circuit applications // *IEEE Trans. Electron Dev.* 2017. V. 64. № 10. P. 4302–4309.
7. Meric I., Han M.Y., Young A.F., Ozyilmaz B., Kim P., Shepard K.L. Current saturation in zero-bandgap, top-gated graphene field-effect transistors // *Nature Nanotech.* 2008. V. 3. № 11. P. 654–659.
8. Scott B., Leburton J. Modeling of the output and transfer characteristics of graphene field-effect transistors // *Nanotechnology*. IEEE Trans. 2011. V. 10. № 5. P. 1113–1119.
9. Wang L., Peng S., Wang W., Xu G., Ji Z., Lu N., Li L., Jin Z., Liu M. Surface-potential-based physical compact model for graphene field effect transistor // *J. Appl. Phys.* 2016. V. 120. № 8. P. 084509-1–6.
10. Nguyen V.H., Bournel A., Chassat C., Dollfus P. Quantum transport of Dirac fermions in graphene field effect transistors // *International Conference on Simulation of semiconductor processes and devices (SISPAD)*. 2010. P. 9–12.
11. Pugnaghi C., Grassi R., Gnudi A., Lecce V.D., Gnani E., Reggiani S., Baccarani G. Semianalytical quantum model for graphene field-effect transistors // *J. Appl. Phys.* 2014. V. 116. № 11. P. 114505-1–5.
12. Szafraniek B.N., Fiori G., Schall D., Neumaier D., Kurz H. Current saturation and voltage gain in bilayer graphene field effect transistors // *Nano Lett.* 2012. V. 12. № 3. P. 1324–1328.
13. Pasadas F., Jiménez D. Large-signal model of the bilayer graphene field-effect transistor targeting radio-frequency applications: Theory versus experiment // *J. Appl. Phys.* 2015. V. 118. № 24. P. 244501-1–7.
14. Umoh I.J., Kazmierski T.J., Al-Hashimi B. Multilayer graphene FET compact circuit-level model with temperature effects // *IEEE Trans. Nanotechnology*. 2014. V. 13. № 4. P. 805–813.

15. *Сви́цов Д.А., Вьюрков В.В., Лукичев В.Ф., Орликов-ский А.А., Буренков А., Охснер Р.* Туннельные полевые транзисторы на основе графена // *Физика и техника полупроводников*. 2013. Т. 47. Вып. 2. С. 244–250.
16. *Абрамов И.И.* Проблемы и принципы физики и моделирования приборных структур микро- и нанoeлектроники. VIII. Нанотранзисторы с МДП-структурой // *Нано- и микросистемная техника*. 2010. № 9. С. 27–37. № 10. С. 28–41. № 11. С. 29–42.
17. *Абрамов И.И.* Основы моделирования элементов микро- и нанoeлектроники. LAP LAMBERT Academic Publishing, Saarbrücken, Germany, 2016. 444 с.
18. *Абрамов И.И.* Лекции по моделированию элементов интегральных схем. М.–Ижевск: НИЦ РХД, 2005. 152 с.
19. *Абрамов И.И., Коломейцева Н.В., Лабунов В.А., Романова И.А., Щербакова И.Ю.* Моделирование полевых графеновых транзисторов с одним и двумя затворами в различных режимах функционирования // *Нанотехнологии, разработка, применение: XXI век*. 2018. № 3. С. 16–24.
20. *Абрамов И.И., Коломейцева Н.В., Лабунов В.А., Романова И.А., Щербакова И.Ю.* Моделирование передаточных характеристик двухзатворных полевых графеновых транзисторов // *Нано- и микросистемная техника*. 2018. № 11. С. 643–650.
21. *Abramov I., Labunov V., Kolomejtseva N., Romanova I., Shcherbakova I.* Simulation of graphene field-effect transistors and resonant tunneling diodes based on carbon nanomaterials // *Proc. SPIE*. Editors Vladimir F. Lukichev, Konstantin V. Rudenko. 2019. V. 11022. P. 110220F-1–11.
22. *Thiele S.A., Schaefer J.A., Schwierz F.* Modeling of graphene metal-oxide-semiconductor field-effect transistors with gapless large-area graphene channels // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 107. № 9. P. 094505-1–8.
23. *Tian J., Katsounaros A., Smith D., Hao Y.* Graphene field-effect transistor model with improved carrier mobility analysis // *IEEE Trans. Electron. Dev.* 2015. V. 62. № 10. P. 3433–3440.
24. *Landauer G.M., Jimenez D., Gonzalez J.L.* An accurate Verilog-A compatible compact model for graphene field-effect transistors // *IEEE Trans. Nanotechnol.* 2014. V. 13. № 5. P. 895–904.
25. *Абрамов И.И., Коломейцева Н.В., Лабунов В.А., Романова И.А.* Моделирование полевых графеновых транзисторов с одним и двумя затворами // *Нано- и микросистемная техника*. 2017. Т. 19. № 12. P. 714–721.
26. *Abramov I.I., Labunov V.A., Kolomejtseva N.V., Romanova I.A.* Simulation of field-effect transistors and resonant tunneling diodes based on graphene // *Proc. SPIE*. Editors Vladimir F. Lukichev, Konstantin V. Rudenko. 2016. V. 10224. P. 102240V-1–10.
27. *Zhu W., Linghu C., Zhang J., Zhang L., Yu Z.* Compact model of graphene field effect transistors and its application in circuit simulation of RF mixer consisting of GFETs and CMOS // *International Conference on Simulation of semiconductor processes and devices (SISPAD)*. 2012. P. 79–82.
28. *Абрамов И.И., Харитонов В.В.* Методы и алгоритмы трехмерного численного моделирования полупроводниковых приборов и структур // *Электронное моделирование*. 1990. Т. 12. № 5. С. 39–45.
29. *Абрамов И.И., Харитонов В.В.* Численное моделирование физических процессов в элементах и фрагментах кремниевых БИС и СБИС // *Электронное моделирование*. 1992. Т. 14. № 4. С. 49–56.
30. *Абрамов И.И., Коломейцева Н.В., Лабунов В.А., Романова И.А.* Моделирование электрических характеристик полевых графеновых транзисторов с использованием упрощенной комбинированной модели // *Материалы 26-й Международной Крымской конференции “СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии”*, 2016, Россия, Севастополь. Т. 7. С. 1534–1540.
31. *Wang H., Hsu A., Antoniadis D.A., Palacios T.* Compact virtual-source current-voltage model for top- and back-gated graphene field-effect transistors // *IEEE Trans. Electron. Dev.* 2011. V. 58. № 5. P. 1523–1533.
32. *Yang H., Qin S., Zheng X., Wang G., Tan Y., Peng G., Zhang X.* An Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gating substrate for the greater performance of field effect transistors based on two-dimensional materials // *Nanomaterials*. 2017. V. 7. № 10. P. 286–294.
33. *Mackin C.E.* Electrolyte-gated graphene field-effect transistors: modeling and applications. Thesis. Massachusetts Institute of Technology, Department of Electrical Engineering and Computer Science, 2015. 55 p.
34. *Moon J., Curtis D., Bui S., Hu M., Gaskill D., Tedesco J., Asbeck P., Jernigan G., VanMil B., Myers-Ward R., Eddy C., Campbell P., Weng X.* Top-gated epitaxial graphene FETs on Si-face SiC wafers with a peak transconductance of 600 ms/mm // *IEEE Electron Dev. Lett.* 2010. V. 31. № 4. P. 260–262.
35. *Kedzierski J., Hsu P.-L., Reina A., Kong J., Healey P., Wyatt P., Keast C.* Graphene-on-insulator transistors made using c on Ni chemical-vapor deposition // *IEEE Electron Dev. Lett.* 2009. V. 30. № 7. P. 745–747.
36. *Petrone N., Meric I., Chari T., Shepard K.L., Hone J.* Graphene field-effect transistors for radio-frequency flexible electronics // *J. Electron. Dev. Society*. 2015. V. 3. № 1. P. 44–48.
37. *Wei W., Belhaj M., Deokar G., Mele D.* Fabrication and characterization of CVD-grown graphene based field-effect transistor // *Proc. 44th Eur. Microw. Conf. (EuMC)*. 2014. P. 367–370.
38. *Meric I., Dean C., Young A., Hone J., Kim P., Shepard K.L.* Graphene field-effect transistors based on boron nitride gate dielectrics // *Proc. IEEE Electron Dev. Meeting*. 2010. P. 23.2.1–23.2.4.
39. *Perebeinos V., Avouris P.* Inelastic scattering and current saturation in graphene // *Phys. Rev. B*. 2010. V. 81. № 19. P. 195442-1–8.
40. *Konar A., Fang T., Jena D.* Effect of high-k gate dielectrics on charge transport in graphene-based field-effect transistors // *Phys. Rev. B. Condens. Matter Mater. Phys.* 2010. V. 82. P. 115452-1–3.
41. *Абрамов И.И., Гончаренко И.А., Игнатенко С.А., Королев А.В., Новик Е.Г., Рогачев А.И.* Система моделирования нанoeлектронных приборов – NANODEV // *Микроэлектроника*. 2003. Т. 32. № 2. С. 124–133.
42. *Abramov I.I., Baranoff A.L., Goncharenko I.A., Kolomejtseva N.V., Bely Y.L., Shcherbakova I.Y.* A nanoelectronic device simulation software system NANODEV: New opportunities // *Proc. of SPIE*. Editors Kamil A. Valiev, Alexander A. Orlikovsky. 2010. V. 7521. P. 75211E1-1–11.

УДК 621.382:621.3.011:621.314.1:514.8

## ДРОБНО-КВАДРАТИЧНАЯ АППРОКСИМАЦИЯ И ИНВАРИАНТНЫЕ СВОЙСТВА КРИВОЙ НАМАГНИЧИВАНИЯ NICKEL STEEL CARPENTER 49

© 2021 г. А. А. Пенин<sup>а, \*</sup>, Ю. Б. Савва<sup>б, \*\*</sup>, А. С. Сидоренко<sup>а, б, \*\*\*</sup><sup>а</sup>Институт электронной инженерии и нанотехнологий им. Д. Гицу,  
ул. Академией, 3/3, Кишинев, MD2028 Молдова<sup>б</sup>Орловский государственный университет имени И.С. Тургенева,  
ул. Комсомольская, 95, Орел, 302026 Россия

\*E-mail: aapenin@mail.ru

\*\*E-mail: su\_fio@mail.ru

\*\*\*E-mail: sidorenko.anatoli@gmail.com

Поступила в редакцию 17.08.2020 г.

После доработки 21.09.2020 г.

Принята к публикации 21.09.2020 г.

Предложен обоснованный класс зависимостей для формальной аппроксимации статических характеристик различных электронных приборов на основе теории нелинейных цепей. Зависимости представляют простые дробно-линейные и дробно-квадратичные выражения (частный случай рациональных функций), удобные для инженерных расчетов. С другой стороны, эти зависимости интерпретируются как проективные преобразования в терминах проективной геометрии. Проективные преобразования сохраняют инвариант – сложное отношение (двойная пропорция) четырех выборок изменяемых параметров режима (токи, сопротивление, напряжение). Привлекательным свойством сложного отношения является взаимное сокращение погрешностей измерения параметров режима. Отсюда следуют прямые формулы перерасчета параметров режима, которые обладают групповыми свойствами. Рассмотрен пример аппроксимации характеристики намагничивания и относительной магнитной проницаемости Nickel Steel Carpenter 49, установлены инварианты для индукции и магнитной проницаемости. Полученные результаты представляют интерес для различных областей электроники и спинтроники.

*Ключевые слова:* кривая намагничивания, нелинейная характеристика, аппроксимация, активный двухполюсник, проективные преобразование, сложное отношение

DOI: 10.31857/S0544126921020071

### ВВЕДЕНИЕ

При разработке различных радиоэлектронных устройств необходимы упрощенные математические модели вольтамперных характеристик ВАХ используемых электронных приборов [1, 2]. Традиционно такими приборами являются транзисторы разных типов, фотоэлектрические преобразователи, электронные лампы и другие электронные компоненты [3–5]. В настоящее время ведутся разработки и исследования приборов спинтроники (транзисторы, сенсоры, сверхпроводящие вентили, которые характеризуются высокой чувствительностью к управляющему магнитному полю) [6–9].

Теоретические ВАХ, полученные из анализа физических моделей приборов приводят к сложным аналитическим выражениям и необходимости упрощающей аппроксимации. Такой подход в большей степени характерен для транзисторов [10, 11]. Для приборов с ферро магнитными

материалами чаще всего применяется непосредственно формальная аппроксимация [12], позволяющая получить явные выражения, с той или иной точностью описывающие фактические кривые [13]. Сравнение различных выражений проведено в [14–16].

Несмотря на многообразие электронных приборов и разные физические принципы их работы, можно отметить подобие ВАХ, в связи с чем возникает задача обобщения и унификации моделей приборов. Так, например, в [17] вводится понятие обобщенного экспоненциального элемента, который описывает характеристики таких электронных приборов, как ламповый диод, полупроводниковые диоды и транзисторы. Предложены единые аппроксимации для полевых и биполярных транзисторов, ламповых приборов [18]. Также рассматривается задача поиска “универсальной” аналитической функции, которая была бы относительно простой, включала ряд параметров,

вариации которых обеспечивали бы необходимую гибкость в изменении ее формы [19]. Для аппроксимаций широко используется гиперболический тангенс [1, 20].

Подобные функции известны для представления кривых намагничивания и петли гистерезиса [21]. В частности, привлекают внимание рациональные функции разных порядков, позволяющие описать кривую намагничивания в широкой области изменения напряженности магнитного поля [22–27].

Анализ многообразия аппроксимирующих функций показывает, что формальный характер и отсутствие физического смысла входящих параметров не позволяет целенаправленно их модифицировать. Достаточно сложные выражения затрудняют проведение аналитических инженерных расчетов.

В связи с изложенными вопросами, актуальна задача поиска физически обоснованного базового подхода, который дал бы целый класс удобных для инженерной практики зависимостей для описания характеристик различных электронных приборов.

Если абстрагироваться от физики процессов, все эти приборы – нелинейные элементы (сопротивления, активные двухполюсники) электрических цепей. Так, например, разрабатывается схема замещения нелинейного или управляемого двухполюсника [28]. В частности, базовый подход можно рассматривать на основе теории нелинейных цепей [29] – в этом случае получается обоснованный класс кривых и удобных дробно-линейных (гиперболических) и дробно-квадратичных выражений, как частный случай рациональных функций второго порядка.

Далее, дробно-квадратичные и более простые дробно-линейные выражения представляют проективные преобразования (перемещения точек, линий и т.д.) в терминах проективной геометрии. Предложенный в работе метод анализа соответствующих электрических цепей использует подобные преобразования.

Проективные преобразования сохраняют инвариант – сложное отношение (двойная пропорция) четырех выборок параметров режима (например, токи и сопротивления) в разных участках цепи. В качестве трех выборок удобно использовать характерные значения параметров режима (короткое замыкание, холостой ход и т.д.), которые задаются на качественном уровне, а четвертой выборкой является текущее значение параметра. Изменения фактических значений параметров режима вводятся иным образом в отличие, от как бы очевидных, но формальных изменений в виде приращений. В прикладном плане получаем, например, измерение сопротивления нагрузки на выходе цепи через токи на входе. В этом случае

привлекает внимание структура выражения сложного отношения – ошибки измерения входных токов взаимно сокращаются. В частности, метод сложного отношения позволяет повысить точность средств измерения с дробно – линейной шкалой [30, 31].

В настоящей работе приводится сам базовый подход, полученные функции, их инварианты, подобие к характеристикам ряда электронных приборов. Рассмотрен пример аппроксимации кривой намагничивания и магнитной проницаемости магнитного материала Nickel Steel Carpenter 49 дробно-квадратичными выражениями, определяются соответствующие инварианты.

### БАЗОВЫЙ ПОДХОД И ОБОСНОВАНИЕ ДРОБНО- КВАДРАТИЧНОЙ АППРОКСИМАЦИИ

В теории электрических цепей рассматриваются традиционные источники энергии как источники напряжения и/или тока с линейной вольт-амперной характеристикой ВАХ. Также развиваются представления об источниках энергии с самоограничением тока нагрузки [29]. Такой источник или активный двухполюсник имеет ВАХ характерного вида – кривая 1 на рис. 1.

В первом квадранте активный двухполюсник отдает энергию, а его ВАХ имеет выпуклый характер относительно линейной характеристики 2. В этом случае режим меняется от короткого замыкания  $SC$  (напряжение нагрузки  $V = 0$ , а ток соответствует  $I^{SC}$ ) до холостого хода  $OC$ , когда напряжение нагрузки соответствует  $V^{OC}$ . Во втором и четвертом квадрантах активный двухполюсник уже потребляет энергию, но происходит ограничение тока даже при увеличении напряжения нагрузки. В зависимости от степени выпуклости, кривая 1 приближается к линии 2 или ступенчатой характеристике 3. Горизонтальный участок характеристики 3 соответствует идеальному источнику тока  $I^{SC}$ , а вертикальный участок – идеальному источнику напряжения  $V^{OC}$ .

Наличие таких точек характерных режимов, как  $SC$  и  $OC$ , позволяет рассматривать активный двухполюсник с самоограничением тока нагрузки как эквивалентный генератор с нелинейным внутренним сопротивлением  $R_i$  на рис. 2.

Пусть режим меняется от короткого замыкания  $SC$  до холостого хода  $OC$  за счет изменения сопротивления нагрузки  $R_L$  – тогда увеличивается напряжение нагрузки  $V$ , но ток нагрузки  $I(V)$  незначительно уменьшается из-за большого значения сопротивления  $R_i > R_L$ . При дальнейшем увеличении сопротивления нагрузки, уже напряжение нагрузки  $V \leq V^{OC} = V_0$  изменяется незначительно из-за малого значения сопротивления

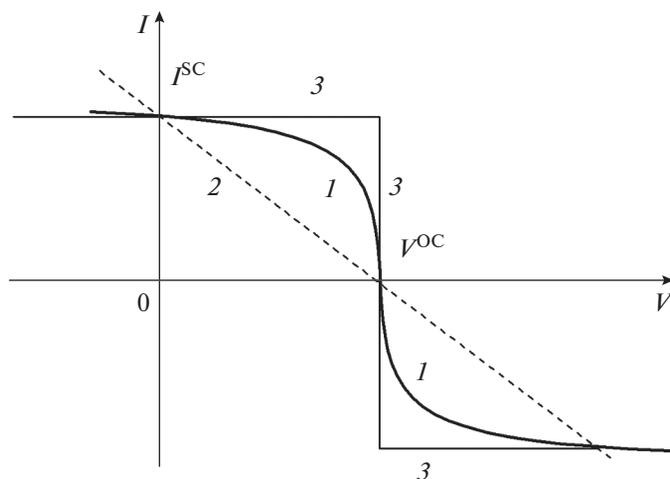


Рис. 1. Типичные нагрузочные характеристики активного двухполюсника. 1 – выпуклая, 2 – линейная, 3 – ступенчатая.

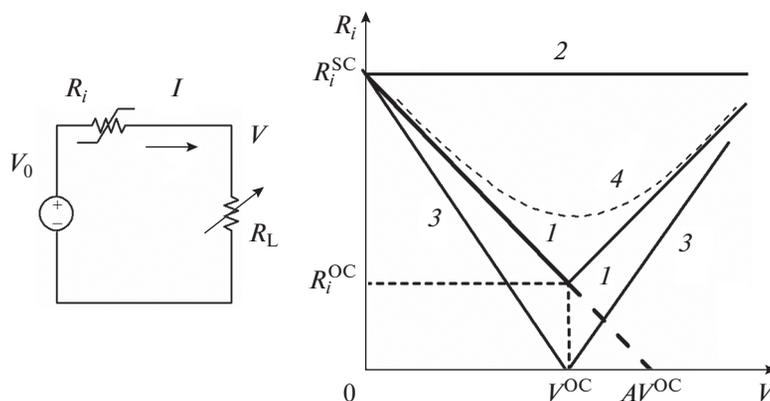


Рис. 2. Эквивалентный генератор активного двухполюсника и зависимости его внутреннего сопротивления. 1 – самоограничение тока для области  $V \leq V^{OC}$  и 2 – реальный источник напряжения, 3 – идеальный источник тока, 4 – самоограничение тока во всей области напряжения.

$R_i < R_L$ . Таким образом, в зависимость от значения параметра  $A$ , прямая линия 1 может приближаться к прямой 2 или к прямой 3.

Соответствующее уравнение ВАХ имеет вид

$$I(V) = I^{SC} A \frac{1 - V/V^{OC}}{A - V/V^{OC}}.$$

Это дробно-линейное выражение соответствует уравнению гиперболы. Параметр  $A$  определяет степень выпуклости кривой 1 на рис. 1 для области  $V \leq V^{OC}$ . Если  $A \rightarrow \infty$ , кривая 1 вырождается в прямую 2. Если  $A = 1$ , получается линия 3. Аналогичное выражение получается для области  $V \geq V^{OC}$ .

Две прямые линии 1 можем заменить одной ветвью гиперболы 4. Тогда получается симметричная характеристика на рис. 3а, которая соответствует выражению с одним параметром  $a$

$$\frac{I(V_i)}{AI^{SC}} = \frac{V_i/aV^{OC}}{\sqrt{1 + (V_i/aV^{OC})^2}}, \quad V_i = V_0 - V.$$

Эта зависимость близка к типовой передаточной характеристике полевого *MOSFET* транзистора и ее аппроксимации через гиперболический тангенс [1]. Представляет интерес подобие этой кривой к изменению сопротивления сверхпроводящих структур в зависимости от температуры, магнитного поля, подобие к кривой гистерезиса [32, 33] и амплитудной характеристики СВЧ транзисторного усилителя многочастотных сигналов [34, 35].

Обобщение и видоизменение характеристик активного двухполюсника проводится за счет изменения положения гиперболы 4 на рис. 2. Так, несимметричная характеристика на рис. 3а представляет дробно-квадратичное выражение с двумя параметрами  $a, c$

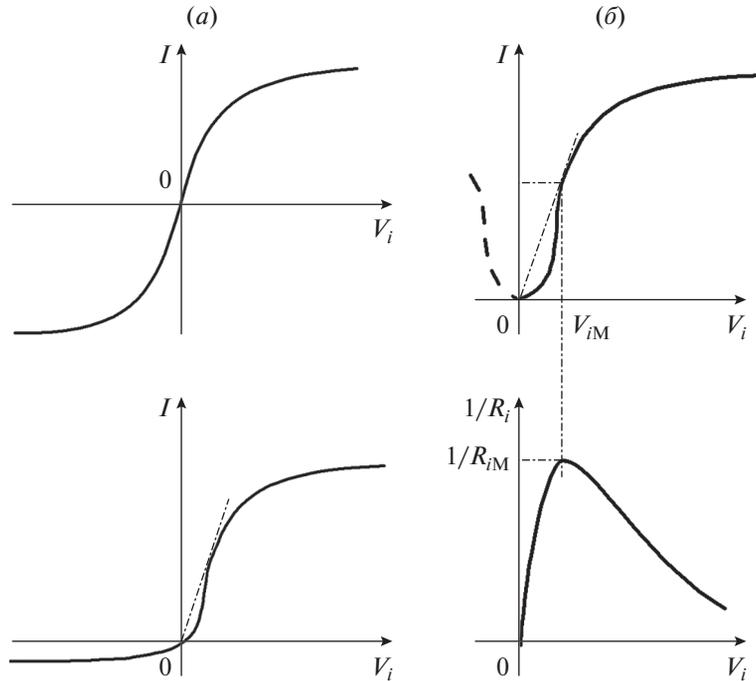


Рис. 3. Типичные нагрузочные характеристики. (а) Однозначные: симметричная и несимметричная, (б) двузначные.

$$V_i^2 = \frac{c^2 I^2}{-I^2 + aI + 1}. \quad (1)$$

В свою очередь, двузначные характеристики на рис. 3б соответствуют выражениям

$$\frac{I}{2V_{iM}/R_{iM}} = \frac{(V_i/V_{iM})^2}{(V_i/V_{iM})^2 + 1}, \quad \frac{1/R_i}{1/R_{iM}} = \frac{2V_i/V_{iM}}{(V_i/V_{iM})^2 + 1}.$$

Эти кривые совпадают с зависимостями для амплитудной характеристики усилителя многочастотных сигналов на лампах бегущей волны [36, 37].

Выражение (1) в данном случае примет вид

$$H^2 = \frac{c^2 B^2}{-B^2 + aB + 1}. \quad (2)$$

Привычное прямое выражение  $B(H)$  соответствует решению квадратного уравнения (2), но для простоты и большей наглядности будем использовать обратную зависимость в виде

$$H(B) = \frac{cB}{\sqrt{-B^2 + aB + 1}}. \quad (3)$$

Методом выбранных двух точек определяем коэффициенты аппроксимации  $a, c$  (см. табл. 1).

Точка 1 соответствует максимальным значениям в выбранной рабочей области, а точка 2 —

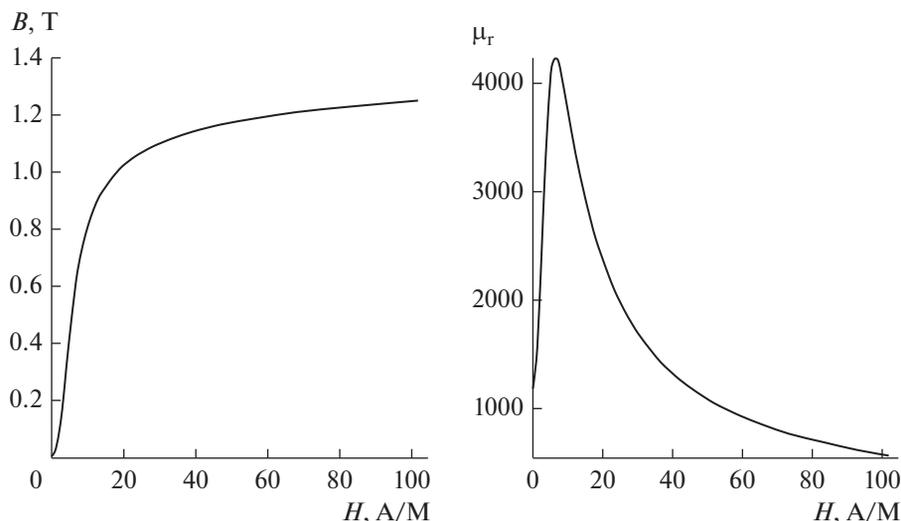
### КРИВАЯ НАМАГНИЧИВАНИЯ НИКЕЛЯ КАК НЕСИММЕТРИЧНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Графики зависимостей индукции  $B(H)$  и относительной магнитной проницаемости  $\mu_r(H)$  Nickel Steel Carpenter 49 от напряженности магнитного поля [38] представлены на рис. 4. Учитывая высокую чувствительность приборов спинтроники к магнитному полю, напряженность поля ограничиваем значением порядка 40–100 А/М. Даже в этом случае проявляется участок насыщения значений индукции.

Рассмотрим особенности кривой намагничивания, что позволит обосновать выбор аппроксимирующей функции. На начальном участке проявляется характерный изгиб кривой. Поэтому используем однозначную несимметричную характеристику на рис. 3а.

Таблица 1. Выбранные значения параметров для определения двух коэффициентов аппроксимации

Точка	1	2
$H$	41.9326	19.223
$B$	1.1507	1.01128



**Рис. 4.** Зависимости индукции и относительной магнитной проницаемости от напряженности магнитного поля для Nickel Steel Carpenter 49.

промежуточная. Совмещенные графики представлены на рис. 5а.

Как видно, аппроксимирующая кривая не проявляет изгиб в начальной области, хотя этот изгиб должен быть. Для этого надо использовать третью точку в отрицательной области значений этой кривой, поэтому вводим три коэффициента аппроксимации  $a, b, c$  согласно выражению

$$H(B) = \frac{cB}{\sqrt{-B^2 + aB + b}} \tag{4}$$

Методом выбранных трех точек определяем коэффициенты аппроксимации  $a, b, c$  (см. табл. 2).

Подбор значения  $B$  для точки 3 обеспечивает необходимый изгиб. Совмещенные графики представлены на рис. 5б. Как видно, погрешность по  $H$  для  $B = 0.6$  составляет величину порядка 15%, поэтому надо увеличить выпуклость кривой (4).

**Вариант 1.** Используем выражение (4) без знака радикала в виде

$$H(B) = \frac{cB}{-B^2 + aB + b} \tag{5}$$

Методом выбранных трех точек, согласно табл. 2, определяем коэффициенты аппроксимации. Совмещенные графики представлены на рис. 5в. Как видно, кривые хорошо совпадают даже для  $H >$

$> 40$  А/м, но погрешность по  $H$  для  $B = 0.8$  Т составляет величину порядка 5%. Чтобы уменьшить погрешность, уменьшим значения точки 1 в табл. 2. Пусть  $B = 1.0945$   $H = 28.9693$ . Совмещенные графики представлены на рис. 5г.

Как видно, кривые хорошо совпадают даже для заданного значения  $H = 40$  А/м, а погрешность по  $H$  для  $B = 0.8$  Т составляет величину порядка 3%.

**Вариант 2.** Обращает на себя внимание связь значений коэффициентов  $a, b$ . Можно положить, что  $b = 1 - a$ . Тогда выражение (5) примет вид

$$H(B) = \frac{cB}{-B^2 + aB + (a - 1)} \tag{6}$$

Методом выбранных двух точек, согласно табл. 3, определяем коэффициенты аппроксимации.

Совмещенные графики представлены на рис. 5д. Погрешность по  $H$  для  $B = 0.8$  Т составляет величину порядка 4%. Таким образом, получена вполне удовлетворительная для инженерной практики простая аппроксимация. Далее используем этот вариант.

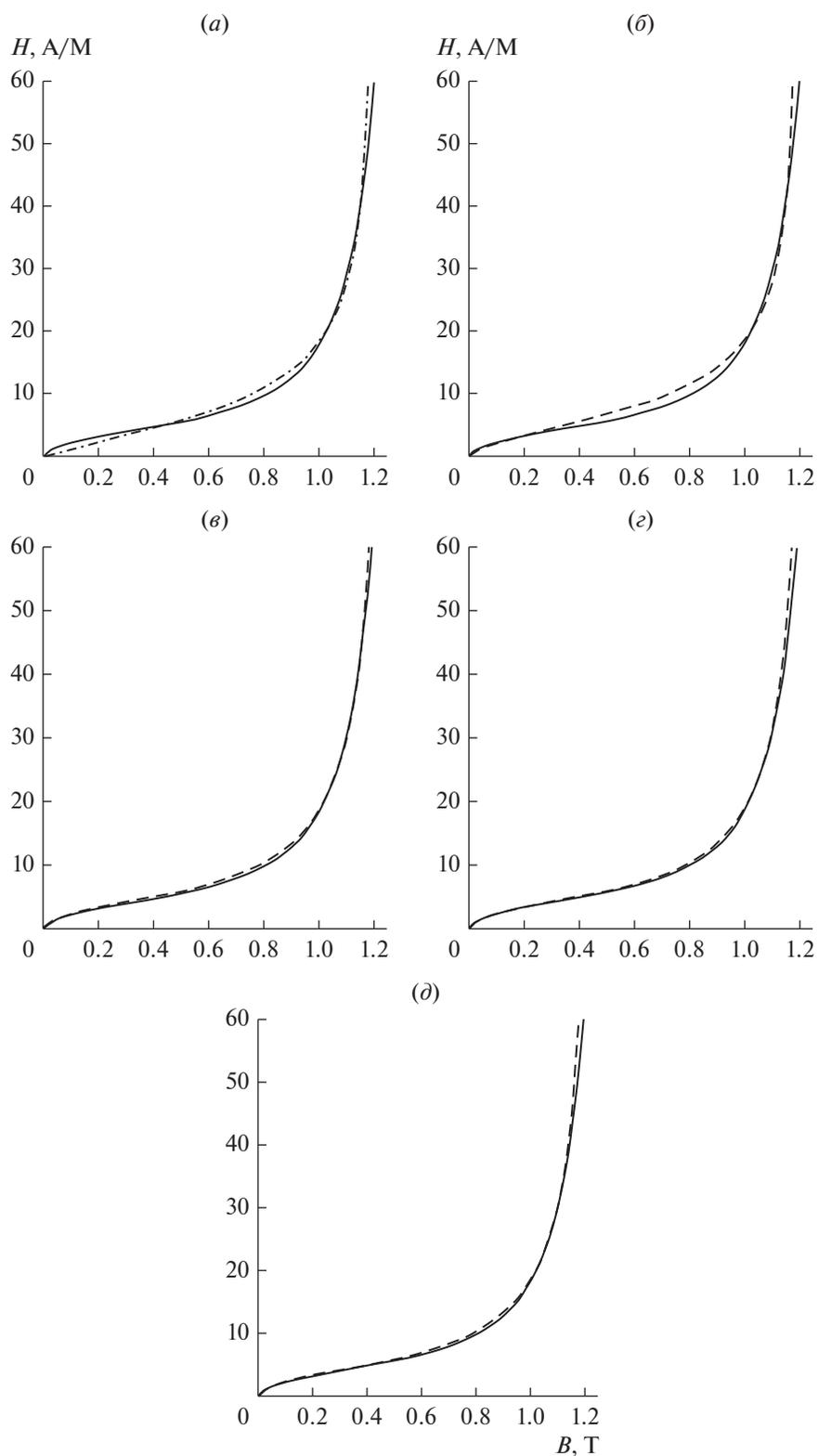
### АППРОКСИМАЦИЯ МАГНИТНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

Из уравнения (6) следует прямое выражение

$$B(H) = \frac{(aH - c) + \sqrt{(aH - c)^2 + 4H(a - 1)}}{2H} \tag{7}$$

Тогда абсолютная магнитная проницаемость

$$\mu(H) = \frac{B}{H} = \frac{(aH - c) + \sqrt{(aH - c)^2 + 4H(a - 1)}}{2H^2} \tag{8}$$



**Рис. 5.** Совмещенные графики зависимостей напряженности от индукции; сплошная линия – фактическая зависимость, штриховая линия – с коэффициентами аппроксимации. (а) Два коэффициента  $a = 0.36203$ ,  $c = 11.08185$ ; (б) три коэффициента  $a = 1.09317$ ,  $b = 0.12114$ ,  $c = 8.54195$ ; (е) три коэффициента  $a = 1.15003$ ,  $b = 0.15268$ ,  $c = 5.53598$ ; (z) три коэффициента  $a = 1.1505$ ,  $b = 0.14$ ,  $c = 5.53019$ ; (д) два коэффициента  $a = 1.14594$ ,  $c = 5.3533$ .

**Таблица 2.** Выбранные значения параметров для определения трех коэффициентов аппроксимации

Точка	1	2	3
<i>H</i>	41.9326	19.223	-20
<i>B</i>	1.1507	1.01128	-0.1

**Таблица 3.** Выбранные значения параметров для определения двух коэффициентов аппроксимации

Точка	1	2
<i>H</i>	28.9693	2.1327
<i>B</i>	1.0945	0.0997

Для полученных коэффициентов аппроксимации  $a = 1.14594$ ,  $c = 5.3533$  построим график зависимости (8), совмещенный по масштабу с фактической относительной проницаемостью на рис. 6.

Как видно, получается хорошее совпадение кривых даже в расширенной области по *H*.

Для дальнейшего анализа выразим магнитную проницаемость через индукцию,

$$\mu(B) = \frac{B}{H(B)} = \frac{-B^2 + aB + (a-1)}{c} \tag{9}$$

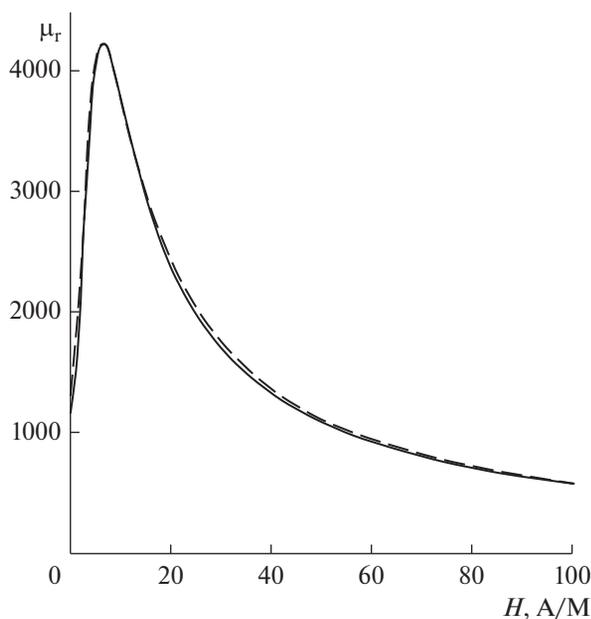
Графики этой параболы и исходной зависимости  $H(B)$  представлены на рис. 7.

Характерные значения кривых:

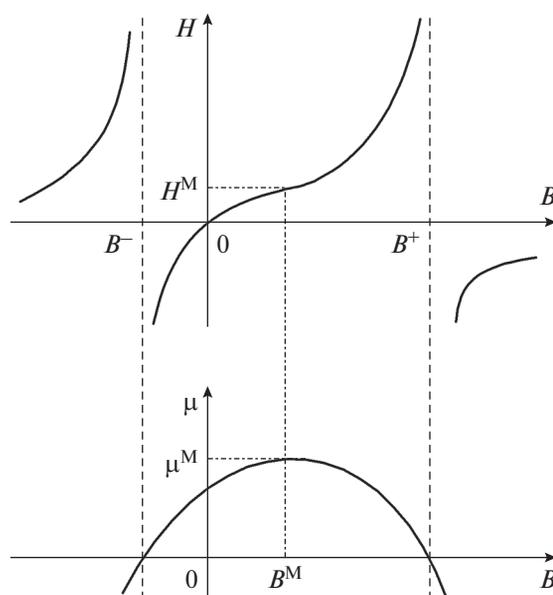
$$\mu^M = \frac{a^2 + 4(a-1)}{4c}, \quad H^M = \frac{B^M}{\mu^M} = \frac{2ac}{a^2 + 4(a-1)}, \tag{10}$$

$$B^M = \frac{a}{2}, \quad B^+ = \frac{a + \sqrt{a^2 + 4(a-1)}}{2}.$$

Рассмотрение этих кривых в формально расширенной области изменения переменных *B* позволяет далее использовать необходимые геометрические понятия.



**Рис. 6.** Совмещенные графики зависимостей относительной магнитной проницаемости от напряженности; сплошная линия – фактическая зависимость, штриховая линия – два коэффициента аппроксимации.



**Рис. 7.** Зависимости аппроксимаций напряженности и магнитной проницаемости от индукции.

### ИНВАРИАНТНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ИНДУКЦИИ И МАГНИТНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

Зависимость магнитной проницаемости проявляет двузначность значений и характеризуется прямой (восходящей) и обратной (нисходящей) ветвями. В практике (магнитные усилители и датчики тока) обычно используют одну из ветвей, например – обратную. Поэтому, при изменении режима, необходимо ограничить движение рабочей точки максимальным значением характеристики, т.е. рабочая точка всегда должна находиться в однозначной области.

Парабола (9) позволяет определить эту однозначную область для проективного преобразова-

ния  $B \rightarrow \mu$ , как показано на рис. 8а. Для оси  $B$ , точки  $B^M, \infty$  являются неподвижными или базовыми, а характерная точка  $B^+$  является единичной или масштабной [29, с. 451]. Пусть исходный режим соответствует точкам  $B^1, \mu^1$ , а последующий режим точкам  $B^2, \mu^2$ . Изменение режима определяет отрезок, как показано стрелками. Тогда при приближении такого отрезка к границам однозначной области, его длина будет уменьшаться в терминах Евклидовой геометрии.

Составим сложное отношение для исходного режима, используя три характерных точки – две базовые точки и единичную масштабную точку. Тогда

$$m_B^1 = (B^M \ B^1 \ B^+ \ \infty) = \frac{B^1 - B^M}{B^1 - \infty} \div \frac{B^+ - B^M}{B^+ - \infty} = \frac{B^1 - B^M}{B^+ - B^M}, \quad (11)$$

$$m_\mu^1 = (\mu^M \ \mu^1 \ 0 \ \infty) = \frac{\mu^M - \mu^1}{\mu^M}.$$

Расчеты показывают, что выполняется инвариантное свойство

$$m_\mu^1 = (m_B^1)^2. \quad (12)$$

Составим сложное отношение для изменения режима

$$m_B^{21} = (B^M \ B^2 \ B^1 \ \infty) \frac{B^2 - B^M}{B^2 - \infty} \frac{B^1 - B^M}{B^1 - \infty} = \frac{B^2 - B^M}{B^1 - B^M} = m_B^2 - m_B^1. \quad (13)$$

$$m_\mu^{21} = (\mu^M \ \mu^2 \ \mu^1 \ \infty) = \frac{\mu^M - \mu^2}{\mu^M - \mu^1} = m_\mu^2 - m_\mu^1.$$

Как видно из структуры этих выражений, возможные погрешности при измерении соответствующих выборок одним и тем же прибором взаимно сокращаются.

Аналогично выполняется инвариантное свойство

$$m_\mu^{21} = (m_B^{21})^2. \quad (14)$$

Таким образом, сложное отношение определяет изменение режима, значение которого одинаково для данных параметров.

В свою очередь, последующее значение

$$B^2 = m_B^{21} (B^1 - B^M) + B^M. \quad (15)$$

Получено групповое преобразование с неподвижными базовыми точками  $B^M$ . Если  $B^1 = B^M$ , то  $B^2 = B^M$  не зависит от  $m_B^{21}$ . Если режим еще раз изменился,  $B^2 \rightarrow B^3$ , то результирующее изменение режима также выражается и через промежуточное значение

$$m_B^{31} = m_B^{32} m_B^{21}.$$

Тогда

$$B^3 = m_B^{32} (B^2 - B^M) + B^M = m_B^{32} m_B^{21} (B^1 - B^M) + B^M. \quad (16)$$

Выполнение групповых свойств обеспечивает удобство обработки результатов измерений.

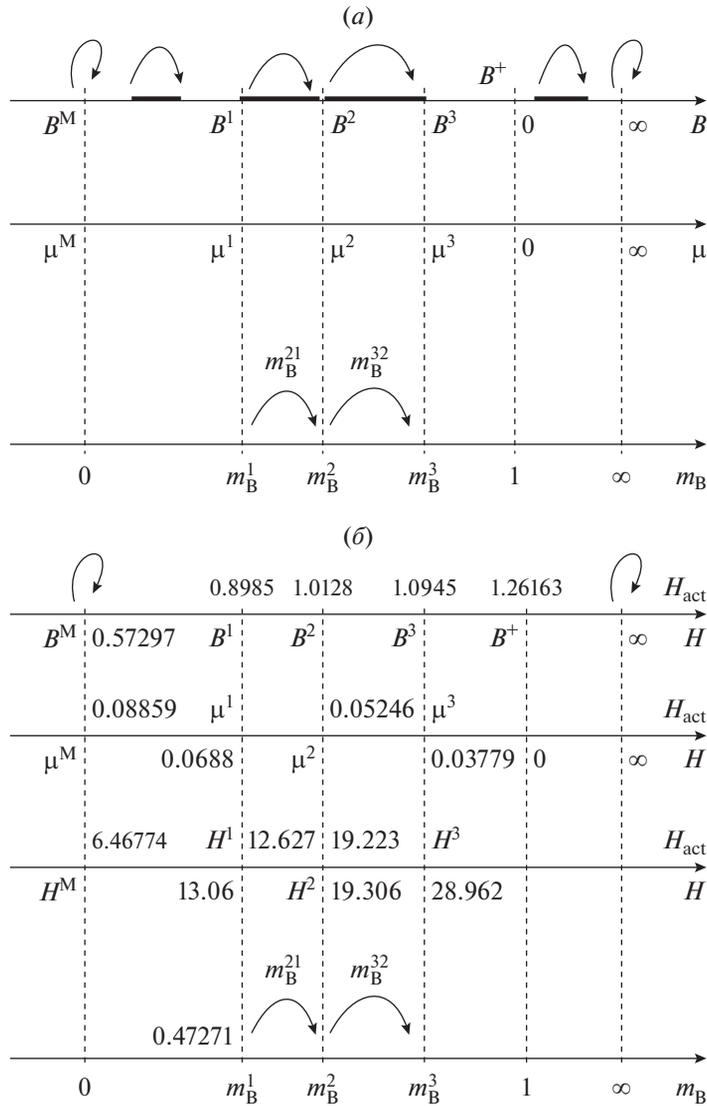
Аналогично, последующее значение

$$\mu^2 = \mu^M - m_\mu^{21} (\mu^M - \mu^1).$$

Также получено групповое преобразование с неподвижными базовыми точками.

С учетом равенства (14) получаем формулу прямого перерасчета магнитной проницаемости

$$\mu^2 = \mu^M - (m_B^{21})^2 (\mu^M - \mu^1). \quad (17)$$



**Рис. 8.** (а) Соответствие параметров в однозначной рабочей области, (б) соответствие расчетных параметров в однозначной рабочей области.

В свою очередь, искомое последующее значение напряженности,  $H^2 = B^2/\mu^2$ .

Для пояснения представленного алгоритма перерасчета рассмотрим пример.

**Пример.** Используем аппроксимацию (6)

$$H(B) = \frac{cB}{-B^2 + aB + (a-1)} = \frac{5.3533B}{-B^2 + 1.14594B + 0.14594}. \tag{18}$$

Характерные значения (10)

$$\mu^M = \frac{a^2 + 4(a-1)}{4c} = \frac{1.14594^2 + 4 \times 0.14594}{4 \times 5.3533} = 0.08859, \quad B^M = \frac{a}{2} = 0.57297,$$

$$H^M = \frac{B^M}{\mu^M} = \frac{0.57297}{0.08859} = 6.46774, \quad B^+ = \frac{a + \sqrt{a^2 + 4(a-1)}}{2} = 1.26162.$$

Пусть непосредственно измеряемой или задаваемой величиной является индукция. Исходное  $B^1$  и последующие  $B^2, B^3$  значения даны на рис. 8б.

На первом этапе измерений или тестирования, для исходного значения  $B^1 = 0.8985$  по (9), (18) рассчитываем магнитную проницаемость  $\mu^1 = 0.0688$  и напряженность  $H^1 = 13.03042$ . Вычисляем сложные отношения (11) и проверяем инвариант (12)

$$m_B^1 = \frac{B^1 - B^M}{B^+ - B^M} = \frac{0.8985 - 0.57297}{1.26162 - 0.57297} = 0.47271,$$

$$m_\mu^1 = \frac{\mu^M - \mu^1}{\mu^M} = \frac{0.08859 - 0.0688}{0.08859} = 0.22339 = 0.47264^2.$$

На втором этапе измерений, для  $B^2 = 1.0128$ , находим изменение режима (13)

$$m_B^{21} = \frac{B^2 - B^M}{B^1 - B^M} = \frac{1.0128 - 0.57297}{0.8985 - 0.57297} = 1.35112 = m_B^2 - m_B^1 = 0.63868 - 0.47271.$$

По формуле прямого перерасчета (17) получаем магнитную проницаемость

$$\mu^2 = \mu^M - (m_B^{21})^2 (\mu^M - \mu^1) = 0.08859 - 1.35112^2 (0.08859 - 0.0688) = 0.05246.$$

Последующее значение напряженности,  $H^2 = B^2/\mu^2 = 1.0128/0.05246 = 19.30614$ .

На третьем этапе измерений, для  $B^3 = 1.0945$ , находим изменение режима (13)

$$m_B^{32} = \frac{B^3 - B^M}{B^2 - B^M} = \frac{1.0945 - 0.57297}{1.0128 - 0.57297} = 1.18575.$$

По формуле прямого перерасчета (17) получаем магнитную проницаемость

$$\mu^3 = \mu^M - (m_B^{32})^2 (\mu^M - \mu^2) = 0.08859 - 1.18575^2 (0.08859 - 0.05246) = 0.03779.$$

Последующее значение напряженности,  $H^3 = B^3/\mu^3 = 1.0945/0.03779 = 28.962$ .

С учетом группового свойства, проведем эти же расчеты относительно исходного значения. Тогда,

$$m_B^{31} = m_B^{32} m_B^{21} = 1.18575 \times 1.35112 = 1.6021,$$

$$\mu^3 = \mu^M - (m_B^{31})^2 (\mu^M - \mu^1) = 0.08859 - 1.6021^2 (0.08859 - 0.0688) = 0.03779.$$

## ВЫВОДЫ

Предложен обоснованный класс зависимостей для единого описания статических ВАХ ряда электронных приборов. Представленные примеры аппроксимации показывают возможность проведения инженерных расчетов режимов. Предложенные инварианты для параметров режима позволяют упростить определение параметров модели по экспериментальным зависимостям или при прямых измерениях. Полученные результаты дают основу для рассмотрения конкретных приборов и анализа погрешностей, могут представить междисциплинарный и методологический интерес для различных областей электроники и спинтроники.

Авторы признательны профессору М. Ю. Куприянову за полезные дискуссии. Работа выполнена в рамках междисциплинарного проекта РФФ № 20-62-47009 “Физические и инженерные основы вычислителей не фон Неймановской архитектуры на базе сверхпроводниковой спинтроники” при частичной поддержке проектом SPINTECH, grant agreement N810144

(раздел “Базовый подход и обоснование дробно-квадратичной аппроксимации”).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дьяконов В.П., Максимчук А.А., Ремнев А.М., Смердов В.Ю. Энциклопедия устройств на полевых транзисторах. М.: Солон-Р, 2002. 513 с.
2. Денисенко В.В. Компактные модели МОП-транзисторов для SPICE в микро- и нанoeлектронике. М.: Физматлит, 2010. 408 с.
3. Enz C., Chicco F., Pezzotta A. Nanoscale MOSFET-modeling: Part 1: The simplified EKV model for the design of low-power analog circuits // IEEE Solid-State Circuits Magazine. 2017. V. 9. № 3. P. 26–35.
4. Pindado S., Cubas J., Roibas-Millán E., Bugallo-Siegel F., Sorribes-Palmer F. Assessment of explicit models for different photovoltaic technologies // Energies. 2018. V. 11. № 6. P. 1353.
5. Ravariu C. Vacuum nano-triode in Nothing-On-Insulator configuration working in Terahertz domain // IEEE J. Electron Devices Society. 2018. V. 6. P. 1115–1123.

6. *Borukhovich A.S.* Spin Transfer in EuO: Fe/GaAs Contact // *J. Modern Physics*. 2013. V. 4. P. 306–310.
7. *Nguyen A.T., Hoang Q.K., Nguyen T.N., Nguyen A.T., Nguyen T.A.* Magnetoresistive performances in exchange-biased spin valves and their roles in low-field magnetic sensing applications // *J. Science: Advanced Materials and Devices*. 2018. V. 3. № 4. P. 399–405.
8. *Friedman J.S., Wessels B.W., Querlioz D., Sahakian A.V.* High-performance computing based on spin-diode logic // *Spintronics VII. International Society for Optics and Photonics*. 2014. V. 9167. P. 91671J.
9. *Sidorenko A.* *Functional Nanostructures and Metamaterials for Superconducting Spintronics*. Springer International Publishing. 2018.
10. *Afacan E., Dündar G.* Inversion coefficient optimization assisted analog circuit sizing tool // 2017 14th International Conference on Synthesis, Modeling, Analysis and Simulation Methods and Applications to Circuit Design (SMACD). IEEE. 2017. P. 1–4.
11. *Yang Y., Woo Y.Y., Yi J., Kim B.* A new empirical large-signal model of Si LDMOSFETs for high-power amplifier design. // *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*. 2001. V. 49. № 9. P. 1626–1633.
12. *Tang Q., Wang Z., Anderson P.I., Jarman P., Moses A.J.* Approximation and prediction of AC magnetization curves for power transformer core analysis. // *IEEE Transactions on Magnetics*. 2014. V. 51. № 5. P. 1–8.
13. *Бессонов Л.А.* *Нелинейные электрические цепи*. М.: Высшая школа, 1977. 343 с.
14. *Miceli R., Orioli A., DiGangi A.* A procedure to calculate the I–V characteristics of thin-film photovoltaic modules using an explicit rational form // *Applied Energy*. 2015. V. 155. P. 613–628.
15. *Fisher P.O., Al-Sarawi S.F.* Improving the accuracy of SSPA device behavioral modeling // 2015 International Conference on Information and Communication Technology Research (ICTRC). IEEE. 2015. P. 278–281.
16. *Sanchez M.C., Segneri A., Georgiadis A., Kosmopoulos S.A., Goussetis G., Ding Y.* System performance evaluation of power amplifier behavioural models // *Active and Passive RF Devices Seminar*. 2018.
17. *Филиппов Е.* *Нелинейная электротехника*. М.: Энергия, 1968. 496 с.
18. *Мальшев И.В.* Аппроксимация статических выходных характеристик активных трехэлектродных приборов, работающих в нелинейном режиме // *Радиотехника*. 1987. № 8. С. 84–85.
19. *Гулин С.П.* Анализ спектра отклика нелинейности, представленной функцией динамического насыщения, при многочастотном воздействии // *Радиоэлектроника, информатика, управление*. 2007. № 2(18). С. 8–13.
20. *Xu Y.H., Xu R.M., Yan B., Wang L.* Advanced SPICE-Modeling of 4H-SiC MESFETs. // *J. Electronic Science and Technology*. 2007. V. 5. № 1. P. 62–65.
21. *Geiler A.L., Harris V.G., Vittoria C., Sun N.X.* A quantitative model for the nonlinear response of fluxgate magnetometers // *J. Applied Physics*. 2006. V. 99. № 8. P. 08B316.
22. *Mirzaei M., Ripka P.* Analytical functions of magnetization curves for high magnetic permeability materials // *IEEE Transactions on Magnetics*. 2018. V. 54. № 11. P. 1–5.
23. *Diez P., Webb J.P.* A Rational Approach to B–H Curve Representation // *IEEE Transactions on Magnetics*. 2016. V. 52. № 3. P. 1–4.
24. *Li B.H., Xiao T., Zhang L., Pagnola M.R., Saccone F., Ozols A., Sirkin H.* Improvement to the second-order rational functions approximation for hysteresis cycles of magnetic materials // *COMPEL—The international journal for computation and mathematics in electrical and electronic engineering*. 2009. V. 28. № 6. P. 1579–1589.
25. *Battistelli L., Gentile G., Piccolo A.* Representation of hysteresis loops by rational fraction approximations // *Physica Scripta*. 1989. V. 40. № 4. P. 502.
26. *Rivas J., Zamarro J., Martin E., Pereira C.* Simple approximation for magnetization curves and hysteresis loops // *IEEE Transactions on Magnetics*. 1981. V. 17. № 4. P. 14981–502.
27. *Widger G.F.T.* Representation of magnetization curves over extensive range by rational-fraction approximations // *Proceedings of the Institution of Electrical Engineers. IET Digital Library*. 1969. V. 116. № 1. P. 156–160.
28. *Пивнев В.В., Басан С.Н.* К вопросу о разработке модели нелинейного двухполюсника с управляемой вольт-амперной характеристикой // *Инженерный вестник Дона*. 2015. Т. 37. № 3. С. 1–8.
29. *Penin A.* *Analysis of Electrical Circuits with Variable Load Regime Parameters: Projective Geometry Method*, 3rd ed., Springer International Publishing Switzerland. 2020.
30. *Мазин В.Д.* Способ повышения точности измерительных приборов и преобразователей // *Измерительная техника*. 1980. № 6. С. 14–15.
31. *Цыбульский О.А.* Проективные свойства широкодиапазонных измерений // *Измерительная техника*. 2013. № 1. С. 27–30.
32. *Kushnir V.N., Sidorenko A.A., Tagirov L.R., Kupriyanov M.Y.* Basic superconducting spin valves // *Functional Nanostructures and Metamaterials for Superconducting Spintronics*. Springer. Cham. 2018. P. 1–29.
33. *Lenk D., Zdravkov V.I., Kehrlé J.M., Obermeier G., Ullrich A., Morari R., Horn S.* Thickness dependence of the triplet spin-valve effect in superconductor–ferromagnet–ferromagnet heterostructures // *Beilstein journal of nanotechnology*. 2016. V. 7. № 1. P. 957–969.
34. *Rapp C.* Effects of HPA-nonlinearity on a 4–DPSK/OFDM–signal for a digital sound broadcasting signal // *ESASP*. 1991. V. 332. P. 179–184.
35. *Eltholth A.A., Mekhail A.R., Elshirbini A., Dessouki M.I., Abdelfattah A.I.* A New-Trend Model-Based to Solve the Peak Power problems in OFDM Systems // *Modeling and Simulation in Engineering*. 2008. V. 2008. Article ID 345478.
36. *Saleh A.* Frequency–Independent and Frequency–Dependent Nonlinear Models of TWT Amplifiers. // *IEEE Transactions on Communications*. 1981. V. 29. № 11. P. 1715–1720.
37. *Белов Л.А., Рожков В.М., Челноков О.А., Филиных Д.А.* Анализ нелинейных искажений сигналов в усилителях мощности на лампах бегущей волны // *Вестник Московского энергетического института*. 2009. № 1. С. 43–48.
38. *World’s Largest Database of Magnetic Materials*. [электронный ресурс] URL: <https://magweb.us/free-bh-curves/>

УДК 621.382

## МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ, КОРРЕЛЯЦИИ СВОЙСТВ ОТ СОСТАВА И РАЗМЕРА ЧАСТИЦ В ДВУМЕРНЫХ $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ ( $0 \leq x \leq 1$ )

© 2021 г. С. М. Асадов<sup>а</sup>, \*, С. Н. Мустафаева<sup>б</sup>, В. Ф. Лукичев<sup>с</sup>, \*\*<sup>а</sup>Институт катализа и неорганической химии Национальной академии наук Азербайджана, пр. Г. Джавида, 113, Баку, AZ-1143 Азербайджан<sup>б</sup>Институт физики Национальной академии наук Азербайджана, пр. Г. Джавида, 131, Баку, AZ-1143 Азербайджан<sup>с</sup>Физико-технологический институт им. К.А. Валиева Российской академии наук, Нахимовский просп., 36, корп. 1, Москва, 117218 Россия

\*E-mail: salim7777@gmail.com

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

Поступила в редакцию 17.07.2020 г.

После доработки 17.07.2020 г.

Принята к публикации 17.07.2020 г.

Представлены результаты теоретико-экспериментальных исследований физико-химических условий синтеза, расчета  $T-x$  фазовой диаграммы, термодинамики и кинетики кристаллизации, корреляции свойств от состава и размера частиц полупроводниковых твердых растворов 2D системы GaS–GaSe, где образуется непрерывный ряд твердых растворов  $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Синтезированы твердые растворы  $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) и с помощью методов физико-химического анализа идентифицированы индивидуальные термодинамические фазы. В рамках разработанной модели растворов, близкий  $x$  к идеальным, определены физико-химические и термодинамические закономерности  $T-x$  фазовой диаграммы GaS–GaSe. Термодинамическим способом коррелированы температурно-концентрационные зависимости изменения свободной энергии Гиббса твердых растворов  $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Исследованы термодинамические и кинетические условия кристаллизации фаз, корреляции свойств от состава и размера частиц в твердых растворах 2D системы GaS–GaSe. Моделированы закономерности кинетики нуклеации и кристаллизации, а также термодинамика образования кластеров в многокомпонентных 2D системах. В рамках теории функционала плотности рассчитаны электронные зонные структуры 2D GaS и GaSe. Из теоретических расчетов определены ширины запрещенных зон для монослоев GaS и GaSe. Анализированы спектры электропоглощения аморфно-пленочных и объемных монокристаллических образцов GaSe.

**Ключевые слова:** система GaS–GaSe, моделирование, твердые растворы, 2D  $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), термодинамика и кинетика кристаллизации, корреляции свойств от состава и размера

DOI: 10.31857/S054412692101004X

### ВВЕДЕНИЕ

Исследования низкоразмерных, в частности, полупроводниковых материалов носят междисциплинарный характер и охватывают физико-технологии, химию, инженерию и биологию. Синтез, характеристика, сборка и обработка таких материалов и наночастиц значительно продвинулись вперед. В этой области все еще развивающейся темой являются материалы на основе 2D систем. Хотя синтез 2D материалов является одной из развиваемых областей материаловедения и технологии, отсутствуют общие правила синтеза, в т.ч. наночастиц, конструирования микро- и наноструктур и обработки объемных материалов на основе наночастиц [1].

В свете указанного необходимо всесторонне изучить конкретные 2D системы и обеспечить систематическое рассмотрение их для применения в полупроводниковой электронике. Тем не менее, нет общих закономерностей синтеза и корреляции свойств от структуры, состава и важных физико-химических и технологических факторов многокомпонентных 2D систем.

По выше указанной важной и захватывающей, но сложной теме в последние годы интенсивно исследуются системы на основе слоистых халькогенидов III группы, в частности, халькогениды галлия. Сфокусированное на термодинамических и кинетических особенностях получения твердых растворов системы GaS–GaSe, изучение корреляции

ляции свойств от состава и размера частиц является задачей настоящей работы.

Поскольку атом имеет размер  $\sim 1 \text{ \AA}$ , кластер с радиусом 1 нм будет состоять из  $\sim 25$  атомов, и большинство атомов будет находиться на поверхности. Если в таком кластере размеры наночастиц меньше критических размеров, то последние характеризуют многие физические явления или квантовые эффекты в материалах, в частности, длину волны света и длину свободного пробега электрона в полупроводниках, т.е. когда размерность меньше этих критических длин проявляются новые физические и физико-химические свойства. Это делает наночастицы такой интересной и уникальной категорией материала по сравнению с большими молекулами с сотнями или тысячами атомов.

Ниже кратко рассмотрим примеры полупроводниковых систем с участием 2D материалов на основе соединений типа  $A^{III}B^{VI}$ . Интерес к 2D полупроводниковым материалам на основе соединений типа  $A^{III}B^{VI}$ , для которых характерны квантовые эффекты, обусловлен потенциалом их применения в наноразмерных устройствах. В 2D кристаллах  $A^{III}B^{VI}$  в слоях действуют ковалентные связи, а между слоями – слабая Ван-дер-Ваальсова связь. Благодаря указанному в  $A^{III}B^{VI}$  проявляются анизотропные свойства. Кристаллы  $A^{III}B^{VI}$  по оптическим и электрическим свойствам, в частности (GaS [2, 3], GaSe [4, 5], InSe [6, 7], TlS [8, 9]) близки к перспективным материалам нанотехнологии, таким, как графен [10] и топологические изоляторы.

Данные о кристаллической и электронной структуре соединений GaS и GaSe известны [5, 11]. Кристаллы GaS и GaSe принадлежат гексагональной сингонии, характеризуются слоистой структурой и пространственной группой  $D_{3h}^1 - P\bar{6}m2$ . Они имеют различные политипы. Так, например, GaSe имеет четыре политипа  $\beta$ -,  $\epsilon$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$ -GaSe [5, 11]. При комнатной температуре термодинамически более стабильными политипами являются  $\beta$ -GaS и  $\epsilon$ -GaSe, соответственно. GaS и GaSe являются широкозонными полупроводниками и при комнатной температуре имеют ширину запрещенной зоны 2.53 и 1.98 эВ соответственно. Они имеют ряд преимуществ перед другими 2D материалами: большая область рабочих температур, возможность создавать на их основе светоизлучающие устройства в видимом спектре, высокие значения критического поля электрического пробоя, радиационная стойкость [12–16]. GaS и GaSe между собой образуют непрерывный ряд твердых растворов  $GaS_xSe_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) [5, 17–19].

Однако, поли- и монокристаллы GaS и GaSe, а также твердые растворы  $GaS_xSe_{1-x}$ , сформированные из расплава, как и другие многокомпонент-

ные сплавы [20–25], часто имеют неоднородное распределение плотности дислокаций. Эти нарушения приводят к механическим напряжениям и образованию собственных точечных дефектов в решетке. Как следствие полученный материал имеет невоспроизводимые электрические, оптические, фотоэлектрические, люминесцентные и другие физические характеристики. Кроме того, синтез и изучение свойств GaS и GaSe усложняются также из-за формирования различных поли-типов.

По сравнению с их объемными аналогами двумерные (2D) кристаллы, в т.ч. GaS и GaSe демонстрируют новые физические свойства и имеют потенциал для использования их в электронных и оптоэлектронных устройствах нового поколения. Тем не менее контролируемый синтез крупных однородных кристаллов и 2D слоев все еще остается сложной технологической задачей. Рассмотрим несколько конкретных примеров.

Двумерные наноструктуры привлекают внимание из-за обнаруженных в них квантовых эффектов. В работе [26] приведены результаты по синтезу 2D материалов на основе GaSe с несколькими нанослоями для высокопроизводительных фотоприемников. Сравнение критических параметров для 2D-наноструктурных фотоприемников показывает, что, например, квантовая эффективность монослоя GaSe в 85 раз больше, чем графена и в 4557 раз – чем оксида графена.

Результаты исследования контролируемого парового роста монокристаллических двумерных кристаллов GaSe с высоким фотоответом приведены в работе [27]. Указано, что с использованием осаждения из паровой фазы синтезированы однородные (до 60 мм в поперечном размере) 2D монокристаллы GaSe на подложках  $SiO_2/Si$ . Процесс контролировался продолжительностью роста, областью роста, температурой роста и потоком газа-носителя аргона. Однако, таким способом трудно получить стехиометрический состав GaSe.

В [28] сообщалось о синтезе многослойных  $GaS_{1-x}Se_x$  с перестраиваемыми составами во всем диапазоне  $x = 0-1$ . Синтез проводили в реакторе из кварцевой трубки методом химического транспорта в паровой фазе. В качестве исходных компонентов использовали порошки  $Ga_2S_3$  (99.99%, Sigma-Aldrich) и  $Ga_2Se_3$  (99.99%, Alfa). Для выращивания многослойных нанолayers использовали Si-подложку, на которую при  $700^\circ\text{C}$  осаждали слои. Состав контролировался с использованием температуры испарения и соотношения составов двух исходных порошков. Для равномерного роста монослоев на подложках  $SiO_x/Si$  толщиной 300 нм были использованы двухзонная печь, где зоны I (исходные компоненты) и II (для роста монослоя) нагревали до  $950$  и  $700^\circ\text{C}$  соответственно

Затем проводили рост при этих температурах в течение 2–10 мин под давлением 20 Торр в атмосфере аргона. Указано, что полученные многослойные нанопластины из сплавов системы GaS–GaSe имеют ширину запрещенной зоны  $E_g = 2.0–2.5$  эВ, и величину  $E_g$  возможно линейно настраивать в области спектра от красного света до зеленого. Эпитаксиальный рост монослоев приводит к резкому увеличению  $E_g$  до 3.3–3.4 эВ, что смещает излучение в УФ область. Расчеты из первых принципов предсказывают, что  $E_g$  монослоев GaS и GaSe составляют 3.325 и 3.001 эВ соответственно. При увеличении количества слоев до трех энергии как прямых, так и непрямых переходов  $E_g$  значительно уменьшаются и непрямой переход  $E_g$  приближается к значению для многослойной пластинки. Отметим, что указанным технологически сложным способом, по-видимому, трудно формировать стехиометрический состав многослойных нанопластинок получить воспроизводимые результаты.

Причины, вызывающие неоднородное распределение структурных дефектов по объему сформированных кристаллов в системе GaS–GaSe, определяются несколькими процессами. Основными из них являются кристаллизация, посткристаллизационное охлаждение и термообработка кристаллов, в результате чего возникают градиенты концентрации, химического потенциала и температуры. Однако, параметры, влияющие на формирование структуры и физические свойства  $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ , до сих пор не определены с позиций термодинамического моделирования и теории кристаллизации нанофаз.

Из указанного следует, что приложение термодинамической и кинетической теорий кристаллизации к описанию формирования и эволюции конкретных структур и политипов в виде объемных и тонкопленочных образцов на основе системы GaS–GaSe существенно осложняется из-за комплекса нерешенных вопросов. В частности, при создании многокомпонентных материалов с требуемым набором свойств важно не только синтезировать вещество с определенным химическим составом, но также направленно формировать его структуру.

Цель настоящей работы – теоретико-экспериментальное исследование физико-химических условий синтеза, расчет  $T-x$  фазовой диаграммы, термодинамики и кинетики кристаллизации, корреляции свойств от состава фаз и размера частиц твердых растворов 2D  $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$  ( $x = 0–1.0$  мольная доля).

## 2 МЕТОДИЧЕСКАЯ И ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

**Материалы.** Бинарные соединения GaS и GaSe синтезировали из чистых химических элементов галлия (Ga-5 N), серы (B5) и селена (ос. ч.-17-3). Синтез соединений осуществляли плавлением исходных элементов, взятых в стехиометрических соотношениях, в вакуумированных ( $10^{-2}$  Па) кварцевых ампулах. Ампулы с соответствующими компонентами для синтеза 2D GaS и GaSe помещали в электропечь и температуры поднимали выше температуры плавления этих соединений на 10–15 К (температуры плавления GaS и GaSe – 1288 и 1211 К соответственно). При температурах выше температуры плавления GaS и GaSe ампулы могут разрушаться из-за высокого давления паров халькогенов. Ампулы с расплавами GaS и GaSe выдерживали течение 6–8 ч, а затем их охлаждали до 500 К и выключали печи. Таким образом, ампулы с GaS и GaSe самопроизвольно остывали до комнатной температуры.

Синтезированные полупроводниковые соединения GaS и GaSe  $p$ -типа идентифицировали с помощью дифференциального термического анализа (ДТА; дериватограф NETZSCH 404 F1 Pegasus) и порошкового рентгенофазового анализа (РФА; дифрактометр Bruker D8 ADVANCE с  $\text{CuK}\alpha$ -излучение) [5]. Температурно-фазовые изменения определяли с точностью  $\pm 1$  К. Погрешность определения параметров ячейки не превышала 0.003 Å.

Затем путем плавления стехиометрических количеств ранее полученных соединений GaS и GaSe в эвакуированных ( $10^{-2}$  Па) кварцевых ампулах синтезировали образцы твердых растворов  $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$  ( $x = 0–1.0$ ) системы GaS–GaSe. Монокристаллы  $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$  выращивали методом направленной кристаллизации. Ампулы с образцами нагревали до температуры плавления образцов, а затем проводили кристаллизацию расплавов. Скорость фронта кристаллизации варьировали в интервале 0.5–1.1 мм/ч (метод Бриджмена). Свойства были изучены как на пленочных [12], так и монокристаллических образцах.

Зонная структура и электронные свойства GaS и GaSe со слоистой структурой исследованы в рамках первопринципного метода на основе теории функционала плотности (DFT). Геометрическую оптимизацию и расчет полной энергии проводили с использованием пакета моделирования обменно-корреляционного потенциала версии обобщенного градиентного приближения (GGA) Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [10]. Анализированы полные и парциальные плотности электронных состояний соединений GaS и GaSe и их монослоев.

**Факторы изоморфной взаимозаменяемости атомов в кристаллах.** При оценке взаимозаменяемости изоморфных компонентов GaS и GaSe, рас-

сма тривали известные четыре фактора, которые влияют на изоморфную взаимозаменяемость атомов в кристаллах твердых растворов: критерий химической индифферентности атомов, фактор размера атомов, фактор сходства природы межатомной связи и фактор изоструктурности кристаллов. В частности, согласно первому условию изоморфные смеси должны образоваться за счет кинетической энергии движения частиц. Такие смеси близки к идеальным растворам, где силы взаимодействия молекулразных компонентов равны силам, с которыми действуют друг на друга молекулы одного вида компонента. Т.е. если частицы GaS образуют изоморфную смесь с частицами GaSe, то для идеального раствора сила взаимодействия частиц GaS и GaSe будет равна силе взаимодействия GaS с GaS и GaSe с GaSe. Это условие исключает образование химических соединений.

**Термодинамические свойства.** Фазовую диаграмму квазибинарной системы GaS–GaSe с неограниченным диапазоном твердых растворов рассчитывали по термодинамическим данным с использованием энергий Гиббса для соответствующих фаз GaS (1) и GaSe (2). Для термодинамического расчета фазовой диаграммы  $T-x$  бинарной системы 1–2 использовали предложенный в [29, 5] способ, включающий соотношения между концентрациями исходных компонентов и их термодинамическими функциями плавления ( $F_i^m$ ). Таким образом, линии ликвидуса (или линии начала первичной кристаллизации) и солидуса (или линии конца первичной кристаллиза-

ции) на  $T-x$  диаграмме системы 1–2 с непрерывными рядами жидких и твердых растворов описывали формулами (1):

$$x_1^l = \frac{1 - F_2^m}{F_1^m - F_2^m}, \quad x_1^s = F_1^m x_1^l, \quad (1)$$

$$F_i^m = \exp \left[ \frac{\Delta H_i^{0,m} (T^{-1} T_i^{-1,m})}{R} \right],$$

где  $x_1^l$  и  $x_1^s$  – мольные доли соединения (1) в равновесных жидких и твердых растворах соответственно,  $T_i^m$  и  $\Delta H_i^{0,m}$  – температура плавления и энтальпия плавления компонент,  $R$  – универсальная газовая постоянная. Равновесную фазовую диаграмму  $T-x$  системы GaS–GaSe вычисляли следующим образом. Сначала для каждого конкретного значения  $T_i^m$  ликвидуса вычисляли значения  $F_1^m$  и  $F_2^m$ , а затем по формуле (1) аппроксимировали значения составов  $x_1^l$  и  $x_1^s$ .

Концентрационно-температурные зависимости свободной энергии Гиббса образования ( $\Delta G_T^0 = f(x, T)$ ) твердых растворов  $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) рассчитывали с использованием модели раствора, включающей немолекулярные соединения [5, 30]. Уравнение для  $\Delta G_T^0$  твердых растворов  $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$  из составляющих их бинарных компонентов при  $p, T = \text{const}$  имеет вид:

$$\Delta_f G_T^0 (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}) = (1-x) \Delta_f H_{298}^0 (\text{GaS}) + x \Delta_f H_{298}^0 (\text{GaSe}) - (1-x) T \Delta_f S_{298}^0 (\text{GaS}) -$$

$$- x T \Delta_f S_{298}^0 (\text{GaSe}) - T \Delta C_{p,298}^0 \left[ \ln \left( \frac{T}{298} \right) + \left( \frac{298}{T} \right) - 1 \right] +$$

$$+ 8.314 T [(1-x) \ln(1-x) + x \ln(x)] + \Delta_f G_T^{0,\text{ex}}, \quad (2)$$

где  $x$  – мольная доля GaS;  $1-x$  – мольная доля GaSe;  $\Delta H_{298}^0$  и  $\Delta S_{298}^0$  – энтальпия и энтропия образования соединений GaSe и GaS;  $\Delta C_{p,298}^0$  – разность теплоемкостей твердых растворов  $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$  и соединений GaSe и GaS соответственно;  $\Delta G_T^{0,\text{ex}}$  – избыточная молярная свободная энергия Гиббса смешения, которая связана с химическим взаимодействием атомов разных сортов. Из термодинамики  $\Delta_f G_T^0 = \Delta_f G_{298}^0 + \Delta G_T^{0,\text{ex}}$ , где  $\Delta_f G_{298}^0$  – молярная свободная энергия Гиббса компонента в заданной фазе,  $\Delta_f G_{298}^0$  – свободная энергия Гиббса в стандартном состоянии для этой фазы. Избыточные термодинамические функции смешения,

в частности,  $\Delta_f G_T^{0,\text{ex}}$  характеризуют отклонения реальных систем (растворов) от идеальных:  $\Delta_f \Phi_{\text{mix}}^{\text{gen}} = \Delta_f \Phi_{\text{mix}}^{\text{id}} + \Delta_f \Phi_{\text{mix}}^{\text{ex}}$ .

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Физико-химические свойства.** Структуры и свойства объемных образцов бинарных соединений GaS (светло-желтого цвета) и GaSe (темно-красного цвета), как известно, в литературе изучены подробно. При синтезе и кристаллизации формируются различные поли типы этих полупроводниковых соединений со слоистой структурой. Оба они принадлежат к структурному типу

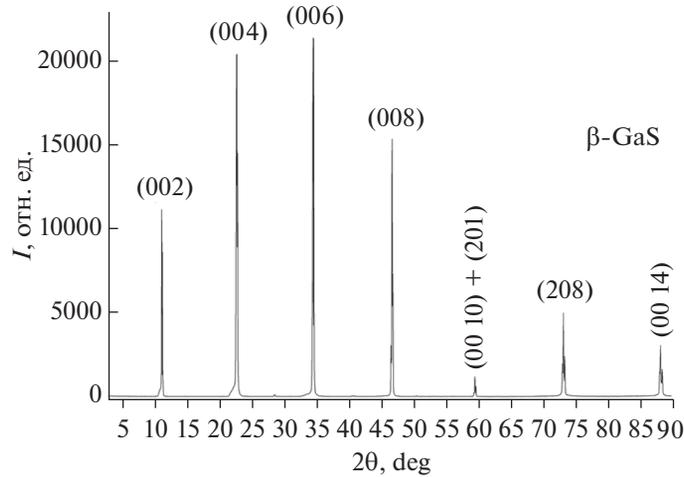


Рис. 1. Рентгенограмма порошков монокристалла стабильного поли типа  $\beta$ -GaS.

GaS, где каждый атом галлия связан с тремя атомами халькогена и другим атомом галлия.

Данные РФА и ДТА образцов компонентов GaS и GaSe подтверждают, что компоненты неограниченно растворяются друг в друге как в жидком, так и в твердом состоянии. В качестве примера на рис. 1 приведена порошковая рентгенограмма чистого  $\beta$ -GaS, который кристаллизуется в гексагональной сингонии с пространственной группой  $R6_3/mmc$ . Этот поли тип кристалла имеет следующие параметры элементарной ячейки:  $a = 4.002 \pm 0.002 \text{ \AA}$  и  $c = 15.44 \pm 0.005 \text{ \AA}$ . Для гексагональной структуры  $\beta$ -GaSe параметры решетки составляют:  $3.755 \pm 0.002 \text{ \AA}$  и  $c = 15.475 \pm 0.005 \text{ \AA}$  при комнатной температуре. Полученные параметры кристаллических ячеек GaS и GaSe согласуются с данными [5, 11].

**Термодинамические расчеты.** Нами изученная и рассчитанная по формуле (1)  $T-x$  фазовая диаграмма системы GaS–GaSe показана на рис. 2. По данным ДТА для компонентов GaSe и GaS, получены следующие параметры плавления [5]:  $\Delta H^m(\text{GaSe}) = 30300 \pm 200 \text{ Дж/моль}$ ,  $T^m(\text{GaSe}) = 1211 \pm 3 \text{ К}$ ,  $\Delta H^m(\text{GaS}) = 34800 \pm 200 \text{ Дж/моль}$ ,  $T^m(\text{GaS}) = 1288 \pm 3 \text{ К}$ .  $T-x$  фазовую диаграмму GaS–GaSe, а точнее линии ликвидуса ( $T^l$ ) и солидуса ( $T^s$ ) рассчитывали с учетом указанных данных процесса плавления компонентов.

$T-x$  фазовая диаграмма состояния системы GaS–GaSe характеризуется неограниченной взаимной растворимостью исходных компонентов. А точнее компоненты образуют непрерывный ряд твердых растворов и  $T-x$  диаграмма имеет минимум на кривой ликвидуса. Минимум соответствует следующим координатам:  $\sim 0.7$  мольной доли

GaSe и  $1200 \pm 1 \text{ К}$ . В указанных координатах составы двух равновесных фаз равны и система GaS–GaSe вырождается в квазиоднокомпонентную, т.е. состав, соответствующий точке минимума на  $T-x$  фазовой диаграмме GaS–GaSe, можно рассматривать как отдельный компонент.

$T-x$  фазовая диаграмма GaS–GaSe с точкой минимума относится к третьему типу классификации Росебома. Расчетные температуры солидуса и ликвидуса незначительно отличаются от экспериментальных данных (разница солидуса составляла  $\sim 5 \text{ К}$  и ликвидуса  $\sim 10 \text{ К}$ ). На  $T-x$  фазовой диаграмме в точке минимума расплав соответствующего состава плавится конгруэнтно, т.е. жидкая фаза переходит в твердую фазу того же состава.

Образование непрерывного ряда твердых растворов  $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$  в системе GaS–GaSe соответствует эмпирическим критериям: размер атомов:  $\Delta r/r \leq 15\%$  (правило Гольдшмидта), одинаковые

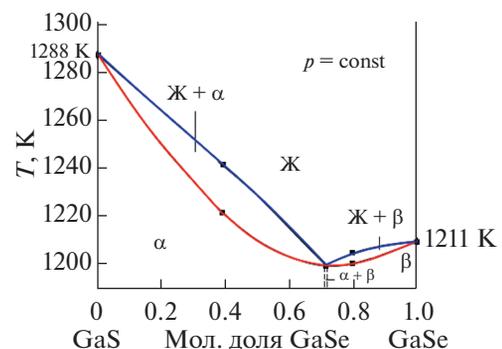


Рис. 2. Расчетная (кривые) и экспериментально (точки) построенная фазовая диаграмма системы GaS–GaSe.

кристаллические структуры и близкая электроотрицательность:  $|\chi_A - \chi_B| \leq 0.6$ . Кристаллы изоморфной смеси  $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$  однородны и однофазны, и частицы изоморфной смеси статистически распределены в элементарных ячейках кристаллов GaS и GaSe. Взаимодействие компонентов GaS и GaSe приводит к образованию фаз переменного состава, и изменение свойств фаз в области однородности непрерывны. РФА  $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) показывает, что эти твердые растворы образуют фазы замещения без изменения симметрии кристаллической структуры.

В точке минимума  $T-x$  диаграммы изменение общей свободной энергии Гиббса  $\Delta G_{\text{ген}}$  при охлаждении расплава с дальнейшей кристаллизацией происходит за счет двух вкладов. Первая часть  $\Delta G_{\text{ген}}$  обусловлена понижением энергии системы при кристаллизации. Энергия системы  $\Delta G_{\text{ген}}$  уменьшается на величину  $G_1 = VG_V \sim n^3$  ( $V$  – объем ядра-зародыша “мономер”,  $\Delta G_V$  – удельная разность свободных энергий при переходе расплава в кристаллическое состояние,  $n^3$  – число частиц). А вторая часть  $\Delta G_{\text{ген}}$  наоборот увеличивается на величину, равную работе по образованию поверхности раздела  $G_2 = s\sigma \sim n^2$  ( $\sigma$  – удельное поверхностное натяжение на границе “кристалл–жидкость”,  $s$  – поверхность зародыша). Если предположить, что каждое сформированное ядро термодинамической фазы имеет сферическую форму радиуса  $r$ , тогда можно записать  $\Delta G_{\text{ген}} = r^3 \Delta G_V + 6r^2 \sigma$ .

Образованные из “мономеров” новые кластеры докритических размеров ( $r < r^*$ ) характеризуют зародыши, а кластеры с радиусом больше  $r^*$  – ядра. Отсюда следует, что зародыши с размером больше критического ( $r > r^*$ ) вызывают уменьшение  $\Delta G_{\text{ген}}$ , т.е. такие зародыши будут устойчивыми и способными к росту. Таким образом, в первом приближении процесс возникновения упорядоченной фазы согласуется с критериями термодинамической теории формирования новой фазы.

Растворы системы GaS–GaSe проанализируем термодинамически с учетом свободной энергии Гиббса  $G$ , которая как и любая экстенсивная (зависящая от массы) термодинамическая функция раствора определяется внешними параметрами ( $p, T$  – давление, температура) и составом раствора:  $G = f(p, T, x_1, x_2)$ . При условии  $p = \text{const}$  для образования твердых растворов  $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$  по формуле (2) рассчитали зависимости  $\Delta_f G_T^0(x, T)$ . В формуле (2), последние два члена являются свободной энергией смешения образования  $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$  из парциальных мольных термодинамических величин компонентов GaS и GaSe.

Согласно теории растворов, функция смешения  $\bar{\Phi}_i^{\text{mix}}$  (или относительная парциальная молярная (мольная) величина) характеризует разность между парциальной мольной величиной для компонента в растворе и молярной величиной для чистого компонента, т.е.  $\bar{\Phi}_i^{\text{mix}}$  характеризует изменение полной термодинамической функции при смешении 1 моля чистого компонента с бесконечно большим количеством раствора данного состава при постоянных  $T$  и  $p$ . Отсюда следует, что парциальная молярная функция смешения  $\bar{\Phi}_i^{\text{mix}} = \Phi_i - \Phi_i^0$  – это функция смешения, характеризующая отдельный компонент раствора, где  $\Phi_i$  – полная парциальная молярная (мольная) величина,  $\Phi_i^0$  – молярная (мольная) величина чистого компонента  $i$ .

Для описания термодинамических функций состояния, в частности, энергии Гиббса чистых элементов в конденсированном состоянии в CALPHAD-подходе (Calculation of Phase Diagrams – расчет диаграмм состояния), как правило, используют базу данных (БД) SGTE (Scientific Group Thermodata Europe). Данные для расчета энергии Гиббса элементов в различных фазовых состояниях, в том числе метастабильных, для широких температурных интервалов содержатся в БД SGTE. Однако, для аппроксимации  $T-x$  фазовой диаграммы GaS–GaSe мы использовали экспериментальные и справочные термодинамические табличные данные. Для расчетов брали следующие усредненные мольные термодинамические функции соединений GaS и GaSe:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{298}^0(\text{GaS}) &= -194650 \pm 14650 \text{ Дж/моль}, \\ \Delta_f S_{298}^0(\text{GaS}) &= 420 \pm 290 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}, \\ \Delta_f H_{298}^0(\text{GaSe}) &= -159000 \text{ Дж/моль} \text{ и } \Delta_f S_{298}^0(\text{GaSe}) = \\ &= -11 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}. \end{aligned}$$

Концентрационные зависимости теплоемкости  $\Delta C_{298}^0 = f(x)$  твердых растворов  $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$  рассчитали с учетом теплоемкостей  $C_{p,298}^0$  бинарных соединений GaS и GaSe; при комнатной температуре  $C_{p,298}^0(\text{GaS}) = 47 \pm 1 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$  и  $C_{p,298}^0(\text{GaSe}) = 48 \pm 1 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$ .

С учетом фазовой диаграммы системы GaS–GaSe для соединений GaS и GaSe рассчитывали парциальные избыточные молярные свободные энергии Гиббса  $\Delta_f \bar{G}_T^{0,\text{ex}}$  [5]

$$\Delta_f \bar{G}_T^{0,\text{ex}} = T^s \left[ \Delta_f S_i^m - R \ln \left( \frac{x_i^l}{x_i^s} \right) \right] - \Delta_f H_i^m, \quad (3)$$

где  $T^s$  – температура на линии солидуса  $T-x$  фазовой диаграммы. Энтропийные параметры плав-

ления  $\Delta_f S_i^m$  соответствующих соединений определяли по формуле:  $\Delta_f S_i^m = \Delta_f H_i^m / T_i^m \cdot \Delta_f S_i^m(\text{GaS}) = 27.3 \pm 0.1$  Дж/(моль · К) и  $\Delta_f S_i^m(\text{GaSe}) = 25.4 \pm 0.1$  Дж/(моль · К).

Используя парциальные значения  $\Delta_f \bar{G}_T^{0,\text{ex}}$  соединений GaSe и GaS, рассчитали интегральную

$$\Delta_f G_T^{\text{mix}}(\text{GaS} - \text{GaSe т.р.}) = (4000 - 3000x^2) \times (1 - x) + RT [x \cdot \ln(x) + (1 - x) \ln(1 - x)]. \quad (4)$$

С использованием уравнения (4) в диапазоне температур 300–1200 К провели аппроксимацию температурной зависимости свободной энергии смешения компонентов в системе GaS–GaSe. Вычисленные концентрационно-температурные зависимости, в частности,  $\Delta_f G_T^{\text{mix}} = f(x, T)$  компонентов согласуются с  $T$ - $x$  фазовой диаграммой GaS–GaSe (рис. 3). Как видно из рисунка

избыточную молярную свободную энергию  $\Delta_f G_T^{\text{ex}}$  твердых растворов  $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Затем, с учетом молярных энтальпии и энтропии образования соединений GaS и GaSe,  $\Delta_f G_T^{\text{ex}}$  и  $\Delta C_{p,298}^0$  с помощью уравнения (2), вычислили свободную энергию смешения  $\Delta_f G_T^{\text{mix}}$  при образовании твердых растворов  $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ .

при разных температурах чувствительная величина  $\Delta_f G_T^{\text{mix}}$  коррелирует концентрационную зависимость свободной энергии “искажения” химических связей в твердых растворах  $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ .

Для реакции смешения зависимость энтальпии смешения от температуры вычислили по правилу Кирхгоффа

$$\Delta_f H_T^{\text{mix}} = \Delta_f H_{T_0}^{\text{mix}} + \int_{T_0}^T \Delta(\nu C_p) dT,$$

$$\Delta(\nu C_p) = C_p(\text{т.р.}) - (x_1 \cdot C_{p,1} + x_2 \cdot C_{p,2})$$

при  $T > 300$  К  $C_p$  твердых растворов подчиняется правилу аддитивности (правило Коппа–Неймана). Величина  $\Delta_f H_T^{\text{mix}}$  не сильно отличается от  $\Delta_f G_T^{\text{mix}} = f(x, T)$  при изменении концентрации и температуры твердых растворов  $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ .

Образование твердого раствора (т.р.) из смеси соединений GaS и GaSe можем написать в виде реакции  $x\text{GaS} + (1 - x)\text{GaSe} \rightarrow \text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ . Для этой реакции смешения (mixing)

$$\Delta_f G_T^{\text{ex}} \equiv \Delta_r G_T^{\text{ex}} = \Delta_f G_T^{\text{mix}} = G(\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}) - [x \cdot G(\text{GaS}) + (1 - x)G(\text{GaSe})]. \quad (5)$$

Для этой реакции  $\Delta_f G_T^{\text{ex}} < 0$  и она протекает в направлении от реагентов к продукту (т.р.):  $G(\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}) < G(\text{GaS}) + G(\text{GaSe})$ , то есть в термодинамическом смысле твердый раствор более устойчив.  $\Delta_f G_{298}^{\text{ex}}$  составляла  $< 5\%$  от полной термодинамической величины  $\Delta_f G_{298}^0(\text{GaS} - \text{GaSe т.р.})$ . Поэтому, при синтезе если влияние кинетических факторов незначительно, то будут образовываться твердые растворы, и они не будут распадаться при понижении температуры.

Таким образом, свободная энергия Гиббса смешения близких к идеальным систем, включающих непрерывный ряд твердых растворов, будет представлять собой разность между значениями этой функции для твердого раствора и смеси исходных компонентов. Если взять любую термодинамическую функцию, то для идеальных систем, например А–В, можно написать:

$$\Delta_f \Phi_T^{\text{mix}} = \Phi(\text{т.р.}) - [x \cdot \Phi(\text{А}) + (1 - x) \Phi(\text{В})].$$

Однако, обнаруживается незначительное отклонение расчетного ликвидуса и солидуса от экспериментальных данных в  $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Это можно связать с агрегатным состоянием фаз,

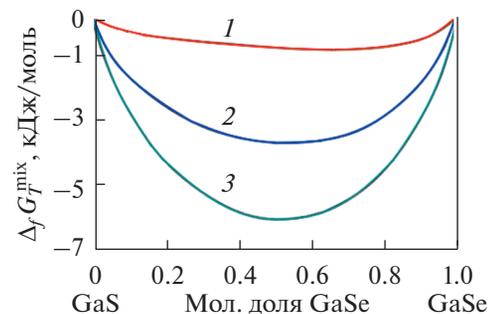


Рис. 3. Концентрационно-температурная зависимость свободной энергии Гиббса смешения, рассчитанная по формуле (4) для твердых растворов  $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$  ( $x = 0-1$  мол. доля) с использованием данных для GaS и GaSe. 1 – 300, 2 – 800, 3 – 1200 К.

которые отличаются межмолекулярным взаимодействием молекул. Т.е. это отклонение можно связать с нарушением соотношения между силами притяжения и силами отталкивания между молекулами исходных веществ в разных фазах.

Если учесть, что на расстоянии  $r = r_0^*$  (где  $r_0^*$  – равновесное расстояние между молекулами) результирующая сила  $F = 0$ , т.е. силы притяжения и отталкивания уравниваются друг друга, то в присутствии теплового движения  $F \neq 0$ . Другими словами при  $r < r_0^*$  преобладают силы отталкивания ( $F > 0$ ), а при  $r > r_0^*$  – силы притяжения ( $F < 0$ ). На расстояниях  $r > 10^{-9}$  м межмолекулярные силы взаимодействия отсутствуют ( $F \rightarrow 0$ ).

При увеличении расстояния между молекулами на  $dr$  элементарная работа  $\delta A$  силы  $F$  совершается за счет уменьшения взаимной потенциальной энергии ( $E_{\text{пот}}$ ) молекул, т.е.  $\delta A = Fdr = -dE_{\text{пот}}$ . Из характерной зависимости  $E_{\text{пот}} = f(r)$  для молекулярных систем следует, что если молекулы находятся друг от друга на расстоянии  $r \rightarrow \infty$ , то  $E_{\text{пот}} = 0$ .

При сближении молекул между ними появляются силы притяжения ( $F < 0$ ) и  $\delta A = Fdr > 0$ . Тогда,  $E_{\text{пот}}$  уменьшается, достигая минимума при  $r = r_0^*$ . При  $r < r_0^*$  с уменьшением  $r$ , т.е. когда  $r < r_0^*$  силы отталкивания ( $F > 0$ ) возрастают и совершаемая против них работа будет  $\delta A = Fdr < 0$ . Также возрастает  $E_{\text{пот}}$  и становится  $E_{\text{пот}} > 0$ . Таким образом, система из двух взаимодействующих молекул в состоянии  $r = r_0^*$  обладает минимальной потенциальной энергией ( $E_{\text{пот}}^{\text{min}}$ ).

**Кинетика нуклеации в многокомпонентных системах.** В многокомпонентной системе определение условий процесса кластеризации в основном затрудняются с нижеуказанными кинетическими аспектами зарождения: определение вида распределения кластеров, вклада границы раздела и диффузионных потоков на процесс нуклеации и вычисление скорости нуклеации.

В отличие от однокомпонентного случая кинетическое развитие кластера с многокомпонентным составом отличается от состава в начальной фазе. Зарождение и рост этого кластера будет включать в себя как присоединение молекул на границе раздела, так и перенос кластера в исходной фазе в межфазную область. Связь между указанными процессами из-за стохастического характера эволюции кластеров вблизи критического размера усложняется по сравнению с ростом. При этих условиях межфазные скорости, вероятно будут различными для разных видов атомов из-за дальней диффузии, скорость роста крупных кластеров будет связана с диффузионно-ограниченным ростом. Изменение состава в об-

ластях исходной фазы и вблизи каждого кластера будут зависеть от времени. Состав самих кластеров может зависеть от времени и размера. Технологическая история, как известно, также может оказать заметное влияние на последующее поведение нуклеации.

Состав, соответствующий точке минимума на  $T-x$  диаграмме 2D системы GaS–GaSe, можно рассмотреть как квазиоднокомпонентный. Такой термодинамически устойчивый состав  $\text{GaS}_{0.3}\text{Se}_{0.7}$  проанализируем в рамках теории гомогенной нуклеации с учетом энергетического барьера нуклеации. Примем, что фазовые превращения в области метастабильности инициируются в исходной фазе ( $\text{GaS}_{0.3}\text{Se}_{0.7}$ ) зарождением небольших областей новой фазы, которые затем вырастают до макроскопических размеров. Нуклеация характеризуется колебаниями так называемого параметра порядка плотностей, атомных структур или химического состава исходной и новой фазы. Эти флуктуации кластеров из нескольких частиц (или молекул) в конфигурации новой фазы будут локализованы и стохастически распределены как в пространстве, так и во времени. Вероятность возникновения колебаний определяется термодинамическими условиями, в частности, минимальной работой, необходимой для создания колебаний.

Энергетический барьер зародышеобразования возникает из-за потери энергии на создание границы раздела между кластером и исходной фазой. Если фазовый переход является термодинамически выгодным, большие кластеры новой фазы должны иметь меньшую свободную энергию, чем те же частицы, сохраняющие конфигурацию исходной фазы. Однако частицы в области границы раздела между исходной и новой фазами находятся в более высоком энергетическом состоянии, чем в двух макроскопических фазах. Для небольших кластеров новой фазы большинство частиц будут находиться в межфазной области, и поэтому создание таких кластеров потребует работы.

Для критического кластера, имеющего радиус  $r^*$  и содержащего  $n^*$  частиц, работа формирования кластера будет максимум  $W^*$ , который составляет барьер для зарождения. По мере того как кластеры выходят за пределы критического размера доля частиц в межфазной области уменьшается, как и работа по формированию кластеров. Поэтому кластеры, большие чем  $r^*$  (или  $n^*$ ), будут расти для завершения фазового превращения. Число кластеров, проходящих этот критический размер за единицу времени, будет скоростью нуклеации.

Рассмотрим термодинамику образования кластера. Из статистических позиций энтропия  $S$  определяется числом доступных состояний ( $w$ ) в термодинамической системе. Колебания в не-

большом объеме будут сопровождаться изменением энтропии ( $\Delta S$ ) от объемного (или среднего) значения ( $\bar{S}$ ), которое отражает изменение числа доступных состояний от  $\bar{S}$ , то есть от  $w_0$  до  $w$ :  $\Delta S = S - \bar{S} = k_B \ln w/w_0$ , где  $k_B$  — постоянная Больцмана. Когда гомогенная среда уравнивается за время, меньшее, чем требуется для формирования флуктуации, вероятность возникновения флуктуации  $P$  равна  $P \propto \exp(\Delta S/k_B)$ , которая выражается через минимальную работу  $W^{\min}$ , требуемую для формирования флуктуации:  $P \propto \exp(-W^{\min}/k_B T)$ .

**Кинетика кристаллизации.** Рассмотрим характерные для получения полупроводниковых материалов твердо-жидкостные реакции. Изучая системы из малых молекул, Оствальд (Ostwald, 1897), по-видимому, впервые в литературе описал правило стадий и условия “созревания” кристаллов. Эта так называемый процесс “созревания по Оствальду”. Согласно правилу стадий кристаллизации процесс превращения нестабильных (или метастабильных) состояний в стабильные состояния происходит поэтапно. При этом первые образовавшиеся продукты обычно не являются термодинамически стабильными продуктами. Они представляют собой промежуточные продукты, имеющие свободные энергии, близкие к начальным состояниям.

Вторым вопросом, связанным с метастабильным состоянием, является вклад межфазной свободной энергии в общую свободную энергию системы. Этот вклад энергии незначителен для кристаллов размером более 1 мкм. В процессе, происходящем в равновесных условиях, т.е. в процессе “созревания по Оствальду”, крупные кластеры растут за счет растворения мелких кластеров. Вначале процесса в системе может образоваться много мелких кристаллов, затем большинство из них постепенно исчезают, за исключением нескольких, которые увеличиваются в результате присоединения других.

Рассмотрим физическую кинетику роста нанокристаллитов в жидкой дисперсионной среде. Для такого случая диффузия является основным кинетическим фактором, влияющим как на зарождение, так и на рост кристаллов. Диффузия описывается коэффициентом диффузии:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D(T)}{k_B T}\right),$$

где  $E_D$  — энергия активации диффузии, которая в первую очередь определяет зарождение и рост кристалла.

Согласно классическим представлениям рост кристаллитов из раствора, представляющего со-

бой гетерогенную дисперсную систему, связан с диффузионными эффектами. Эти эффекты могут вызвать осаждение зерен второй фазы в пересыщенном растворе, содержащем одно или несколько твердых веществ, распределенных в жидкой дисперсионной среде. Такой диффузионный процесс осаждения соответствует “Оствальдовскому созреванию”. Кинетическую модель, отвечающую такому диффузионному механизму, можно представить, как процесс роста некоторых зерен только для того, чтобы потом раствориться. Другие зерна при этом будут увеличиваться в размерах и включают в себя дополнительные зерна, с которыми они будут сталкиваться.

Для указанных процессов кристаллизации в кинетической теории осаждения наночастиц принимается, что радиус частицы меняется в виде степенного закона:  $\bar{r}^n - \bar{r}_0^n \propto t$ , где  $n$  — коэффициент степенного закона. Его значение зависит от ограничения стадии роста фазы и характеризует зависимость растворимости частицы как функцию от размера частицы.

В условиях разбавленных растворов, где диффузия ионов в растворе является ограничивающим этапом, для степенного закона  $n = 3$ . В условиях концентрированных растворов, например, в случае образования зародышей в расплавах, в зависимости от стадии ограничения, участвующей в межфазных реакциях (растворении или переосаждении) коэффициент  $n = 2-4$ .

Рост наночастицы из жидкой дисперсионной среды (из раствора суспензии) может протекать не по диффузионному механизму “Оствальдовского созревания”. Если процесс роста представить подобно химической реакции, то частицы, распределенные в жидкой дисперсионной среде, должны будут состоять в контакте друг с другом и тогда появляется возможность их срачивания, т.е. при таком взаимодействии двух частиц с учетом их ориентации должна образоваться третья и осадиться новая фаза. При такой аналогичной химической реакции и дальнейшем процессе осаждения размер частицы можно определить выражением [31]

$$r_{\text{equi}}^3 - r_i^3 = \frac{a \cdot t}{1 + a \cdot t} \cdot r_i^3, \quad (6)$$

где  $r_{\text{equi}}$  — эквивалентный радиус частицы в момент времени  $t$ ;  $r_i$  — средний радиус исходной частицы,  $a = N_A k_B T \cdot [A_0]/\eta$  — константа, определяемая температурой  $T$ , вязкостью среды  $\eta = \eta_0 e^{E_\eta/N_A k_B T}$ ,  $[A_0]$  — начальная концентрация кристаллитов (наночастиц),  $N_A$  — число Авогадро,  $\eta_0$  — кинетический предэкспоненциальный фактор, слабо зависящий от температуры по сравнению с экспоненциальным членом в формуле (5),

**Таблица 1.** Законы скорости нуклеации и их выражения

Закон скорости нуклеации	Дифференциальная форма ( $J = \frac{\partial N}{\partial T}$ )	Интегральная форма ( $N$ )
Экспоненциальный	$K_{\text{nuc}} N_0 e^{-K_{\text{nuc}} \cdot t}$	$N_0 (1 - e^{-K_{\text{nuc}} \cdot t})$
Постоянная скорость	$K_{\text{nuc}} N_0 K_{\text{nuc}}$	$N_0 t$
Мгновенный	$\infty$	$N_0$

$E_{\eta} = E_{\eta}(T)$  – энергия активации вязкого потока, зависящая в целом от  $T$ . Определив все члены в формуле (6) можно оценить средний радиус наночастиц как функцию времени на начальных этапах синтеза.

Для различных скоростей нуклеации первого зародыша известные [32] выражения приведены в табл. 1.

В табл. 1 число ядер роста  $N$ , присутствующих в момент времени  $t$ ;  $K_{\text{nuc}}$  – константа скорости нуклеации. При силовом влиянии на процесс кристаллизации происходит многоступенчатая кристаллизация и скорость нуклеации зародыша, в частности, при нагреве раствора выражается в виде  $J = Z \cdot w \cdot t^{(w-1)}$  (дифференциальная форма) или  $J = Z \cdot t^w$  (интегральная форма), где  $w$  – скорость нагрева;  $Z$  – сложный параметр, состоящий из  $N_0(K_{\text{nuc}} \cdot t)^w / w$ . Изотермическую скорость кристаллизации металлов и сплавов оценивают с использованием соотношения Джонсона–Мелля–Аврами–Ерофеева–Колмогорова. При этом допускается, что кристаллизация контролируется на границе раздела, а уравнение скорости такой диффузионно-контролируемой кристаллизации выражается уравнением типа Аврами

$$\alpha_T(t)1 - \exp = \left[ -(K_T \cdot t)^n \right],$$

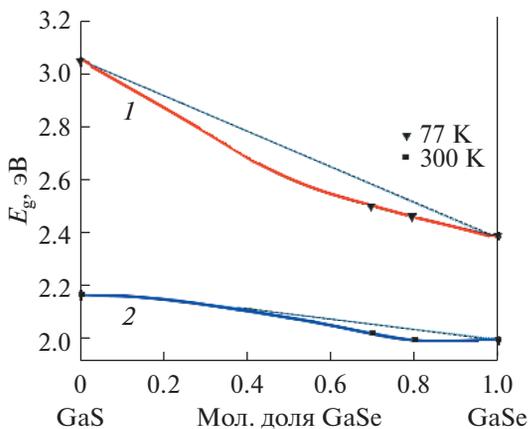
где  $\alpha_T(t)$  – безразмерная степень перехода во времени  $t$  или кинетическая степень превращения (кристаллизации) ( $0 \leq \alpha_T(t) \leq 1$ ),  $K_T$  – общая константа скорости (включая как скорость нуклеации, так и скорость роста),  $n = n_{\text{nuc}} - n_{\text{grow}}$  – параметр (показатель Аврами), который зависит от механизма кристаллизации (см. табл. 1).

Предположим, что сформированная фаза конечного продукта в объемной форме, например, кристаллы являются внутренне однородными и имеют ту же структуру, состав и свойства. Тогда, свободная энергия Гиббса образования кристаллического зародыша радиуса  $r$  равна

$$\Delta G(r) = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_{\text{cr-l}} + 4 \pi r^2 \gamma + \Delta G_{\text{elast}} + \Delta G_{\text{deform}},$$

где  $\Delta G_{\text{cr-l}} \leq 0$  для  $T < T_m$  – разница между свободной энергией Гиббса кристалла и жидкости на единицу объема кристалла, являясь, таким образом, движущей силой кристаллизации,  $\gamma > 0$  – энергия поверхности раздела, т.е. энергия на единицу площади границы раздела кристалл-жидкость ( $\gamma$  не зависит от кривизны границы раздела при радиусе  $r$ ),  $\Delta G_{\text{elast}}$  и  $\Delta G_{\text{deform}}$  – выделенные энергии упругой деформации и энергии деформации решетки, соответственно.

**Корреляции свойств с составом, структурой фаз и размером частиц.** Экспериментальные результаты зависимости ширины запрещенной зоны  $E_g$  от состава твердых растворов  $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$  ( $x = 0-1$ ) подтверждают изоморфную смесимость между структурными соединениями GaS и GaSe одинакового политипа ( $\epsilon$ - и  $\beta$ -GaX политипы) (рис. 4). С изменением состава непрерывного ряда твердых растворов изовалентные замещения серы (условно  $\text{S}^{-2}$ ; ионный радиус в кристалле,  $r_c = 0.186$  нм) на селен (условно  $\text{Se}^{-2}$ ;  $r_c = 0.198$  нм) приводит к монотонному изменению  $E_g$  для стабильных  $\epsilon$ - и  $\beta$ -политипов GaS и GaSe при разных температурах. При 298 К для GaS и GaSe значение  $E_g$  составляет 2.53 и 1.98 эВ соответственно. Концентрация зависимости ширины запрещенной зоны



**Рис. 4.** Зависимость ширины запрещенной зоны твердых растворов системы GaS–GaSe от состава и температуры. 1 – 77, 2 – 300 К.

$E_g = f(x)$  GaS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> ( $x = 0-1$ ) аппроксимируется уравнением [5]

$$E_g(x) = (1-x) \cdot E_g(\text{GaSe}) + x \cdot E_g(\text{GaS}) - bx(1-x), \quad (7)$$

где  $b$  – параметр изгиба, который количественно определяет отклонение от аддитивности (рис. 4). Ширина запрещенной зоны твердых растворов GaS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> ( $0 \leq x \leq 1$ ) увеличивается в результате изменения  $x$  от 0 до 1 мол. доли. Такой ход  $E_g = f(x)$  сохраняется по крайней мере для двух стабильных  $\epsilon$ - и  $\beta$ -политипа.

Эффективные заряды атомов, оцененные по схеме Бадера [33], указывают на “перетекание” небольшого (~0.17 e) электронного заряда из [Ga-X] в другой [Ga-X] слой. Такие зарядовые состояния атомов отличаются от состояний, полученных по ионной модели ( $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{X}^{2-}$ ). Химические связи в слоях GaX, по-видимому, можно отнести к смешанному ковалентно-ионному типу, в то время как “межслоевые” взаимодействия носят Ван-дер-Ваальсовый характер.

В рамках DFT проведены ab initio расчеты электронно-зонных структур монослоев GaS и GaSe. Для отдельно стоящих слоев GaS и GaSe использовали примитивные супер ячейки. Отбор проб в точке  $k$  выполнен с использованием метода DFT [10]. Примитивная ячейка состоит из двух атомов Ga и двух атомов S (или Se) в двух слоях. Чтобы исключить взаимодействие между соседними ячейками вдоль оси  $c$ , поддерживали вакуум в 18 Å вдоль направления, нормального к плоскости слоя.

Значения ширины запрещенной зоны для оптимизированных монослойных конфигураций GaS и GaSe, соответственно составляют: 3.8277 и 3.072 эВ для прямого ( $\Gamma \rightarrow \Gamma$ ) электронного перехода и 0.571 и 0.087 эВ для  $E_g = E_g$  (прямой) –  $E_g$  (непрямой) с учетом энергии непрямого перехода (рис. 5). Эти значения соответствуют известным данным для GaS и GaSe. Электронные зонные структуры 2D GaS и GaSe и графики энергетических зон монослоев и объемных GaS и GaSe вдоль  $k$ -точек высокой симметрии аналогичны и отличаются максимумами валентной зоны. Энергия запрещенной зоны – функция числа слоев.

Полупроводниковые структуры на основе тонкопленочных GaSe, проявляют высокую фоточувствительность [12]. Образец пленки GaSe был получен в вакууме методом взрывного испарения. Толщина напыленных пленок GaSe составляла порядка одного микрона. В частности, сняты спектры электропоглощения в изготовленном тонком пленочном образце (кривая 1) при приложении к нему переменного ( $F_{ac} = 6 \times 10^4$  В/см) и постоянного электрического поля ( $F_{dc} = 10^6$  В/см)

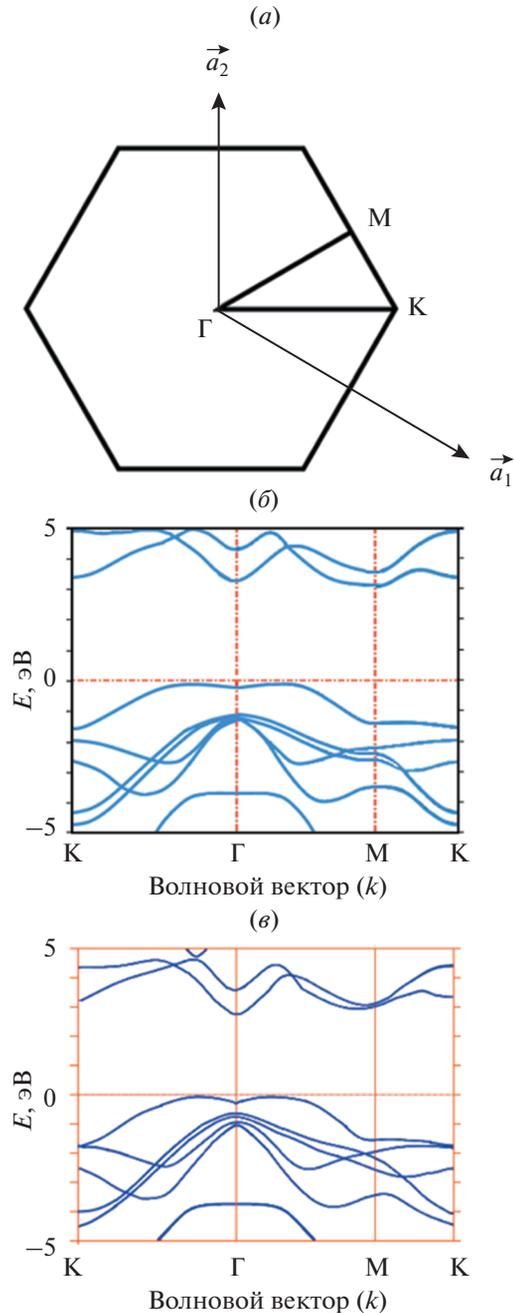
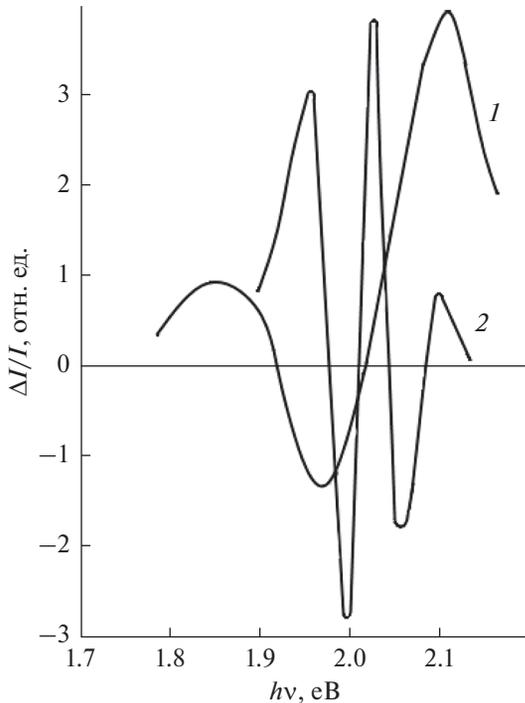


Рис. 5. Электронные зонные структуры 2D GaS и GaSe из теоретических расчетов. (а) – схема первой зоны Бриллюэна для гексагональной монослойной структуры, где  $\vec{a}_1$  и  $\vec{a}_2$  векторы. Графики энергетических зон монослоя GaS (б) и GaSe (в) вдоль  $k$ -точек высокой симметрии. В рассчитанных зонных структурах уровень Ферми установлен на ноль энергии.

(рис. 6). А электропоглощение в монокристаллическом образце GaSe измеряли в электрическом поле  $F_{dc} = 5 \times 10^4$  В см<sup>-1</sup>, приложенном параллельно оси  $c$  кристалла. В обоих образцах в качестве контакта использовали алюминий.



**Рис. 6.** Спектры электропоглощения полупроводниковой структуры Al/GaSe/SnO<sub>2</sub> с толщиной аморфной пленки GaSe  $d \approx 1000$  нм (кривая 1) и для монокристалла GaSe (кривая 2), выращенного методом Бриджмена.

Сравнение результатов измерения полупроводниковых образцов моноселенида галлия показывает, что спектры электропоглощения аморфной пленки GaSe (кривая 1) и монокристалла GaSe (кривая 2) сильно различаются. Для экспериментально полученного оптического спектра аморфной пленки GaSe не характерно экситонное электропоглощение (кривая 1), которое наблюдалось в монокристаллическом образце GaSe (кривая 2). Сигнал электропоглощения в пленке GaSe наблюдался в переменном электрическом поле в течение длительного времени после того, как постоянное поле было отключено. Присутствие сигнала электропоглощения, когда к пленочному образцу GaSe приложено только лишь переменное электрическое поле, указывает на существование хаотического внутреннего поля в пленке GaSe.

Существование такого внутреннего поля в пленке GaSe, по-видимому, обусловлено наличием в аморфной структуре таких микроскопических неоднородностей, как границы кристаллитов, создающих потенциальные барьеры для дрейфа и рекомбинации носителей заряда. Кроме того, в приконтактной области пленки GaSe скапливается инжектированный из контакта заряд, захваченный глубокими ловушками в запрещенной зоне. Появление дополнительного отрицательно-

го пика при увеличении электрического поля, вероятно, связано с изменением поглощения в этой области.

В макроскопическом полупроводниковом кристалле в частности GaSe энергетические уровни образуют полосы. Валентная зона заполнена, а зона проводимости при 0 К пустая. Полосы разделены энергетической щелью. Когда электрон получает воздействие, например, за счет тепловых возбуждений, создается электронно-дырочная пара. Электрон в зоне проводимости и дырка в валентной зоне связываются, когда они приближаются друг к другу на конечном расстоянии.

Эта связанная пара, т.е. экситон, делокализована по всему кристаллу. Радиус Бора экситона задается как:  $a_B = \hbar^2 \epsilon / 4\pi^2 e^2 [1/m_e + 1/m_h]$ , где  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость материала,  $m_e$  и  $m_h$  — эффективные массы электрона и дырки соответственно и  $e$  — элементарный заряд.

Квантовые размерные эффекты проявляются при длине нанокристалла радиусом экситона  $a_B$ . Это  $\sim 25$  Å для тонкой пленки GaSe. Размеры элементарной ячейки полупроводниковых материалов меньше, чем характерная длина волны де Бройля ( $\lambda$ ). В таких материалах  $\lambda = \hbar / mv$  находится в диапазоне нанометров, и сильные эффекты ограничения проявляются только тогда, когда размер частицы приближается к этому значению. В этом измерении большинство материалов имеют структуры, подобные структурам их объемных аналогов.

Электронная структура материалов тесно связана с природой материала. В трехмерном объекте большого размера электронная структура не ограничена размером материала. Длина волны электронов намного меньше, чем длина материала. Когда электронное движение ограничено в одном измерении и оно свободно в двух других измерениях, это приводит к созданию “квантовых ям” или “квантовых пленок”. При этом электроны чувствуют потенциальную яму, поскольку они будут захвачены “квантовой пленкой”. В таких пленках плотность состояний показывает ступенчатое поведение. В случае одномерной системы, то есть когда электроны могут свободно перемещаться только в одном направлении, получается ситуация, когда плотность состояний показывает форму линии Лоренца. Такая ситуация наблюдается в углеродных нанотрубках. Если электроны ограничены какой-либо точкой, получается система нулевой размерности, в которой электроны не могут свободно двигаться. Здесь получаются состояния, которые имеют молекулярный характер.

В объемных материалах плотность состояний изменяется плавно, тогда как в замкнутых квантовых системах наблюдаются разрывы. Это при-

ведет к шагам в двумерном ограничении, особенностям в одномерном, удержанию и дискретным линиям в ограничении нулевого измерения.

Одними из свойств, которые резко изменяются в зависимости от размера, являются оптические свойства, включая как поглощение, так и излучение света, что видно из рис. 6. Пленки GaSe аналогично нанокристаллам имеют дискретные орбитали. Как известно блочная модель предсказывает для частиц энергии с уровнями  $n^2 h^2 / 8m_e a^2$  ( $n = 1, 2, \dots$ ). Тогда энергия первого уровня частицы будет смещена от положения объемного значения для этих частиц на  $h^2 / 8m_e a^2$ , где  $a$  – диаметр частицы. Энергетическая щель увеличивается с уменьшением размера ( $a$ ) частицы. Вследствие этого тонкие пленки GaSe могут чувствовать свет в широком диапазоне, и поэтому цветовой диапазон можно менять в зависимости от размера частицы.

Ширина запрещенной зоны увеличивается с уменьшением размера частицы, что объясняется указанным выше размерным эффектом. Ширина запрещенной зоны для пленки GaSe при комнатной температуре составляет 2.2 эВ, в то время как для монокристалла GaSe эта величина составляла 1.98 эВ, а для всех составов твердых растворов  $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$  измеренная ширина запрещенной зоны по мере возрастания  $x$  увеличивалась до 2.5 эВ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В системе GaS–GaSe в условиях проведенного эксперимента, с учетом литературных данных, обнаружено образование непрерывных фазовых областей, в которых в равновесии с жидкой фазой сосуществует конденсированная фаза. Результаты расчетов показывают, что кривые равновесия  $T$ – $x$  фазовой диаграммы квазибинарной системы GaS–GaSe в жидкой и твердой фазах достаточно хорошо аппроксимируются термодинамическими параметрами плавления ( $\Delta H^m(\text{GaS}) = 34800 \pm 200$  Дж/моль,  $T^m(\text{GaS}) = 1288 \pm 1$  К;  $\Delta H^m(\text{GaSe}) = 30300 \pm 200$  Дж/моль). Вычисленные температуры солидуса и ликвидуса в пределах погрешности отличаются на  $\leq 3$ –5% от экспериментальных. Такой результат объясняется плавным усилением межмолекулярного взаимодействия между бинарными соединениями GaS и GaSe, а также ионами халькогенов, возникающего благодаря аналогичной электронной структуре вблизи фазовых переходов (жидкость  $\leftrightarrow$  твердый) в непрерывных твердых растворах  $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Это значит, что энергия межмолекулярного взаимодействия между исходными компонентами в жидкой фазе по сравнению с ковалентными силами больше, чем в твердой фазе, где действует

также дальний порядок между частицами, т.е. в жидко-кристаллических фазах уже в неупорядоченной фазе присутствует относительно сильный ангармонизм колебаний решетки, который значительно усиливается при переходе в жидкое состояние. Так как межмолекулярные взаимодействия имеют электрическую природу и складываются из сил притяжения (ориентационных, индукционных и дисперсионных) и сил отталкивания, то в жидком состоянии последние усиливаются и ликвидус относительно солидусу больше отличается от экспериментально найденных значений. Это приводит к появлению дополнительных минимумов потенциальной энергии, что облегчает ковалентно-ионный транспорт частиц в жидкой фазе. Таким образом, при наличии экспериментальных кривых ДТА представленная нами модель позволяет теоретически предсказать  $T$ – $x$  фазовую диаграмму системы, включающей исходные соединения с аналогичной структурой, находящейся в неупорядоченной фазе, возможность непрерывного перехода в упорядоченное состояние. При моделировании  $T$ – $x$  фазовой диаграммы GaS–GaSe учитывали наши экспериментальные и термодинамические данные исходных компонентов GaS и GaSe. Аппроксимированная концентрационно-температурная зависимость свободной энергии смешивания Гиббса твердых растворов  $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) согласуется с  $T$ – $x$  фазовой диаграммой системы GaS–GaSe.

Из анализа термодинамических и кинетических условий роста и кристаллизации фаз 2D системы GaS–GaSe следует, что структурнохимический механизм образования твердых растворов  $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) не меняется в зависимости от состава при температурах синтеза. Это объясняется устойчивостью фаз при изовалентном замещении, которое не меняет механизм формирования фаз в системе.

Увеличение концентрации одного из компонентов приводит к образованию фаз со слоистой структурой типа GaS, в которых часть ионов халькогена замещена на ионы другого халькогена, ширина запрещенной зоны ( $E_g$ ) которых меняются монотонно в области гомогенности.

В рамках теории функционала плотности рассчитанные (GGA приближение) значения ширины запрещенных зон  $E_g$  образцов составили, в частности, для монослоев GaS и GaSe 3.8277 и 3.072 эВ соответственно. Эти значения  $E_g$  сильно отличаются от экспериментальных данных для объемных образцов GaS (2.53 эВ) и GaSe (1.98 эВ) при 298 К. Несоответствие между значениями  $E_g^{\text{calc}}$  и  $E_g^{\text{exp}}$ , кроме размера частиц можно связать также с проблемой адекватности использованного в расчете локального обменно-корреляционного потенциала.

Сравнение спектров электропоглощения аморфно-пленочных (АП) и объемных образцов GaSe показывает, что исследованный АП образец близок по своим свойствам к нанокристаллическим. Экситонное электропоглощение, которое наблюдалось в монокристаллическом образце GaSe, не характерно для тонкой пленки GaSe. Сигнал электропоглощения в пленке GaSe наблюдался в переменном электрическом поле в течение длительного времени после того, как постоянное поле было отключено.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Настоящая работа выполнена при частичной поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (проект EIF-BGM-4-RFTF-1/2017-21/05/1-M-07) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-57-06001 № Az<sub>a</sub> 2018).

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лукичев В.Ф., Амиров И.И. Исследования и разработки в области микро- и наносистемной техники // История науки и техники. 2018. № 8. С. 92–99.
2. Asadov S.M., Mustafaeva S.N., Lukichev V.F. Charge transport in layer gallium monosulfide in direct and alternate electric fields // Russian Microelectronics. 2019. V. 48. № 6. P. 422–427. <https://doi.org/10.1134/S1063739719>
3. Mustafaeva S.N., Asadov M.M. Currents of isothermal relaxation in GaS(Yb) single crystals // Solid State Communications. 1983. V. 45. № 6. P. 491–494. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(83\)90159-X](https://doi.org/10.1016/0038-1098(83)90159-X)
4. Asadov S.M., Mustafaeva S.N., Lukichev V.F., Guseinov D.T. Effect of the Composition on the Dielectric Properties and Charge Transfer in 2D GaS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> Materials // Russian Microelectronics. 2019. V. 48. № 4. P. 203–207. <https://doi.org/10.1134/S1063739719040024>
5. Asadov S.M., Mustafaeva S.N., Mammadov A.N. Thermodynamic assessment of phase diagram and concentration–temperature dependences of properties of solid solutions of the GaS–GaSe system // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2018. V. 133. №2. P. 1135–1141.
6. Mustafaeva S.N., Asadov M.M., Ismailov A.A. Charge transfer along localized states in InSe and InSe(Sn) single crystals // Low Temp. Phys. 2010. V. 36. № 4. P. 310–312. <https://doi.org/10.1063/1.3388822>
7. Mustafaeva S.N., Asadov M.M., Ismailov A.A. Effect of  $\gamma$  irradiation on the parameters of localized states in p-InSe and n-InSe(Sn) single crystals // Low Temp. Phys. 2010. V. 36. № 7. P. 642–644. <https://doi.org/10.1063/1.3479690>
8. Mustafaeva S.N., Asadov M.M., Ismailov A.A. Charge transfer over localized states in a TIS single crystal // Phys. Solid State. 2008. V. 50. № 11. P. 2040–2043. <https://doi.org/10.1134/S1063783408110073>
9. Mustafaeva S.N., Asadov M.M., Ismailov A.A. Dielectric and baric characteristics of TIS single crystal // Physica B: Physics of Condensed Matter. 2014. V. 453. P. 158–160. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.03.095>
10. Asadov M.M., Гусейнова С.С., Лукичев В.Ф. Ab initio-моделирование электронной и энергетической структуры, а также открытие ширины запрещенной зоны легированного 4p-элементами монослоя графена // Микроэлектроника. 2020. Т. 49. № 5. С. 334–343. <https://doi.org/10.31857/S0544126920050038> [Asadov M.M., Guseinova S.S., Lukichev V.F. Ab Initio Modeling of the Electronic and Energy Structure and Opening the Band Gap of a 4p-Element-Doped Graphene Monolayer // Russian Microelectronics. 2020. Vol. 49. No. 5. P. 314–323. <https://doi.org/10.1134/S1063739720050030>]
11. Медведева З.С. Халькогениды элементов IIIб подгруппы периодической системы. М.: Наука. 1968. 216 с.
12. Mustafaeva S.N., Asadov M.M. High field kinetics of photocurrent in GaSe amorphous films // Materials Chemistry and Physics. 1986. V. 15. P. 185–189. [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(86\)90123-9](https://doi.org/10.1016/0254-0584(86)90123-9)
13. Jung C.S., Shojaei F., Park K., Oh J.Y., Im H.S., Jang D.M., Park J., Kang H.S. Red-to-ultraviolet emission tuning of two-dimensional gallium sulfide/selenide // ACS Nano. 2015. V. 9. No 10. P. 9585–9593. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b04876>
14. Hu P.A., Wen Z.Z., Wang L.F., Tan P.H., Xiao K. Synthesis of few-layer GaSe nanosheets for high performance photodetectors // ACS Nano. 2012. V. 6. № 7. P. 5988–5994. <https://doi.org/10.1021/nn300889c>
15. Li X.F., Lin M.W., Puzetky A.A., Idrobo J.C., Ma C., Chi M.F., Yoon M., Rouleau C.M., Kravchenko I.I., Gehegan D.B., Xiao K. Controlled vapor phase growth of single crystalline, two-dimensional GaSe crystals with high photoresponse // Sci. Rep. 2015. V. 4. 5497. P. 1–9. <https://doi.org/10.1038/srep05497>
16. Tan L., Liu Q., Ding Y., Lin X., Hu W., Cai M.-Q., Zhou H. Effective shape-controlled synthesis of gallium selenide nanosheets by vapor phase deposition // Nano Research. 2020. CN 11-5974/O4. <https://doi.org/10.1007/s12274-020-2653-8>
17. Ho C.H., Wang S.T., Huang Y.S., Tiong K.K. Structural and luminescent property of gallium chalcogenides GaSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> layer compounds // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2009. V. 20. P. S207–S210. <https://doi.org/10.1007/s10854-007-9539-3>
18. Bereznyaya S., Korotchenko Z., Redkin R., Sarkisov S., Tolbanov O., Trukhin V., Gorlenko N., Sarkisov Y., Atuchin V. Broadband and narrowband terahertz generation and detection in GaSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> crystals // J. Opt. 2017. V. 19. № 11. P. 115503. <https://doi.org/10.1088/2040-8986/aa8e5a>
19. Kolesnikov N.N., Borisenko E.B., Borisenko D.N., Tereshchenko A.N., Timonina A.V. Synthesis and growth of GaSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> (x = 0–1) crystals from melt. Phase Composition and properties // Inorganic Materials: Applied Research. 2018. V. 9. № 1. P. 66–69. <https://doi.org/10.1134/S2075113318010173>

20. *Mullin J.W.* Crystallization. 4th ed. Oxford; Boston. Butterworth-Heinemann. 2001. 612 p. ISBN: 9780750648332
21. *Herlach D.M.* (Ed.). Phase Transformations in Multi-component Melts. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2008. 450 p. ISBN: 9783527319947
22. *Aaronson H.I., Enomoto M., Lee J.K.* Mechanisms of Diffusional Phase Transformations in Metals and Alloys. BocaRaton. 1st Ed. CRC Press. Taylor & Francis Group. 2010. 685 p. ISBN-23: 978-1420062991
23. *Кукушкин С.А., Слезов В.В.* Дисперсные системы на поверхности твердых тел (эволюционный подход): механизмы образования тонких пленок. СПб.: Наука. 1996. 304 с. ISBN: 5-02.-024856-8
24. *Chernov A.A.* Modern crystallography III. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo. 1984. 517 p. ISBN 3-540-11516-1.  
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-81835-6>
25. Nucleation in Condensed Matter: Applications in Materials and Biology. Kelton K.F. and Greer A.L. (Eds.). Pergamon Materials Series 15. Amsterdam. Elsevier. Pergamon. 2010. 726 p. ISBN: 9780080421476
26. *Hu P.A., Wen Z.Z., Wang L.F., Tan P.H., Xiao K.* Synthesis of few-layer GaSe nanosheets for high performance photodetectors // ACS Nano. 2012. V. 6. № 7. P. 5988–5994.  
<https://doi.org/10.1021/nn300889c>
27. *Li X.F., Lin M.W., Puretzy A.A., Idrobo J.C., Ma C., Chi M.F., Yoon M., Rouleau C.M., Kravchenko I.I., Gehegan D.B., Xiao K.* Controlled Vapor Phase Growth of Single Crystalline, Two-Dimensional GaSe Crystals with High Photoresponse // Sci. Rep. 2015. V. 4. 5497. P. 1–9.  
<https://doi.org/10.1038/srep05497>
28. *Jung C.S., Shojaei F., Park K., Oh J.Y., Im H.S., Jang D.M., Kang H.S.* Red-to-Ultraviolet Emission Tuning of Two-Dimensional Gallium Sulfide/Selenide // ACS Nano. 2015. V. 9. № 10. P. 9585–9593.  
<https://doi.org/10.1021/acsnano.5b04876>
29. *Ахмедли К.М., Асадов М.М.* Простой способ расчета диаграмм фазовых равновесий в двухкомпонентных системах с непрерывными рядами жидких и твердых идеальных растворов. // РАН. Неорганические материалы. 1996. Т. 32. № 2. С. 152–153. [*Ahmedly K.M., Asadov M.M.* Procedure for Calculating Phase Equilibrium in Simple Binary Systems of Ideal Liquid and Solid Solution // Inorganic Materials. 1996. V. 32. № 2. P. 133–134].
30. *Asadov M.M., Mustafaeva S.N., Mamedov A.N., Tagiyev D.B.* Effect of Composition on the Properties of  $(\text{TlInSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaTe}_2)_x$  Solid Solutions // Inorganic Materials. 2015. V. 51. № 12. P. 1232–1236.  
<https://doi.org/10.1134/S0020168515110011>
31. *Ribeiro C., Lee E.J.H., Longo E., Leite E.R.* A kinetic model to describe nanocrystal growth by the oriented attachment mechanism // Chem. Phys. Chem. 2005. V. 6. P. 690–696.  
<https://doi.org/10.1002/cphc.200400505>
32. *Illeková E., Šesták J.* Crystallization of Metallic Micro, Nano-, and Non-Crystalline Alloys. Thermal Analysis of Micro, Nano- and Non-Crystalline Materials. Springer Science+Business Media Dordrecht. 2013. P. 257–289.  
[https://doi.org/10.1007/978-90-481-3150-1\\_13](https://doi.org/10.1007/978-90-481-3150-1_13)
33. *Bader R.F.W.* Atoms in Molecules. A Quantum Theory. A Clarendon Press Publication. UK. 1994. 458 p. ISBN 13: 9780198551683