

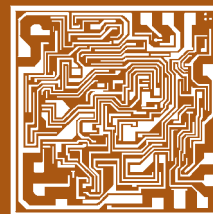
ISSN 0544-1269

Том 52, Номер 2

Март - Апрель 2023



МИКРОЭЛЕКТРОНИКА



www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 52, номер 2, 2023

ДИАГНОСТИКА

Измерения на РЭМ размеров рельефных структур в технологическом процессе производства микросхем

Ю. А. Новиков, М. Н. Филиппов

87

КВАНТОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Исследование возможности оптимизации взаимодействия NV-центров и фотонов путем изменения формы микрорезонаторов

А. В. Цуканов, И. Ю. Катеев

96

ЛИТОГРАФИЯ

Сечения процессов рассеяния при электронно-лучевой литографии

А. Е. Рогожин, Ф. А. Сидоров

110

ПРИБОРЫ

Оксидные мемристоры для ReRAM: подходы, характеристики, структуры

А. Г. Исаев, О. О. Пермякова, А. Е. Рогожин

127

ТЕХНОЛОГИЯ

Параметры плазмы и кинетика реактивно-ионного травления SiO_2 и Si_3N_4 в смеси $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{Ar}$

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

152

Исследование оптических свойств сверхтонких пленок на основе силицида металлов

Э. А. Керимов

160

УДК 537.533

ИЗМЕРЕНИЯ НА РЭМ РАЗМЕРОВ РЕЛЬЕФНЫХ СТРУКТУР В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ ПРОИЗВОДСТВА МИКРОСХЕМ

© 2023 г. Ю. А. Новиков¹, М. Н. Филиппов², *

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

*E-mail: nya@kapella.gpi.ru

Поступила в редакцию 06.10.2022 г.

После доработки 21.12.2022 г.

Принята к публикации 22.12.2022 г.

Рассмотрены проблемы измерения на РЭМ размеров элементов рельефа в технологическом процессе производства микросхем. Первая проблема связана с тем, что увеличение РЭМ в процессе работы может меняться в широких пределах в зависимости от измеряемых размеров. Вторая проблема связана с тем, что диаметр зонда, определенный в процессе калибровки РЭМ, отличается от диаметра, используемого при рабочих измерениях. Третья проблема связана с тем, что неизвестно какой параметр рельефа измеряется в методе дефокусировки РЭМ. Показано, что для решения первой проблемы необходимо калибровать метку на изображении с помощью структур с трапецевидным профилем и большими углами наклона боковых стенок. Решение второй проблемы основано на методе дефокусировки зонда РЭМ – определении зависимости размеров между определенными точками на сигналах РЭМ от диаметра зонда и экстраполяции этой зависимости к нулевому значению диаметра. Третья проблема решается с помощью виртуального растрового электронного микроскопа.

Ключевые слова: наноэлектроника, микро- и нанотехнологии, измерение размеров, растровый электронный микроскоп, калибровка РЭМ, дефокусировка зонда, виртуальный растровый электронный микроскоп

DOI: 10.31857/S0544126923700254, **EDN:** PYQINW

1. ВВЕДЕНИЕ

Современные технологии и особенно нанотехнологии основаны на измерении линейных размеров элементов объектов, создаваемых этими технологиями. В России создана система передачи размера от Первичного эталона длины – метра, в нанодиапазон [1], которая позволяет на растровых электронных микроскопах (РЭМ) проводить измерения размеров рельефных элементов поверхности твердого тела, лежащих в диапазоне 10 нм–100 мкм.

Однако, применение этой системы в технологии производства микросхем встречает ряд трудностей. Это связано с тем, что в основе измерения размеров лежит условие, что увеличение микроскопа и диаметр его зонда остаются такими же, как и в процессе калибровки РЭМ. Но, при переходе от калибровки РЭМ к измерению на нем размеров элементов микросхем требуется смена тест-объекта, с помощью которого калибруется РЭМ, на измеряемый объект. При этом всегда меняется как увеличение микроскопа, так и диаметр его зонда. Кроме того, определение размеров элементов

микросхем на растровых электронных микроскопах является в общем случае некорректной задачей. Это приводит к тому, что мы не можем убедительно доказать правильность результатов измерения.

Настоящая работа посвящена описанию методов измерения на РЭМ размеров рельефных структур, которые можно встроить в технологический процесс производства микросхем.

2. ЗАДАЧИ МЕТОДОВ

Изменение увеличения РЭМ в технологическом процессе связано с тем, что элементы микросхем имеют разные размеры, различающиеся в десятки и даже сотни раз. Это требует частой перекалибровки РЭМ под нужный размер, что резко увеличивает время, затрачиваемое на подготовку к рабочему измерению.

Диаметр зонда РЭМ меняется в связи с тем, что при смене тест-объекта на измеряемый объект требуется подфокусировка микроскопа. Это приводит к изменению величины диаметра зонда, который был получен в процессе калибровки РЭМ.

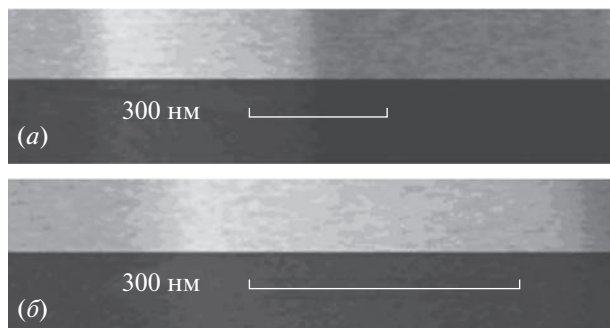


Рис. 1. Изображение метки с меньшим (а) и большим (б) увеличениями.

Некорректность решаемой задачи обусловлено тем, что увеличение точности входной информации (например, уменьшение шумов изображения) не гарантирует увеличение точности выходной информации. Точность может увеличиться, уменьшиться или не измениться. При этом мы не знаем, что именно произошло.

Поэтому для применения разработанной системы [1] в технологической линии производства микросхем потребовалось решить 3 задачи. Во-первых, создать метод калибровки РЭМ в широком диапазоне увеличений, который позволял бы произвольно менять увеличение РЭМ и при этом давал возможность всегда знать его величину. Во-вторых, создать метод измерения размеров элементов микросхем при неизвестных величинах диаметра зонда РЭМ. В-третьих, разработать метод убедительного доказательства правильности результатов измерений размеров элементов микросхем.

3. КАЛИБРОВКА РЭМ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ УВЕЛИЧЕНИЙ

Первая задача была решена в работе [2]. Было предложено калибровать не увеличение РЭМ (размер пикселя на изображении), а виртуальный тест-объект (ВТО), который должен иметь следующие свойства:

- 1) ВТО не связан с реальным тест-объектом и измеряемым объектом,
- 2) ВТО не зависит от фокусировки зонда,
- 3) ВТО сохраняет свою величину при изменении увеличения РЭМ,
- 4) ВТО меняет свою величину при изменении увеличения РЭМ.

На первый взгляд свойства 3 и 4 противоречат друг другу. Однако, такие объекты все-таки существуют. Это, например, метка, впечатываемая в кадр изображения. На рис. 1 приведены изображения меток РЭМ *CamScan S-4* при разных увеличениях. Метки имеют один и тот же декларируемый размер $l_d = 300$ нм (свойство 3) и разную

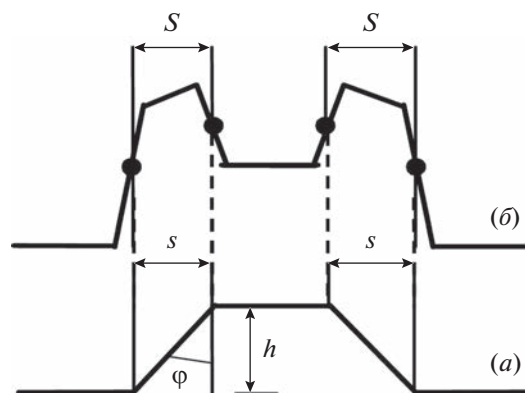


Рис. 2. Связь граничных точек выступа (а) с большими углами наклона боковых стенок с контрольными точками схемы ВМЭ сигнала (б), лежащих на середине соответствующих отрезков схемы сигнала.

длину метки L_m (свойство 4). При сильном изменении увеличения может меняться и декларируемый размер метки при соответствующем изменении длины метки.

Длина метки L_m связана с реальным размером метки l_m выражением

$$L_m = Ml_m + L_0 = l_m/m + L_0, \quad (1)$$

где M — увеличение РЭМ, m — размер пикселя на изображении, L_0 — начальная (нулевая) длина метки. По умолчанию предполагается, что $l_m = l_d$, а $L_0 = 0$. Однако, это не так.

Обычно сигнал метки представляет собой один или несколько трапецевидных сигналов (рис. 1). Где начинается и где кончается длина метки согласно производителю микроскопа (нижнее основание, верхнее основание или средняя линия трапеции) неизвестно. Поэтому в процессе калибровки надо определить значения величин l_m и L_0 для каждого декларируемого размера метки l_d . Тогда, измерив на изображении длину метки L_m и зная величины l_m и L_0 , можно с помощью выражения (1) всегда определить увеличение РЭМ (размер пикселя на изображении).

Для калибровки метки необходимо использовать тест-объект, представляющий собой шаговую структуру с трапецевидным профилем и большими углами ϕ наклона боковых стенок. Большие углы наклона определяется с помощью выражения [3]

$$s = htg\phi \gg d, \quad (2)$$

где s — проекция боковой наклонной стенки трапецевидной структуры, h — высота (глубина) рельефа, ϕ — угол наклона боковой стенки относительно вертикали к основанию рельефа, d — диа-

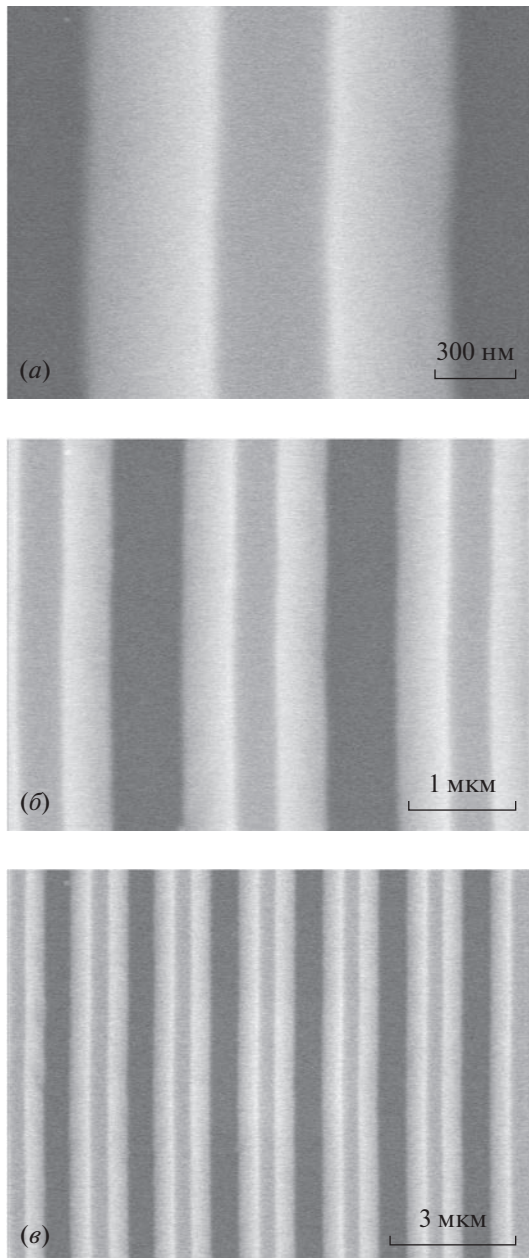


Рис. 3. Микрофотографии в РЭМ одного и того же места структуры тест-объекта МШПС-2.0К при разных увеличениях (разных длинах метки и декларируемых размерах метки 300 нм, 1 и 3 мкм ((а), (б) и (в) соответственно)).

метр зонда растрового электронного микроскопа. Поэтому на боковых сторонах сигнала, полученного при сканировании в РЭМ выступа и регистрации вторичных медленных электронов, появляются изломы (см. рис. 2).

На тест-объекте выбирается один из выступов в середине шаговой структуры и сканируется на РЭМ, работающем в режиме сбора вторичных медленных электронов (ВМЭ), при разных уве-

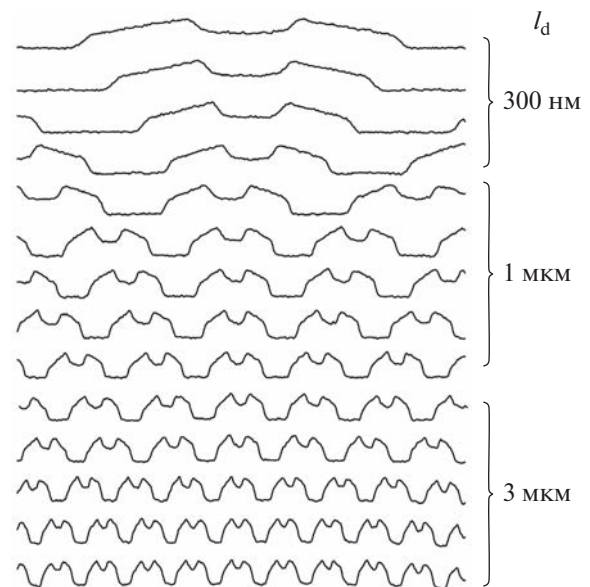


Рис. 4. Сигналы, из которых состоят полученные на РЭМ ВМЭ изображения, при сканировании одного и того же места шаговой структуры тест-объекта МШПС-2.0К с разным увеличением (разной длиной метки) и декларируемых размерах метки 300 нм, 1 и 3 мкм.

личениях (разных декларируемых размерах и разных длинах метки). На рис. 3 показаны изображения в РЭМ *CamScan S-4*, работающем в режиме сбора ВМЭ, одного и того же места шаговой структуры при разных декларируемых размерах метки. Рис. 4 демонстрирует сигналы, из которых состоят изображения, полученные при разных декларируемых размерах метки и длинах метки.

На сигналах измеряется размер S (см. рис. 2) — расстояние между точками, лежащими на середине соответствующих прямых линий, аппроксимирующих стороны сигнала. Этот параметр характеризует проекцию s боковой наклонной стенки выступа

$$S = Ms = s/m \quad (3)$$

и строится зависимость величины S от длины метки L_m для каждого декларируемого размера метки l_d (рис. 5), из которой определяются параметры метки: реальный размер метки l_m и начальная длина метки L_0 .

Для перехода от пикселей к микрометрам и нанометрам с помощью аттестованного значения шага t структуры, в который входит выбранный выступ, измеренного на сигналах шага сигнала T и выражения

$$s = St/T, \quad (4)$$

определяется величина проекции боковой наклонной стенки, которая используется для перехода от пикселей к нанометрам.

В экспериментах, представленных в данной работе (см. рис. 3 и 4), использовался тест-объект МШПС-2.0К [4] аттестованное значение шага которого $t = 2001 \pm 1$ нм было определено на электронно-оптической метрологической системе (electron optical metrological system – *EOMS* (РТВ, Braunschweig, Germany)) [5]. Величина проекции боковой наклонной стенки выбранного выступа составила $s = 465 \pm 2$ нм.

В табл. 1 приведены определенные таким образом параметры метки микроскопа *CamScan S-4*. Работа на РЭМ с откалиброванной меткой в течение длительного времени показала, что параметры метки сохраняют свои значения в течение месяца при ежедневном включении и выключении микроскопа.

Рассмотрим способ применения метки для измерения линейных размеров элементов микро- и наноструктур в широком диапазоне изменения увеличения.

В процессе измерения линейных размеров элементов микро- и наноструктур на сигналах РЭМ изображений измеряются следующие величины:

1) размер Q , представляющий собой расстояние между контрольными точками, ограничивающими измеряемый размер,

2) длину метки L_m , которая определяется по тем же правилам, что и в процессе калибровки метки.

Размер q измеряемого элемента структуры определяется в соответствии с формулой

$$q = \frac{Q}{L_m - L_0} l_m, \quad (5)$$

в которой l_m и L_0 представляют собой величины, полученные в процессе калибровки метки при том же рабочем отрезке и декларируемом размере метки, что и в процессе измерения размеров элементов структур.

Погрешность Δq измерения размера q можно определить с помощью выражения

$$(\Delta q/q)^2 \approx (\Delta Q/Q)^2 + (\Delta l_m/l_m)^2 + (\Delta L_0/L_0)^2. \quad (6)$$

Из трех составляющих погрешности ΔQ определяется в процессе рабочего измерения элемента структуры. В экспериментах ее вклад в полную погрешность лежит в диапазоне

$$0.001 < \Delta Q/Q < 0.01.$$

Две остальные (Δl_m и ΔL_0) определяются в процессе калибровки метки. В экспериментах их вклады лежат в диапазонах

$$0.001 < \Delta l_m/l_m < 0.01, \quad 0.001 < \Delta L_0/L_m < 0.01.$$

Таким образом, с помощью данного метода измерения линейных размеров элементов микро- и наноструктур можно проводить соответствующие измерения с погрешностью лучше 1.5% от

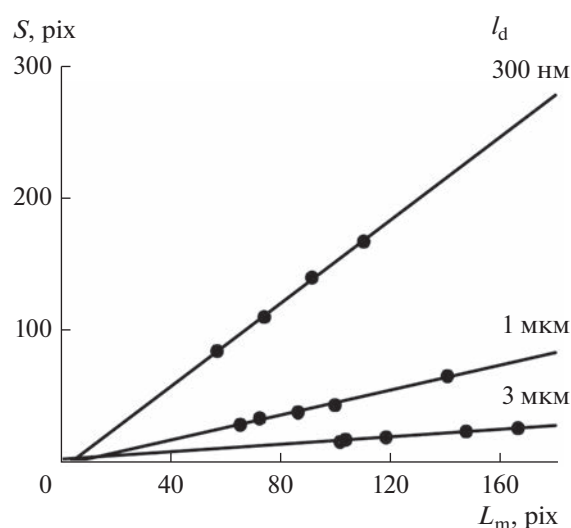


Рис. 5. Зависимость размера S ВМЭ сигналов РЭМ от длины метки для декларируемых размеров метки 300 нм, 1 и 3 мкм. Прямые линии соответствуют линейным приближениям соответствующих данных.

измеряемой величины в широком диапазоне увеличений независимо от того, при каком увеличении проходила калибровка метки микроскопа.

4. МЕТОД ДЕФОКУСИРОВКИ ЗОНДА РЭМ

В технологическом процессе производства микросхем создаются рельефные структуры, имеющие трапецевидную форму профиля с малыми углами наклона боковых стенок

$$s \leq d.$$

Форма ВМЭ сигналов от таких структур отличается от формы ВМЭ сигналов от структур с большими углами наклона боковых стенок. На рис. 6 приведены схема шаговой структуры (рис. 6а), состоящей из выступов и канавки, и схема ВМЭ сигнала (рис. 6б), полученного на РЭМ при сканировании структуры, состоящей из выступов и канавок с трапецевидным профилем и малыми углами наклона боковых стенок. Параметры структуры и сигнала связаны друг с другом с помощью выражений

Таблица 1. Параметры метки, полученные в результате ее калибровки

l_d	Параметры метки	
	l_m/l_d	L_0 , pix
300 нм	1.104 ± 0.007	3.7 ± 0.5
1 мкм	1.104 ± 0.007	4.7 ± 0.6
3 мкм	1.224 ± 0.016	-15.5 ± 1.4

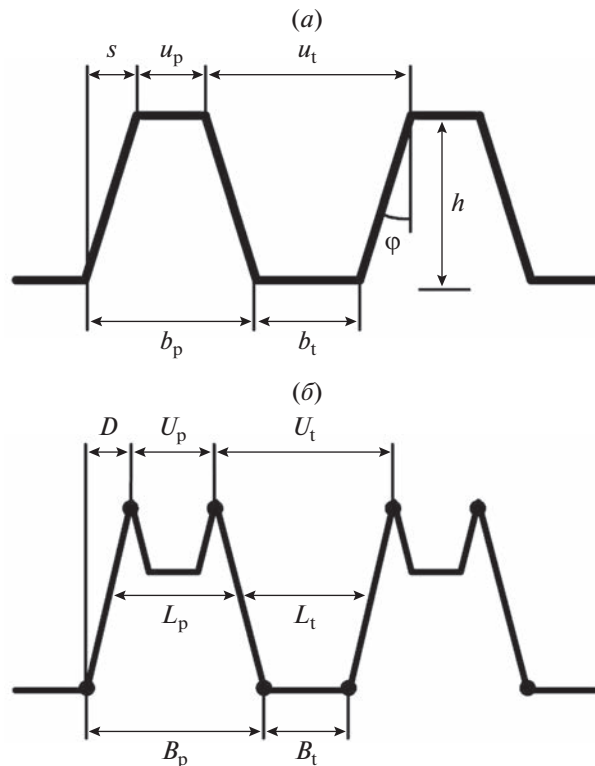


Рис. 6. Схемы шаговой структуры (а), состоящей из 2 выступов и канавки, и ВМЭ сигнала (б), получаемого при сканировании в РЭМ структуры с трапецевидным профилем и малыми углами наклона боковых стенок, с параметрами, характеризующими структуру и сигнал.

$$b_t = B_t / M + d = mB_t + d, \quad (7)$$

$$u_t = (2U_t - B_t) / M - d = m(2U_t - B_t) - d, \quad (8)$$

$$b_p = B_p / M - d = mB_p - d, \quad (9)$$

$$u_p = (2U_p - B_p) / M + d = m(2U_p - B_p) + d, \quad (10)$$

где d — эффективный диаметр [6] (далее диаметр) электронного зонда РЭМ, определенный по российскому стандарту [6]. Российский стандарт определения диаметра зонда отличается от американского [7] и японского [8]. В работе [6] подробно рассмотрено отличие всех трех определений друг от друга. Было показано, что в случае, если зонд имеет гауссовскую форму плотности распределения электронов, переход от российского определения размера зонда d_R к другому размеру d_X можно выполнить с помощью выражения

$$d_X = k_b d_R. \quad (11)$$

Численные значения коэффициента k_b для разных определений диаметра зонда приведены в табл. 2. Поэтому, если используется американское или японское определение диаметра зонда или параметр σ гауссиана, то необходимо после калибровки РЭМ перевести величину диаметра

зонда с помощью формулы (11) и табл. 2 в величину американского, японского или гауссовского определения диаметра зонда.

Вторая задача — измерение на РЭМ размеров элементов рельефа без знания величины диаметра электронного зонда, была решена в работах [9, 10]. В [9] предложен метод дефокусировки зонда РЭМ. Он основан на том, что на РЭМ произво-

Таблица 2. Численные значения коэффициента, связывающего разные определения диаметра зонда для гауссовской формы зонда

Диаметр зонда	k_b
σ гауссиана	0.40
Американский	0.67
Японский	1.13
Российский	1

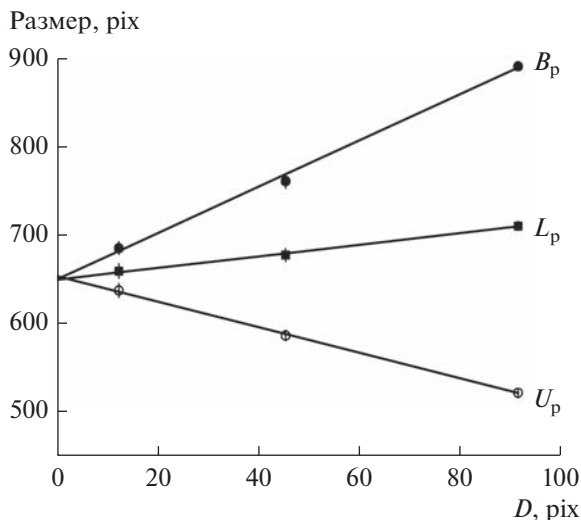


Рис. 7. Зависимости размеров контрольных отрезков, определенных на ВМЭ сигналах РЭМ при сканировании выступа. Прямые линии соответствуют линейным приближениям соответствующих данных.

дится сканирование рельефа при сфокусированном зонде и нескольких дефокусировках.

На сигналах при разных фокусировках измеряются 7 величин (см. рис. 6б) — расстояния между максимумами (U_p , U_l), размер нижнего основания сигнала (B_p , B_l), средние линии сигналов (L_p , L_l) и проекция боковой стороны сигнала (D). Строится зависимость параметров U , B и L от параметра D и проводится линейная аппроксима-

ция этих данных и экстраполяция этих линий к значению $D = 0$ (см. рис. 7).

Как оказалось при $D = 0$ в пределах ошибок все 3 линии пересекаются в одной точке. Это и есть измеряемый размер трапецевидной структуры с малыми углами наклона боковых стенок. Осталось только определить какой же размер трапецевидного рельефа измеряется методом дефокусировки зонда РЭМ — нижнее основание трапеции, верхнее основание, средняя линия или какой другой элемент трапеции?

Решение этого вопроса удалось получить с помощью виртуального растрового электронного микроскопа (ВРЭМ) [11].

5. ВИРТУАЛЬНЫЙ РАСТРОВЫЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ МИКРОСКОП

ВРЭМ это компьютерная программа, которая, используя входные данные, воспроизводящие размеры и форму исследуемого на реальном РЭМ объекта, генерирует изображение, аналогичное изображению, полученному на реальном РЭМ. Отличительной особенностью ВРЭМ является то, что мы знаем какие характеристики имеют структуры на входе виртуального микроскопа, а у реального РЭМ мы этого не знаем.

Схема работы виртуального и реального РЭМ в процессе измерения показана на рис. 8 [11]. Она состоит из двух ветвей — реальной и виртуальной.

Реальная ветвь представляет собой стандартную схему измерений. Виртуальная ветвь подобна реальной, но в ней все реальные составляющие

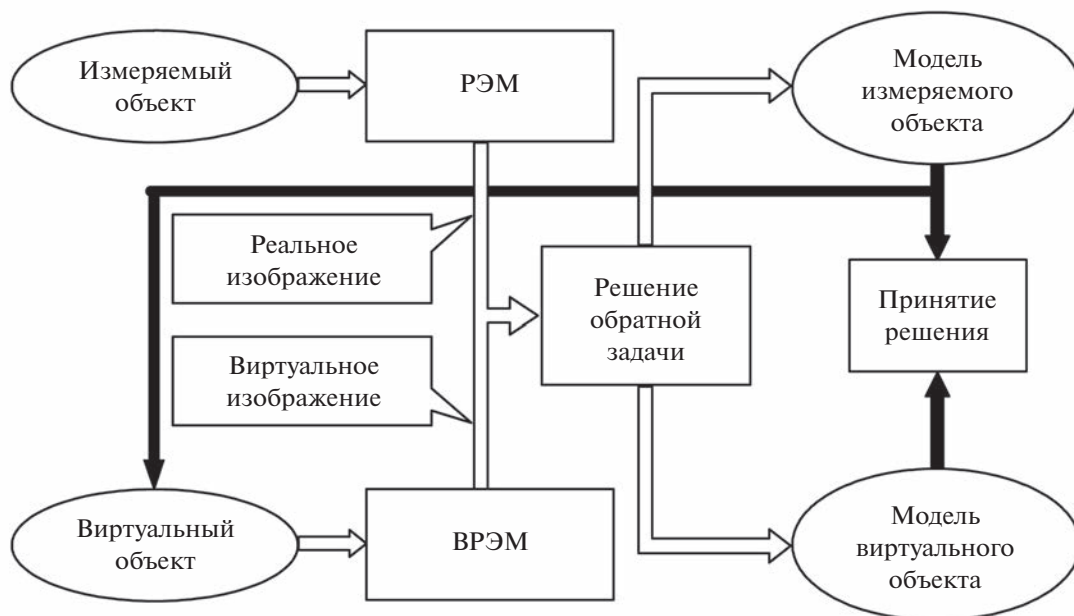


Рис. 8. Общая схема работы реального и виртуального РЭМ в процессе измерений.

заменены на виртуальные. Связь реальной и виртуальной ветвей осуществляется в трех местах (см. рис. 8). Во-первых, выходные данные реальной ветви являются входными данными виртуальной. Во-вторых, метод решения обратной задачи и параметры этого метода являются общими для реальной и виртуальной ветвей схемы измерений. В-третьих, решение о правильности выполнения измерительной задачи осуществляется путем сравнения моделей измеряемого и виртуального объектов. Работает такая общая схема измерений следующим образом.

На реальном РЭМ получают изображение измеряемого объекта. Это изображение является измерительной информацией реального прибора, которая несет в себе информацию об измеряемых характеристиках объекта. Параметры этих характеристик определяют из решения обратной задачи. В результате этого процесса получается модель объекта измерений с его измеренными характеристиками. Так как модель была получена в результате решения в общем случае некорректной задачи, то требуется доказательство правильности модели (правильности решения некорректной задачи). Это доказательство предоставляет работа виртуального растрового электронного микроскопа.

На основе полученной модели объекта измерений создается виртуальный объект (см. рис. 8), который используется виртуальным РЭМ для получения виртуального изображения — виртуальной информации, аналогичной реальной, получаемой на реальном РЭМ. Далее эта виртуальная информация используется для решения обратной задачи тем же методом и при тех же параметрах метода, что и при обработке измерительной информации. В результате этого получается модель виртуального объекта. Сравнивая между собой модели измеряемого и виртуального объектов, принимается решение о достоверности решения задачи определения характеристик измеряемого объекта, если эти модели совпадают.

В противном случае проводится новое решение обратной задачи для измерительной информации другим методом или при других параметрах метода решения обратной задачи и строится новая модель измеряемого объекта и новый виртуальный объект. Далее получается новая виртуальная информация, решается обратная задача при новом методе решения обратной задачи и строится новая модель виртуального объекта. И так проводится до тех пор, пока модели измеряемого и виртуального объектов не совпадут.

Если же совпадений не будет достигнуто, то необходимо менять реальный микроскоп и его виртуальный аналог. Далее вновь проводятся измерения на новом РЭМ и новом ВРЭМ так, как это было показано выше, до тех пор, пока модели реального и виртуального объекта не совпадут.

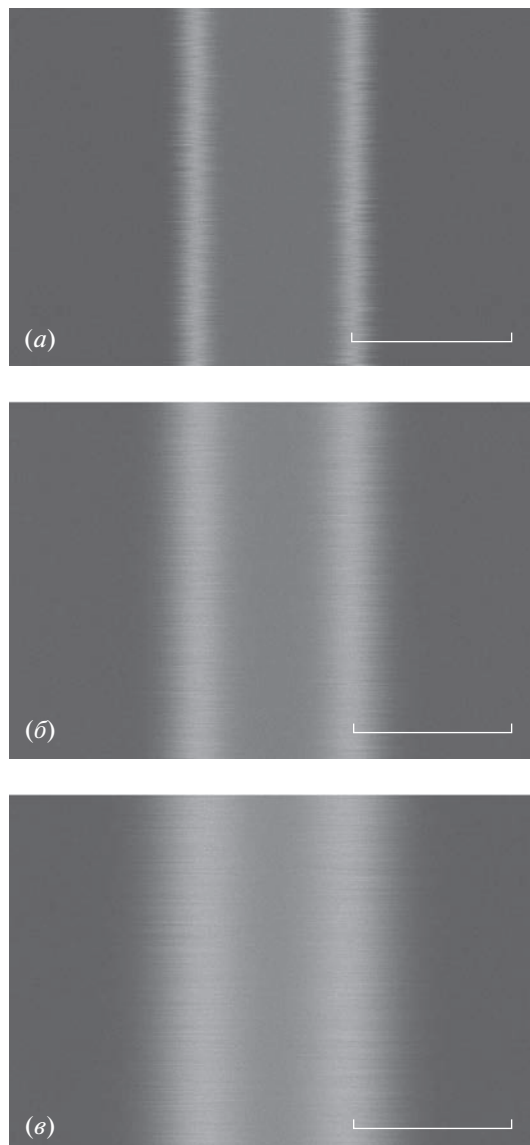


Рис. 9. Сгенерированные на ВРЭМ при диаметрах зонда 5, 10 и 15 нм ((а), (б) и (в) соответственно) ВМЭ изображения трапецевидного выступа с малыми углами наклона боковых стенок и шириной средней линии профиля выступа 30 нм. Длина метки 30 нм.

Таким образом осуществляется определение измеряемой характеристики и доказательство правильности этого результата. Поэтому, для решения третьей задачи — определения какой размер трапецевидного рельефа измеряется методом дефокусировки зонда РЭМ, используется виртуальный растровый электронный микроскоп [11].

На ВРЭМ [10] при разных диаметрах зонда (дефокусировка) были сгенерированы изображения выступов и канавок с трапецевидным профилем с малыми углами наклона боковых стенок и ширинами 100 и 30 нм. На рис. 9 показаны сгенериро-

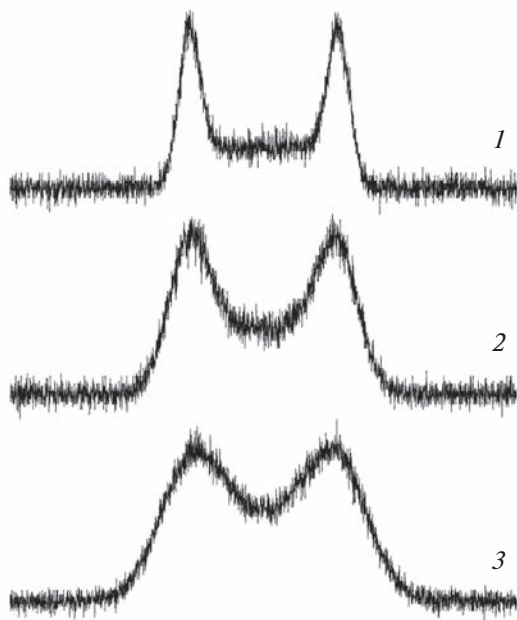


Рис. 10. Формы сигналов, из которых состоят сгенерированные ВРЭМ при диаметрах зонда 5, 10 и 15 нм (сигналы 1, 2 и 3 соответственно) ВМЭ изображения трапециевидного выступа с малыми углами наклона боковых стенок и шириной 30 нм.

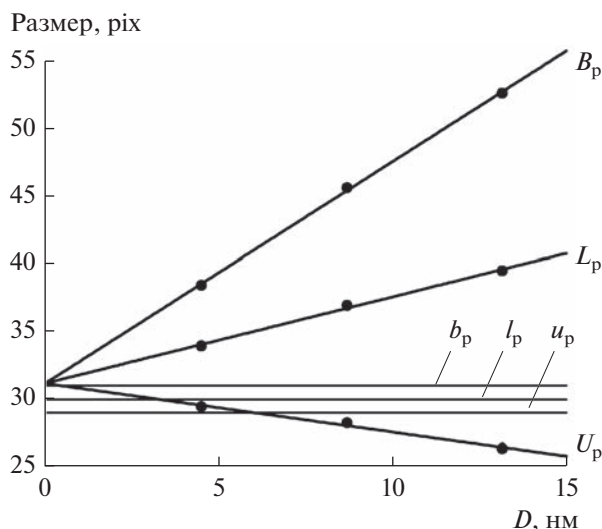


Рис. 11. Зависимости размеров контрольных отрезков U_p , B_p и L_p , определенных на ВМЭ сигналах сгенерированных ВРЭМ изображениях выступа шириной 30 нм, от параметра D .

ванные при диаметрах зонда 5 нм (рис. 9а), 10 нм (рис. 9б) и 15 нм (рис. 9в) ВМЭ изображения выступа из кремния с размерами нижнего основания трапеции 31 нм, средней линии 30 нм, верхнего основания 29 нм, высоты 20 нм. Рис. 10 де-

монстрирует сигналы, из которых состоят изображения выступа на рис. 9.

На сигналах ВРЭМ изображений были измерены параметры U , B , L и построены их зависимости от величин D (см. рис. 6б). На рис. 11 показаны зависимости U_p , B_p и L_p от D для выступа с шириной средней линии трапеции 30 нм и приведены линии, соответствующие уровням верхнего и нижнего оснований трапеции и средней линии. Видно, что линейные аппроксимации зависимостей хорошо выполняются. Хорошо выполняются и экстраполяции к нулевому значению параметра D . Получаемый при экстраполяции размер структур соответствует нижним основаниям трапециевидного выступа b_p (см. рис. 6а). Аналогичный результат был получен и для 100 нм выступов и для 30 и 100 нм канавок [10].

Таким образом, было показано, что измеряемыми параметрами в методе дефокусировки зонда являются нижние основания трапециевидных выступов и канавок.

Необходимо отметить, что размеры нижних оснований выступов и канавок с трапециевидными профилями и малыми углами наклона боковых стенок является главными размерами в технологии микро- и нанoeлектроники. Так размер нижнего основания металлического выступа, представляющего собой затвор полевого транзистора, определяет длину канала этого транзистора. Нижнее основание канавки между элементами металлической разводки характеризует емкостную связь между этими линиями и токи утечки элементов металлической разводки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные в работе методы: метод калибровки РЭМ в широком диапазоне увеличений, метод дефокусировки зонда РЭМ и виртуальный растровый электронный микроскоп, позволяют встроить измерения размеров элементов микро- и наноструктур в технологический процесс производства микросхем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gavrilenko V.P., Novikov Yu.A., Rakov A.V., Todua P.A. // Proc. SPIE. 2009. V. 7405. P. 740504. <https://doi.org/10.1117/12.826164>
2. Gavrilenko V.P., Novikov Yu.A., Rakov A.V., Todua P.A., Volk Ch.P. // Proc. SPIE. 2009. V. 7272. P. 72720Z. <https://doi.org/10.1117/12.813514>
3. Novikov Yu.A., Darznez S.A., Filippov M.N., Mityukhlyayev V.B., Rakov A.V., Todua P.A. // Proc. SPIE. 2008.

- V. 7025. P. 702511.
<https://doi.org/10.1117/12.802428>
4. *Novikov Yu.A., Gavrilenko V.P., Ozerin Yu.V., Rakov A.V., Todua P.A.* // Proc. SPIE. 2007. V. 6648. P. 66480R.
<https://doi.org/10.1117/12.733134>
 5. *Häßler-Grohne W., Bosse H.* // Measurement science and technology. 1998. V. 9. P. 1120.
 6. *Gavrilenko V.P., Novikov Yu.A., Rakov A.V., Todua P.A.* // Proc. SPIE. 2008. V. 7042. P. 70420C.
<https://doi.org/10.1117/12.794891>
 7. SEM Performance Standard. Standard Reference Material 2069a. NBS. 1985.
 8. *Oho E., Sasaki T., Kanaya K.* // Research Reports of Kogakuin University. 1985. № 59. P. 106 (1985).
 9. *Gavrilenko V.P., Kalnov V.A., Novikov Yu.A., Orlikovsky A.A., Rakov A.V., Todua P.A., Valiev K.A., Zhikharev E.N.* // Proc. SPIE. 2009. V. 7272. P. 727227.
<https://doi.org/10.1117/12.814062>
 10. *Новиков Ю.А.* // Микроэлектроника. 2017. Т. 46. № 1. С. 61.
<https://doi.org/10.7868/S0544126917010070>
 11. *Новиков Ю.А.* // Микроэлектроника. 2014. Т. 43. № 6. С. 456.
<https://doi.org/10.7868/S0544126914060076>

УДК 530.145

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОПТИМИЗАЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ NV-ЦЕНТРОВ И ФОТОНОВ ПУТЕМ ИЗМЕНЕНИЯ ФОРМЫ МИКРОРЕЗОНАТОРОВ

© 2023 г. А. В. Цуканов¹, *, И. Ю. Катеев¹, **¹Физико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН, Нахимовский проспект, 34, Москва, 117218 Россия

*E-mail: tsukanov@ftian.ru

**E-mail: ikateyev@mail.ru

Поступила в редакцию 23.12.2022 г.

После доработки 15.01.2023 г.

Принята к публикации 25.01.2023 г.

В работе в рамках континуального приближения для спектра акустических фононов в кристаллическом алмазе исследованы процессы релаксации и дефазировки электронного состояния NV-центра. Проанализирована модель смешивания возбужденных электронных состояний центра и его влияние на рабиевские осцилляции заселенностей и резонансную флуоресценцию. Сформулированы условия, при которых возможно реализовать квантовые однокубитные операции как в спиновом, так и зарядовом подпространствах NV-центра. Проведено моделирование оптических свойств эллиптических микродисков, содержащих NV-центры, и исследовано влияние асимметрии на спектральные характеристики таких микрорезонаторов.

Ключевые слова: NV-центр в алмазе, потеря когерентности, оптический микрорезонатор, микродиск

DOI: 10.31857/S0544126923700230, **EDN:** PYOPBE

1. ВВЕДЕНИЕ

Оптически активные структурные дефекты в алмазе, такие, как “азот–вакансия” или NV-центр, представляют собой перспективную платформу для изготовления полномасштабных квантовых устройств (более 1000 квантовых битов) – квантовых компьютеров, симуляторов и квантовой памяти [1–3]. К настоящему времени уже продемонстрированы основные одно- и двухкубитные операции, запись кубита в долгоживущие состояния ядерных спинов азота и углерода [4], квантовая телепортация на расстояние более 1 км [5, 6] и алгоритм коррекции ошибок [7]. Вместе с тем, спин-фотонное взаимодействие требует дополнительного улучшения технологии изготовления высокодобротных оптических структур (волноводов и микрорезонаторов) [8, 9]. Это необходимо для оптимизации скорости (частоты Раби) когерентного обмена квантом между центром (стационарным кубитом) и оптической модой (транспортный кубит). Для того чтобы иметь возможность выполнить несколько сотен операций с участием фотонов без потери когерентности, необходимо увеличивать частоту Раби для однофотонного поля и минимизировать потери, связанные с распадом возбужденного электронного состояния центра и с диссипацией фотона из резонатора. Усиление

когерентного взаимодействия центра и моды может быть достигнуто за счет выбора ориентации центра относительно вектора электрической напряженности фотонного поля моды, а также путем совмещения его координат с областью максимальной концентрации электромагнитной энергии в резонаторе (пучностью). Поддержание когерентности при транспортировке фотона от центра к центру можно реализовать благодаря использованию гибридных структур (например, алмаз – нитрид кремния) [10–14]. Подавление электрон-фононной релаксации требует понижения рабочей температуры до гелиевой (4.2 K) и ниже.

Другой вопрос, требующий серьезного исследования с целью оптимизации оптических свойств алмазных структур, состоит в выборе их геометрических параметров, который обеспечивал бы локализацию поля преимущественно в области нахождения центров. Один из подходов к решению данной задачи состоит в контролируемом нарушении симметрии микрорезонаторов (МР), первоначально представляющих собой тела вращения (микродиски и микрокольца). Особенность таких МР состоит в том, что они поддерживают так называемые моды шепчущей галереи (МШГ), где пучности электромагнитного поля располагаются вблизи боковой границы [15]. Из-за пол-

ного внутреннего отражения фотонов от границы МР эти моды имеют очень высокую добротность. Существует несколько типов микродисков с деформированными границами, такие как эллиптические [16] и спиральные [17–20] диски, МР, имеющие форму улитки [21–26] и цветка [27], а также диски с вырезом [28]. Изготовление таких микродисков на основе GaAs производится с помощью методов молекулярно-лучевой эпитаксии, электронно-лучевой литографии с последующим ионным или химическим травлением [29].

Более того, на сегодняшний день уже существуют технологические методики создания фотонных молекул (ФМ) на основе деформированных микродисков. Так, в работе [30] была развита технология изготовления полупроводникового устройства, состоящего из двух связанных спиральных микродисков, бесшовно соединенных вырезами, сбоку от которых располагались два одномодовых волновода. Были измерены оптические спектры ФМ, состоящих из одинаковых дисков, а также для случая, когда размеры дисков отличаются. Если диски были одинаковы, то спектры демонстрировали ярко выраженные расщепленные пики, соответствующие высокодобротным оптическим модам ФМ ($Q \sim 15000$). В случае неидентичных МР расщепления на спектре не наблюдалось. В работе [31] представлена технология изготовления оптической системы, состоящей из резонаторов различного типа: спирального микродиска и МР в форме полукруга. Было показано, что взаимодействие между МР не снижает добротность мод спирального диска, а данная оптическая структура может использоваться в качестве лазера.

Как правило, нарушение симметрии МР приводит к падению его излучательной добротности (см, например, [32]) из-за нарушения циркуляции фотонов вдоль боковой границы, однако в некоторых случаях может наблюдаться ее рост. В работе [33] в рамках теории возмущений были исследованы спектральные характеристики микродиска, имевшего форму цветка, где координата границы МР определялась как $r(\varphi) = R[1 + \varepsilon \cos k\varphi]$. Здесь R — радиус недеформированного диска, $\varepsilon \ll 1$ представляло собой величину деформации, а k определяло число “лепестков” цветка. Оказалось, что при $k = 12$ в диапазоне $\varepsilon \in (0, 0.3)$ добротность антисимметричной моды увеличивается с $Q = 2 \times 10^3$ до $Q = 10^4$. Аналогичный эффект наблюдался и для $k = 10$.

В настоящей работе было проведено моделирование спектральных свойств эллиптических микродисков, поддерживающих МШГ, и исследовано влияние степени асимметрии (размеров большой и малой осей эллипса) на собственную частоту МР, его добротность и амплитуду электрического поля.

2. ЭЛЕКТРОН-ФОТОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В NV-ЦЕНТРЕ В АЛМАЗЕ

При низких температурах ($T < 8$ К) ширина оптического циклического перехода с участием состояний из верхней ветви (например, $|^3A_{2,0}\rangle \leftrightarrow |E_x\rangle$) определяется процессами а) прямой *оптической релаксации (спонтанной эмиссии)*, б) *спектральной диффузии*, а также в) *фотоионизацией* центра. Два последних эффекта усиливаются с ростом мощности P лазерного излучения. Так, скорость ионизации возрастает линейно от значения $\Gamma_{\text{ion}} \sim 10 \text{ с}^{-1}$ при $P = 0.1 \text{ мкВт}$ до $\Gamma_{\text{ion}} \sim 10^4 \text{ с}^{-1}$ при $P = 100 \text{ мкВт}$ [13]. Если говорить об однофотонных полях, то данными процессами можно пренебречь. При температурах выше 10 К орбитальные ветви E_x и E_y возбужденного состояния 3E NV-центра смешиваются друг с другом за счет фононного влияния. Процесс смешивания происходит за время, значительно меньшее, чем время спонтанной эмиссии. В нижней ветви E_y спиновые подуровни смешиваются гораздо сильнее, чем в верхней ветви E_x , если в кристалле присутствуют локальные механические напряжения. Смешивание вызывает нарушение оптических правил отбора по спину и усиливает процесс безызлучательной релаксации. Это приводит к тому, что переходы из основного состояния в состояния ветви E_y можно наблюдать только при включенном микроволновом поле. Измерения указывают на тождественность электронного фактора Ланде ($g \approx 2$) как для основного, так и для возбужденного орбитальных состояний центра. Следовательно, влияние углового орбитального момента на структуру возбужденных состояний является незначительным. Отчасти оно восстанавливается при наложении сильных механических или электрических полей с энергиями $\xi \sim 10 \text{ ГГц}$, приводящих к разделению ветвей дублета. При комнатной температуре вызываемое фононами смешивание состояний с разными проекциями электронного спина приводит к их расщеплению $\sim 1.4 \text{ ГГц}$, которое может быть обнаружено с помощью техники оптически детектируемого электронного парамагнитного резонанса (ОДЭПР). Данное расщепление испытывает резкий коллапс при $T < 150 \text{ К}$ и полностью отсутствует в обеих ветвях при низкой ($T = 6 \text{ К}$) температуре [14]. Как показывает эксперимент, учет одной только скорости спонтанной эмиссии недостаточен для количественного описания релаксации центра при $T > 10 \text{ К}$. Чтобы выяснить, какие еще процессы влияют на эволюцию возбужденного центра, мы рассмотрим микроскопическую теорию его взаимодействия с фононами, которая строится в соответствии с симметрией орбитальных состояний, и рассчитаем характерные времена потери когерентности.

Гамильтониан взаимодействия NV-центра в возбужденном орбитальном состоянии 3E с фононами кристаллической решетки алмаза записывается следующим образом:

$$H_{e-p} = \sum_i \lambda_i^A V^A (a_i^A + a_i^{A+}) + \sum_i \lambda_i^E [V_x^E (a_{i,x}^E + a_{i,x}^{E+}) - V_y^E (a_{i,y}^E + a_{i,y}^{E+})] + \sum_{i,j} \lambda_{i,j}^A V^A (a_i^A + a_i^{A+}) (a_j^A + a_j^{A+}), \quad (1)$$

где $V_x^E = |E_x\rangle\langle E_x| - |E_y\rangle\langle E_y|$, $V_y^E = |E_x\rangle\langle E_y| + |E_y\rangle\langle E_x|$ и $V^A = |E_x\rangle\langle E_x| + |E_y\rangle\langle E_y|$ – электронные операторы, отвечающие взаимодействию с E -фононами с поляризациями x и y и с A_1 -фононами, соответственно, $a_{i,p}^E$ и a_i^A – оператор уничтожения фононов в i -ой E -моды с поляризацией p и оператор уничтожения фононов в i -ой A_1 -моды, а λ_i^A , λ_i^E и $\lambda_{i,j}^A$ – энергии взаимодействия (деформационные потенциалы), которые в отсутствие резонансных мод пропорциональны $\sqrt{\omega}$ (ω – частота фононной моды). Линейная связь электронного состояния центра с E -фононами вызывает перенос заселенности между состояниями $|E_x\rangle$ и $|E_y\rangle$ (*смешивание*) в возбужденной подзоне 3E , в то время

как квадратичная связь с A_1 -фононами приводит к уширению линии бесфононного перехода. Наконец, линейное взаимодействие с A_1 -фононами обуславливает сдвиг Стокса частоты перехода и никак не связано со смешиванием и уширением в подзоне 3E , и поэтому данным слагаемым можно пренебречь.

Основной вклад в динамику заселенности дают двухфононные рамановские процессы, включающие в себя а) испускание E -фонона с одной поляризацией и б) поглощение E -фонона с той же энергией, но с другой поляризацией. Применяя золотое правило Ферми в рамках теории возмущений второго порядка, можно рассчитать скорость перехода из верхнего состояния $|E_x\rangle$ в нижнее состояние $|E_y\rangle$:

$$\Gamma_{\text{mix}}^{(x)} = \frac{32}{\pi} \int_{\Delta_\perp}^{\Omega_D} n(\epsilon - \Delta_\perp) [n(\epsilon) + 1] J_E(\epsilon) J_E(\epsilon - \Delta_\perp) \left[\frac{1}{\epsilon^2} + \frac{1}{(\epsilon - \Delta_\perp)^2} \right] d\epsilon. \quad (2)$$

Здесь ϵ – энергия фонона, $n(\epsilon) = [\exp(\epsilon/T) - 1]^{-1}$ – число фононов с заданной энергией ϵ в кристалле при температуре T , $\Delta_\perp = \xi$ – разность энергий верхнего и нижнего состояний, обусловленная внешними полями, $J_E(\epsilon) = \frac{\pi}{2} |\lambda_i^E|^2 \rho(\epsilon)$ – спектральная плотность E -фононов (усреднение проводится по всем E -фононным модам с энергией ϵ), $\rho(\epsilon)$ – плотность фононных мод. В условиях теплового

равновесия скорость возбуждения из нижнего состояния $|E_y\rangle$ в верхнее состояние $|E_x\rangle$ равна $\Gamma_{\text{mix}}^{(y)} = \exp(-\Delta_\perp/T) \Gamma_{\text{mix}}^{(x)}$.

В длинноволновом приближении для акустических фононов с линейной дисперсией спектральная плотность хорошо описывается выражением $J_E(\epsilon) \approx \eta_E \epsilon^3$, а выражение для скорости релаксации приобретает вид

$$\Gamma_{\text{mix}}^{(x)} = \frac{32\eta_E^2}{\pi} \int_{\Delta_\perp}^{\Omega_E} n(\epsilon - \Delta_\perp) [n(\epsilon) + 1] \epsilon(\epsilon - \Delta_\perp) [\epsilon^2 + (\epsilon - \Delta_\perp)^2] d\epsilon, \quad (3)$$

где эффективная энергия обрезания Ω_E для E -фононов отличается от величины Ω_D . Основной вклад в интеграл вносят фононы с энергиями $\epsilon \gg \Delta_\perp$ и, следовательно, в подынтегральном выражении можно ограничиться членами не выше второго порядка

по параметру $\Delta_\perp/\epsilon$: $\epsilon(\epsilon - \Delta_\perp) [\epsilon^2 + (\epsilon - \Delta_\perp)^2] \approx 2\epsilon^2 (\epsilon - \Delta_\perp)^2$. Делая замену переменной $x = \epsilon/T$ и $x_\perp = \Delta_\perp/T$, окончательно получаем

$$\Gamma_{\text{mix}}^{(x)} = \frac{64\eta_E^2 T^5}{\pi} \int_{x_\perp}^{\Omega_E/T} \frac{e^x x^2 (x - x_\perp)^2}{(e^x - 1)(e^{x-x_\perp} - 1)} dx = B_E T^5 I(T). \quad (4)$$

Состояния из мультиплета 3E также подвергаются *чистой дефазировке*, которая обусловлена упругими процессами двухфотонного рассеяния

(испускание одного A_1 -фонона и поглощение другого A_1 -фонона с той же энергией). Применение золотого правила Ферми дает

$$\Gamma_{\text{deph}} = 2\pi \int_0^{\Omega_D} n(\epsilon) [n(\epsilon) + 1] \overline{|\lambda_{i,j}^A(\epsilon)|^2} \rho_A^2(\epsilon) d\epsilon, \quad (5)$$

где усреднение проводится по всем A_1 -фононным модам с энергией ϵ и $\rho_A(\epsilon)$ – плотность A_1 -фононов. Общепринятым является приближение $\lambda_{i,j}^A \propto \lambda_i^A \lambda_j^A$, которое подразумевает, что $\overline{|\lambda_{i,j}^A(\epsilon)|^2} \rho_A^2(\epsilon) \approx \left(\frac{2}{\pi}\right)^2 \alpha^2 J_A^2(\epsilon)$. Здесь $J_A(\epsilon) = \frac{\pi}{2} \sum_i |\lambda_i^A|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_i^A)$ – спектральная плотность A_1 -фононов и $\alpha =$

$= \lambda_i^A \lambda_j^A / \lambda_{i,j}^A$. Используя данное приближение для акустических фононов с $J_A(\epsilon) \approx \eta_A \epsilon^3$, получаем скорость дефазировки:

$$\Gamma_{\text{deph}} = \frac{8}{\pi} \alpha^2 \eta_A^2 \int_0^{\Omega_A} n(\epsilon) [n(\epsilon) + 1] \epsilon^6 d\epsilon \quad (6)$$

с эффективной энергией обрезания Ω_A . Окончательно,

$$\Gamma_{\text{deph}} \approx B_A T^7 \frac{8}{\pi} \alpha^2 \eta_A^2 \int_0^{\Omega_A/T} \frac{e^x x^6}{(e^x - 1)^2} dx, \quad B_A = \frac{8}{\pi} \alpha^2 \eta_A^2. \quad (7)$$

Параметр Ω_A является подгоночным (в работе [34] он равен 50 мэВ, а в работе [35] – 37 мэВ), что существенно меньше энергии Дебая $\Omega_D = 186$ мэВ для алмаза и энергии 64 мэВ пика электрон-фононной спектральной плотности.

Экспериментальное определение скорости обмена энергией между состояниями $|E_x\rangle$ и $|E_y\rangle$ было проведено в работе [36] следующим способом. Вначале авторы измерили суммарное время распада состояния $|E_x\rangle$, отождествляемое со временем τ_{Rabi} затухания оптических рабиевских осцилляций для перехода $|^3A_{2,0}\rangle \leftrightarrow |E_x\rangle$, которые вызывались лазерным импульсом длительностью 60 нс. Скорость счета фотонов прямо пропорциональна заселенности состояния $|E_x\rangle$. По окончании действия импульса она падает экспоненциально, что дает возможность найти время жизни τ_{rad} возбужденного состояния, обусловленное лишь процессами спонтанной эмиссии. Таким обра-

зом, скорость распада $\Gamma_{\text{non-rad}}$, равная сумме скоростей безызлучательных процессов смешивания (Γ_{mix}) и дефазировки (Γ_{deph}), определяется как

$$\Gamma_{\text{non-rad}} = \Gamma_{\text{mix}} + \Gamma_{\text{deph}}. \quad (8)$$

Чтобы рассчитать скорость смешивания населенностей, вызванного фононами, исходя из результатов наблюдения затухающих осцилляций Раби, необходимо понять, как скорости различных процессов соотносятся на временной шкале. Аналитическое решение уравнения Линдблада для трехуровневой модели центра, показанной на рис. 1, где введены две скорости смешивания и две скорости излучательного распада, указывает на то, что интенсивность испускаемой флуоресценции ($\propto \rho_{xx} + \rho_{yy}$) осциллирует с огибающей

$$g(t) = \frac{1}{2} (e^{-t/\tau_{\text{Rabi}}} + A e^{-t/\tau_2} + B), \quad (9)$$

где

$$\frac{1}{\tau_{\text{Rabi}}} = \frac{3}{4} \Gamma_{\text{rad}}^{(x)} + \frac{1}{2} (\Gamma_{\text{mix}}^{(x)} + \Gamma_{\text{deph}}), \quad \frac{1}{\tau_2} = \frac{1}{2} (2\Gamma_{\text{rad}}^{(y)} + \Gamma_{\text{mix}}^{(x)} + 2\Gamma_{\text{mix}}^{(y)}), \quad (10)$$

$$A = \frac{-\Gamma_{\text{mix}}^{(x)}}{2\Gamma_{\text{rad}}^{(y)} + \Gamma_{\text{mix}}^{(x)} + 2\Gamma_{\text{mix}}^{(y)}}, \quad B = \frac{2(\Gamma_{\text{rad}}^{(y)} + \Gamma_{\text{mix}}^{(x)} + \Gamma_{\text{mix}}^{(y)})}{2\Gamma_{\text{rad}}^{(y)} + \Gamma_{\text{mix}}^{(x)} + 2\Gamma_{\text{mix}}^{(y)}}. \quad (11)$$

Поскольку состояния $|E_x\rangle$ и $|E_y\rangle$ разделены щелью $3.9 \text{ ГГц} \ll k_B T / 2\pi\hbar$, то полагаем $\Gamma_{\text{mix}}^{(x)} \approx \Gamma_{\text{mix}}^{(y)}$, что устанавливает верхний предел $A \leq \frac{1}{3}$. Таким образом, можно пренебречь слагаемым в $g(t)$, затуха-

ющим за время τ_2 , и положить время потери когерентности Раби равным τ_{Rabi} .

Перепишем уравнение (10) в виде

$$\Gamma_{\text{mix}}^{(x)} + \Gamma_{\text{deph}} = 2 \left(\frac{1}{\tau_{\text{Rabi}}} - \frac{3}{4} \Gamma_{\text{rad}}^{(x)} \right), \quad (12)$$

полагая $\Gamma_{\text{rad}}^{(x)} = \Gamma_{\text{rad}} = 1/\tau_{\text{rad}}$ и $\Gamma_{\text{mix}}^{(x)} = \Gamma_{\text{mix}}$. Тогда скорость распада равна

$$\Gamma_{\text{non-rad}} = \Gamma_{\text{mix}} + \Gamma_{\text{deph}} = 2\left(\frac{1}{\tau_{\text{Rabi}}} - \frac{3}{4}\Gamma_{\text{rad}}\right). \quad (13)$$

В пределе $\Gamma_{\text{mix}} \rightarrow 0$ из уравнения (9) следует ожидаемый результат

$$g'(t) = \frac{1}{2}(1 + e^{-t/\tau_{\text{Rabi}}}), \quad (14)$$

где

$$\frac{1}{\tau_{\text{Rabi}}} = \frac{3}{4}\Gamma_{\text{rad}} + \frac{1}{2}\Gamma_{\text{deph}}. \quad (15)$$

Экспериментально найденная зависимость $\Gamma_{\text{non-rad}} \propto T^5$ подтверждает теоретическое предположение, что основной вклад в безызлучательную релаксацию центра вносят двухфононные процессы. Измерения поляризации испускаемых фотонов демонстрируют устойчивую селективность при $T = 5$ К и равновзвешенную смесь x - и y -фотонов при $T = 20$ К, что связано с резким усилением переходов $|E_x\rangle \leftrightarrow |E_y\rangle$ на данном температурном интервале. Однофононные процессы будут вносить ощутимый вклад ($\propto \Delta_{\perp}^2 T$) при более высокой температуре T и больших величинах расщепления $\Delta_{\perp}$.

Механизм уширения связывается как со спонтанной эмиссией, так и со смешиванием и чистой дефазировкой оптического перехода, обусловленных взаимодействием центра с фононными модами:

$$\Gamma_{\text{ZPL}} = \Gamma_{\text{rad}} + \frac{\Gamma_{\text{mix}}}{2\pi} + \frac{\Gamma_{\text{deph}}}{\pi}. \quad (16)$$

Сравнение данных модели с результатами экспериментов позволяет получить значения параметров, входящих в выражения (4) и (7): $B_E = 1.32 \text{ ГцК}^{-5}$, $\Omega_E = 13.4 \pm 1 \text{ мэВ}$, $B_A = 24 \pm 4 \text{ мкГцК}^{-7}$, $\Omega_A = 37 \pm 2 \text{ мэВ}$ и $\Gamma_{\text{rad}} = 1/\tau_{\text{rad}} = 16.2 \pm 0.5 \text{ МГц}$ [35]. Как следует из результатов измерений ОДЭПР, времена жизни центра в возбужденном состоянии с проекциями спина $m_S = 0$ и $m_S = -1$ зависят от конкретного образца и варьируются от больших значений $\tau_{\text{rad}}(m_S = 0) = 23 \text{ нс}$ и $\tau_{\text{rad}}(m_S = -1) = 12.7 \text{ нс}$ в работе [37] или $\tau_{\text{rad}}(m_S = 0) = 17.8 \text{ нс}$ и $\tau_{\text{rad}}(m_S = -1) = 9.0 \text{ нс}$ в работе [38] до малых значений $\tau_{\text{rad}}(m_S = 0) = 12 \text{ нс}$ и $\tau_{\text{rad}}(m_S = -1) = 7.8 \text{ нс}$ в работе [39] (все данные получены при комнатной температуре).

Проверим, дают ли измерения скорости затухания осцилляций Раби и поляризации флуоресценции последовательную картину смешивания населенностей. Возьмем значения Γ_{mix} , полученные из данных по наблюдению осцилляций Раби, и используем их для моделирования деполяризации испускаемых центром фотонов. Для просто-

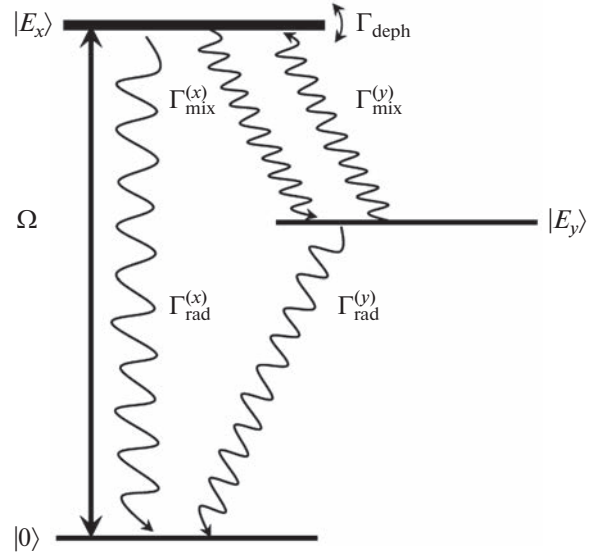


Рис. 1. Трехуровневая система для моделирования смешивания населенностей уровней $|E_x\rangle$ и $|E_y\rangle$. $\Gamma_{\text{mix}}^{(x)}$ и $\Gamma_{\text{mix}}^{(y)}$ — скорости прямого смешивания, $\Gamma_{\text{rad}}^{(x)}$ и $\Gamma_{\text{rad}}^{(y)}$ — скорости излучательного распада, Γ_{deph} — скорость потери когерентности.

ты ограничим наш анализ временем после окончания действия возбуждающего импульса и будем игнорировать смешивание состояний во время его действия. Таким образом, мы предполагаем, что NV-центр находится в состоянии $|E_x\rangle$, а состояние $|E_y\rangle$ не заселено. Рассмотрим трехуровневую систему, образованную “светлым” состоянием $|B\rangle$, “темным” состоянием $|D\rangle$ и основным состоянием $|G\rangle$, которые соответствуют состояниям $|E_x\rangle$, $|E_y\rangle$ и $|^3A_{2,0}\rangle$. Уравнения для населенностей имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_B &= -\Gamma_{\text{rad}}\rho_B - \Gamma_{\text{mix}}(\rho_B - \rho_D) \\ \dot{\rho}_D &= -\Gamma_{\text{rad}}\rho_D + \Gamma_{\text{mix}}(\rho_B - \rho_D), \end{aligned} \quad (17)$$

где Γ_{rad} — скорость излучательного распада состояний $|B\rangle$ и $|D\rangle$ в основное состояние $|G\rangle$, а Γ_{mix} — скорость смешивания населенностей состояний $|B\rangle$ и $|D\rangle$. Используя начальные условия $\rho_B(0) = 1, \rho_D(0) = 0$, находим

$$\begin{aligned} \rho_B(t) &= \frac{1}{2}e^{-\Gamma_{\text{rad}}t}(1 + e^{-2\Gamma_{\text{mix}}t}) \\ \rho_D(t) &= \frac{1}{2}e^{-\Gamma_{\text{rad}}t}(1 - e^{-2\Gamma_{\text{mix}}t}). \end{aligned} \quad (18)$$

Для подгонки интенсивности наблюдаемой флуоресценции к решению уравнений необходимо учесть низкую селективность поляризации. Мы осуществили аппроксимацию данных следующим образом:

$$\begin{aligned}\tilde{\rho}_B(t) &= A[(1 - \varepsilon)\rho_B(t - \tau_0) + \varepsilon\rho_D(t - \tau_0)] \\ \tilde{\rho}_D(t) &= A[(1 - \varepsilon)\rho_D(t - \tau_0) + \varepsilon\rho_B(t - \tau_0)],\end{aligned}\quad (19)$$

где ε — погрешность селективности поляризации. Из сравнения с результатами измерений времени затухания осцилляций Раби, мы определили значения скоростей смешивания $\Gamma_{\text{mix}}(5 \text{ K}) = 2\pi \times 0.88 \text{ МГц}$ и $\Gamma_{\text{rad}}(20 \text{ K}) = 2\pi \times 18.5 \text{ МГц}$. Подогнав все четыре набора данных одновременно и используя эти два значения Γ_{rad} , а также общие подгоночные параметры, получаем $A = 0.90 \pm 0.06\sqrt{2}$, $\tau_0 = -3.6 \pm 0.8 \text{ нс}$ и $\varepsilon = (10 \pm 2)\%$. Мы видим очень хорошее соответствие подгоночных результатов и наших данных. Небольшая селективность поляризации $1 - \varepsilon = 90\%$ обусловлена дизайном детектора. Большая величина ε отражает необходимость баланса при выборе параметров поляризации. Значение τ_0 также соответствует ожидаемой величине. Наша упрощенная трехуровневая модель системы без управления, подверженной излучательному распаду и безызлучательному переносу населенности, применима только после окончания действия возбуждающего импульса. Величина τ_0 , полученная с помощью подгонки, находится в области затухания возбуждающего импульса. По существу, моделирование с экстраполяцией к началу действия импульса определяет время, начиная с которого модель является корректной. Для более точной формулировки потребовалась бы модель, включающая в себя резонансную управляющую динамику, которая возникает во время действия возбуждающего импульса, а также достаточно большое время ($\sim 2 \text{ нс}$) затухания импульса, что находится за рамками данного анализа. Применимость упрощенной модели доказывает, что измерения декогерентности Раби и поляризации флуоресценции дают последовательную картину смешивания населенности.

3. ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛЯ СОБСТВЕННЫХ МОД В АЛМАЗНЫХ АСИММЕТРИЧНЫХ МР И ФМ НА ИХ ОСНОВЕ

Точные аналитические решения для оптического спектра деформированных дисков могут быть получены только для очень простых геометрических форм с вращательной симметрией. Поэтому разработаны приближенные аналитические методы нахождения оптического спектра, основанные на теории возмущений [25, 40–42], а также квазиклассическом подходе [43–45]. Альтернативный способ состоит в численном решении уравнений Максвелла, например, с помощью метода граничных элементов [46]. Его основная идея состоит в том, чтобы заменить двумерные дифференциаль-

ные уравнения одномерными интегральными уравнениями (обычно с применением функции Грина), а затем разбить границу микродиска на небольшие элементы, вдоль которых функция, описывающая поле, и ее нормальная производная считаются постоянными.

Другим универсальным способом численного решения уравнений Максвелла, который мы применили в настоящей работе, является метод конечных временных областей. Важные преимущества данного метода состоят в том, что с его помощью можно моделировать спектральные характеристики оптических структур произвольной формы, в том числе асимметричных МР и оптических структур с дефектами, а также получать временные зависимости электромагнитных полей. Базовый алгоритм метода конечных временных областей, предложенный в работе [47], представляет собой схему дискретизации уравнений Максвелла, где узлы сетки для электрического и магнитного полей смещены по отношению друг к другу на половину шага по каждой из пространственных переменных и по времени. Конечно-разностные уравнения позволяют определить значения полей в узлах сетки на некотором временном шаге на основании известных значений электрических и магнитных полей на предыдущем шаге. При заданных начальных условиях вычислительная процедура дает эволюционное решение во времени от начала отсчета с заданным временным шагом.

Рассмотрим алмазный эллипс (показатель преломления $n_c = 2.4$) толщиной d , горизонтальная полуось которого имеет размер R_1 , а вертикальная R_2 . При $d = 143 \text{ нм}$ и $R_1 = R_2 = 3 \text{ мкм}$ эллипс является микродиском, поддерживающим ТМ-моду шепчущей галереи, длина волны $\lambda_c = 641 \text{ нм}$ которой находится вблизи длины волны $\lambda = 637 \text{ нм}$ бесфононного оптического перехода NV-центра в алмазе. Проекция электрического поля на аксиальную ось диска имеет $m = 40$ максимумов, расположенных вдоль бокового края (ТМ_{40,1}-мода), величина поля в которых одинакова и составляет примерно 2800 В/см . NV-центр, расположенный в одной из пучностей, будет эффективно взаимодействовать с данной модой МР. Изменение размера одной из осей эллипса, например, размера R_2 горизонтальной полуоси, приводит к появлению асимметрии структуры и, как следствие, к модификации ее спектральных свойств. Во-первых, величина поля в пучностях теперь меняется вдоль боковой поверхности: поле концентрируется вблизи фокусов эллипса (рис. 2). Во-вторых, при увеличении R_2 с сохранением остальных размеров

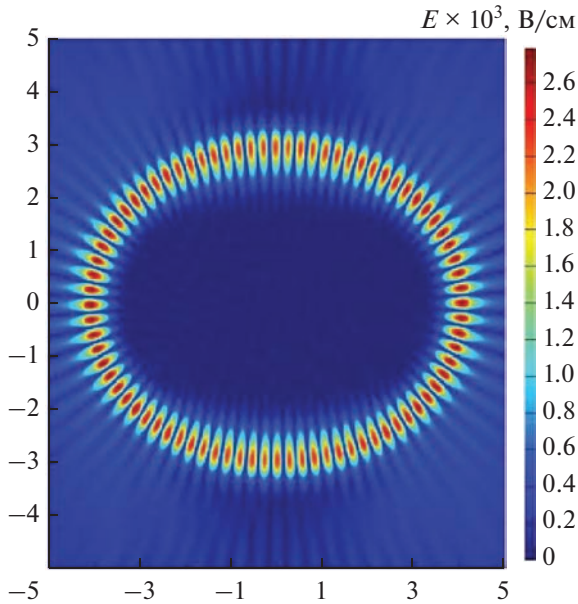


Рис. 2. Двумерное распределение модуля электрического поля при $R_1 = 3.2$ мкм, $R_2 = 4.2$ мкм и $d = 118$ нм при $\lambda = \lambda_c = 682$ нм.

и, следовательно, объема резонатора $V = \pi R_1 R_2 d$ собственная длина волны λ_c моды монотонно растет (рис. 3а), а ее частота $\omega_c = 2\pi c/\lambda_c$ уменьшается (c — скорость света в вакууме), что дает возможность настройки моды эллипса в резонанс с бесфононным оптическим переходом NV-центра. При этом, однако, несмотря на концентрацию поля вблизи фокусов, рост объема МР приводит к падению значения E_m и уменьшению взаимодействия МР с NV-центром, помещенным в пучность. Асимметрия МР оказывает существенное влияние и на излучательную добротность Q , которую мы определяли по времени затухания сигнала внутри эллипса. Максимальная величина Q наблюдается при полном отсутствии асимметрии МР (рис. 3б). При $R_1 = R_2 = 3.5$ мкм, $d = 118$ нм добротность примерно равна $Q \sim 1.5 \times 10^3$, что соответствует скорости $\Gamma_{ph} = \omega_c/Q \sim 2$ ТГц ухода фотонов из МР. Это величина значительно больше скоростей смешивания и распада электронных спиновых состояний NV-центра (см. предыдущий раздел). Отклонение размера R_2 горизонтальной полуоси эллипса от значения R_1 влечет за собой падение добротности и еще большее увеличение Γ_{ph} . Отметим, что уменьшение размера вертикальной полуоси с 3.5 до 3 мкм (с одновременным увеличением толщины эллипса для сохранения значения λ_c вблизи 637 нм) повышает максимальную добротность МР более чем на три порядка. Однако в этом случае скорость ухода фотонов все рав-

но значительно превосходит остиальные скорости диссипации в системе NV-центр + МР, а деградация добротности и, как следствие, и рост величины Γ_{ph} , вызванных асимметрией МР, гораздо сильнее.

На рис. 3 также представлены результаты для эллипсов с различными размерами вертикальной полуоси R_1 и толщины d . Видно, что увеличение R_1 при сохранении объема МР приводит к падению длины волны моды и росту максимального значения электрического поля. Азимутальная зависимость электрического поля показывает, что его максимальное значение E_m находится вблизи двух точек пересечения большой оси эллипса с линией его боковой поверхности (рис. 4). Следовательно, для увеличения энергии взаимодействия МР с NV-центром необходимо помещать последний именно в такие области. Увеличение размеров эллипса приводит к росту длины волны и, как следствие, к выводу NV-центра из резонанса с данной модой. В то же время такой эллипс может поддерживать МШГ с другим числом m максимумов электрического поля. На рис. 5 приведены результаты для $m = 50$, из которых видно, что поведение соответствующих кривых аналогично случаю $m = 40$ (см. рис. 3). Можно лишь отметить уменьшение максимального значения электрического поля, обусловленное увеличением объема резонатора.

В работе [48] было проведено моделирование однофотонного спектроскопического отклика алмазной ФМ, состоящей из трех микроколец, и подобраны параметры структуры для обеспечения оптимальных транспортных свойств. В рамках модели, аналогичной приближению сильной связи [49], была рассчитана вероятность однофотонного возбуждения ФМ слабым лазерным полем. Зависимость вероятности возбуждения системы от частоты лазера имела пики, связанные с собственными модами ФМ, причем пучности электромагнитного поля мод располагались по краям микроколец. Было показано, что NV-центр, находящийся в пучности, эффективно взаимодействует с транспортной модой ФМ, что может быть использовано для создания квантового электрометра. Однако там рассматривалась структура, где внешняя и внутренняя боковые поверхности колец имели форму окружности. В настоящей работе с помощью метода конечно-временных областей мы провели численное моделирование оптических свойств ФМ, состоящей из двух алмазных эллипсов, и исследовали влияние асимметрии МР на спектральные характеристики структуры. Оптическое взаимодействие МР, как и в отсутствие асимметрии, приводит к расщеплению спектральных пиков, соответствующих модам одиночного эллипса. Вместо одной моды возникают две моды с длинами волн $\lambda^{(-)}$ и $\lambda^{(+)}$ ($\lambda^{(-)} < \lambda^{(+)}$), двумерное распределение

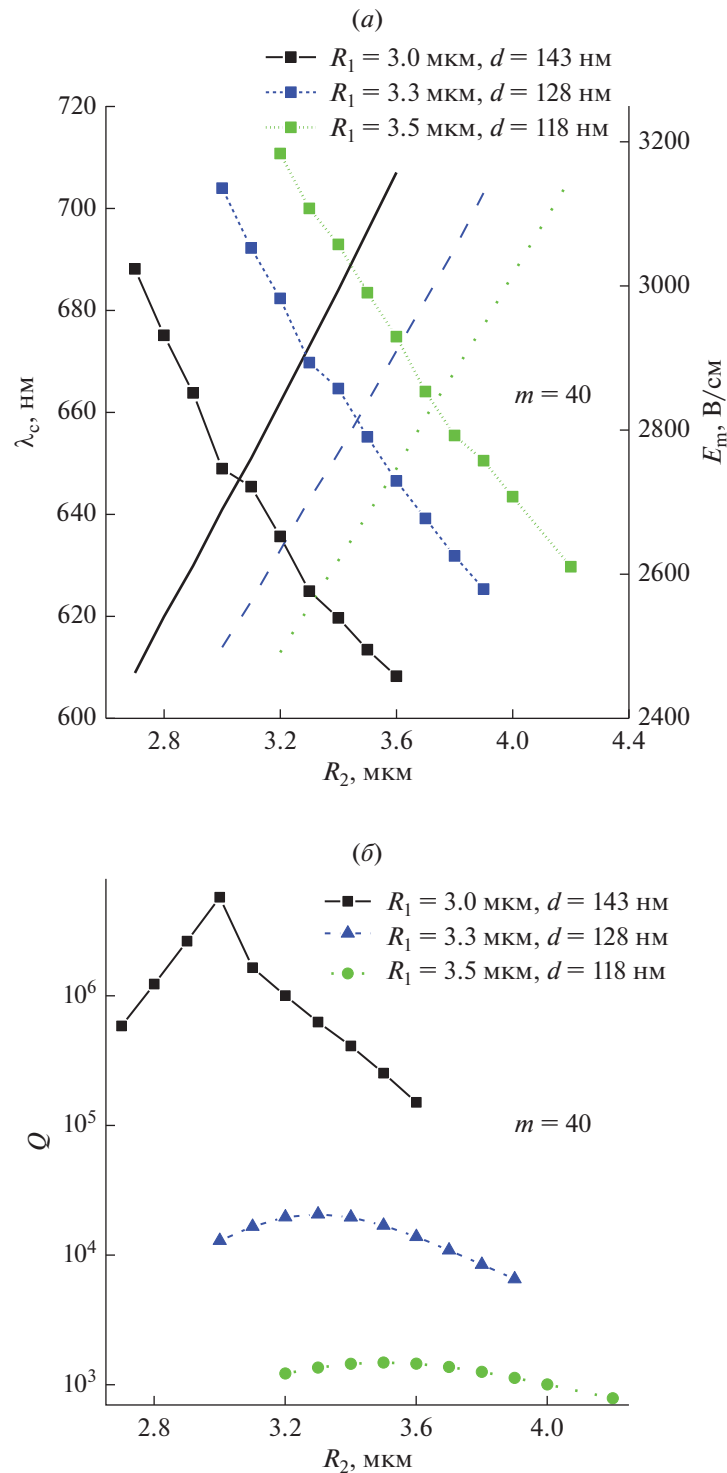


Рис. 3. Зависимость длины волны λ_c моды и максимальной величины электрического поля E_m (а) и излучательной добротности (б) от размера R_2 горизонтальной полуоси эллипса при различных значениях R_1 и d .

электрического поля для которых различается (рис. 6). Мода, имеющая длину волны с частотой $\lambda^{(-)}$ ($\lambda^{(+)}$), является нечетной (четной) функцией координаты оси, соединяющей центры эллипсов.

Тот факт, что обе моды являются общими для двух МР, позволяет использовать такую структуру для запутывания спиновых состояний NV-центров, находящихся в разных эллипсах, за счет обмена

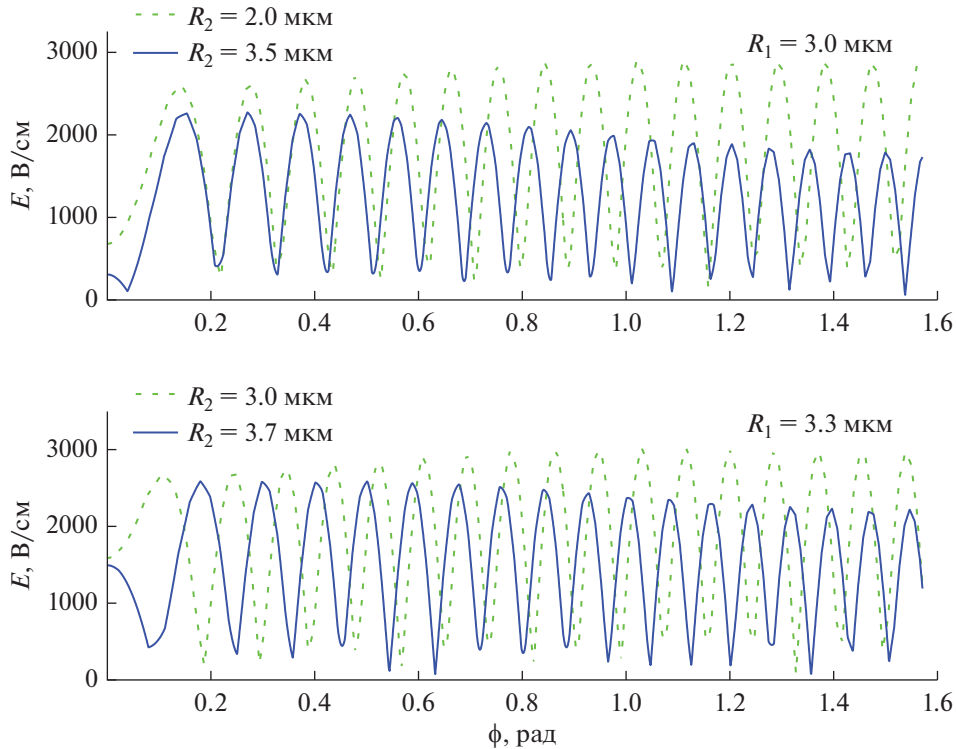


Рис. 4. Зависимость модуля электрического поля от полярного угла при $\lambda = \lambda_c$ для эллипсов с различными размерами.

когерентными фотонами между ними. Кроме того, такая схема позволяет ослабить паразитный эффект спектральной диффузии, связанный с тем, что возбуждение NV-центра лазером приводит к стохастическому изменению частоты его бесфононного перехода за счет перераспределения сторонних зарядов в окрестности центра. Косвенное возбуждение NV-центра, помещенного в один из МР, может осуществляться фотонами, поступающими из другого МР, находящегося, в свою очередь, под воздействием лазера, по общей моде ФМ.

В рамках подхода, развитого в [49], коэффициент оптической связи (фотонного перескока) между двумя высокодобротными МР дается следующим выражением:

$$J = \pi \hbar c \left(\frac{1}{\lambda^{(-)}} - \frac{1}{\lambda^{(+)}} \right), \quad (20)$$

где $\hbar$ — постоянная Планка. Таким образом, получив спектр ФМ, мы вычисляли величину J при различных параметрах системы. При увеличении расстояния L между боковыми поверхностями эллипсов оптическое взаимодействие между МР экспоненциально уменьшается (рис. 7а), что приводит к сближению спектральных пиков. Это результат хорошо согласуется с моделью [49]. При этом взаимодействие между эллипсами боль-

шего объема, но меньшей толщины, будет сильнее. Это обусловлено тем, что их добротность ниже и, следовательно, электромагнитное поле вне МР больше. Далее мы исследовали влияние асимметрии на спектр ФМ, меняя размер R_1 вертикальной полуоси обоих эллипсов, зафиксировав их остальные размеры и расстояние между МР. Оказалось, что уменьшение величины R_1 для обоих эллипсов приводит к линейному падению длины волны четной и нечетной моды, однако расстояние $\lambda^{(+)} - \lambda^{(-)}$ между пиками не меняется (рис. 7б), а, значит, сохраняется и коэффициент оптического взаимодействия. Если расстояние между эллипсами составляет 100 нм, то при $R_2 = 3.2$ мкм, $d = 130$ нм величина J примерно равна 2.3 мЭВ, а при $R_2 = 3.6$ мкм, $d = 115$ нм она составляет 3.1 мЭВ независимо от размера R_1 . Следовательно, подстройка частоты ФМ за счет изменения размера вертикальной полуоси эллипсов не оказывает влияние на оптическое взаимодействие МР, а, значит, и на скорость транспортировки фотонов между ними.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе в рамках континуального приближения для спектра акустических фононов в кристаллическом алмазе получены выражения для скоростей релаксации и дефазировки электрон-

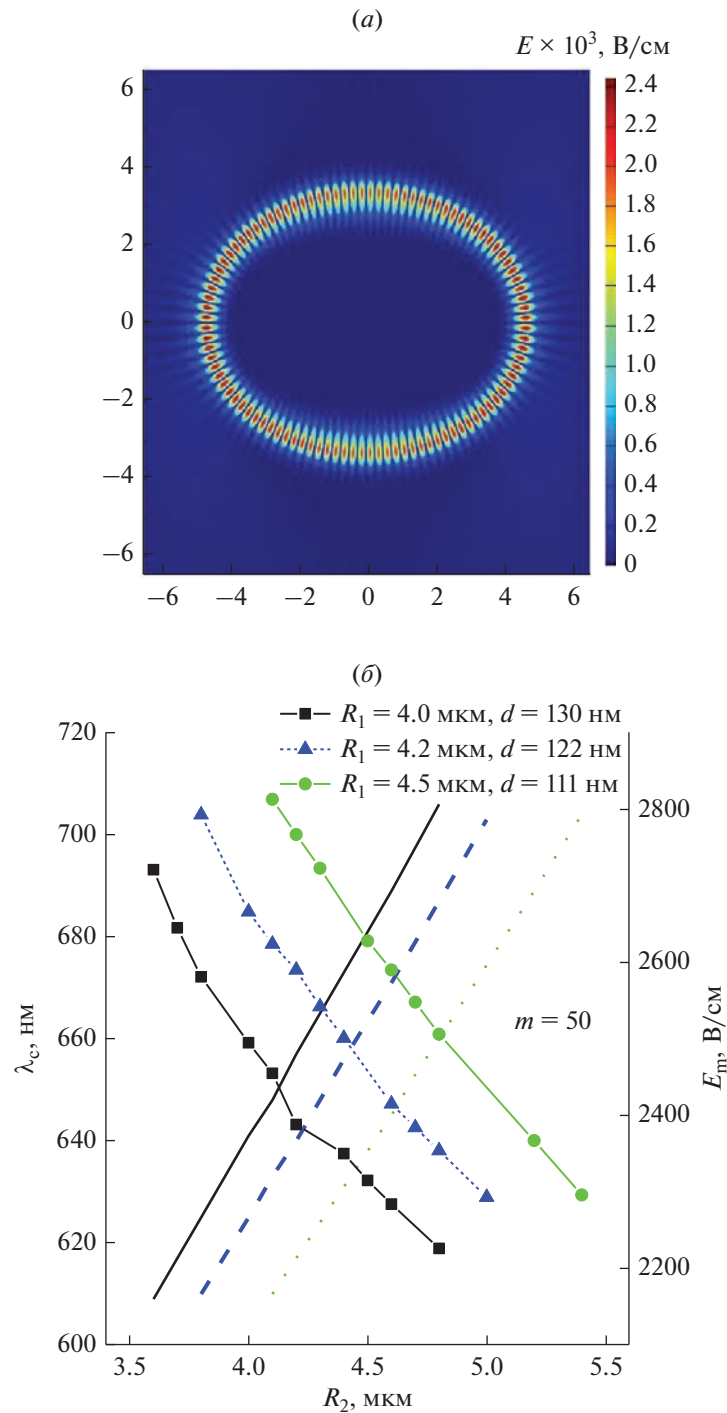


Рис. 5. Двумерное распределение модуля электрического поля для при $R_1 = 3.6$ мкм, $R_2 = 4.8$ мкм и $d = 130$ нм при $\lambda = \lambda_c = 677$ нм (а) и зависимость длины волны λ_c моды и максимальной величины электрического поля E_m от размера R_2 горизонтальной полуоси эллипса при различных значениях R_1 и d (б).

ного состояния NV-центра. Исследованы зависимости времени когерентности центра от температуры и структурных параметров. Проанализирована модель смешивания возбужденных электронных состояний центра и его влияние на рабиевские

осцилляции заселенностей и резонансную флуоресценцию. Сформулированы условия, при которых возможно реализовать квантовые однокубитные операции как в спиновом, так и зарядовом подпространствах NV-центра.

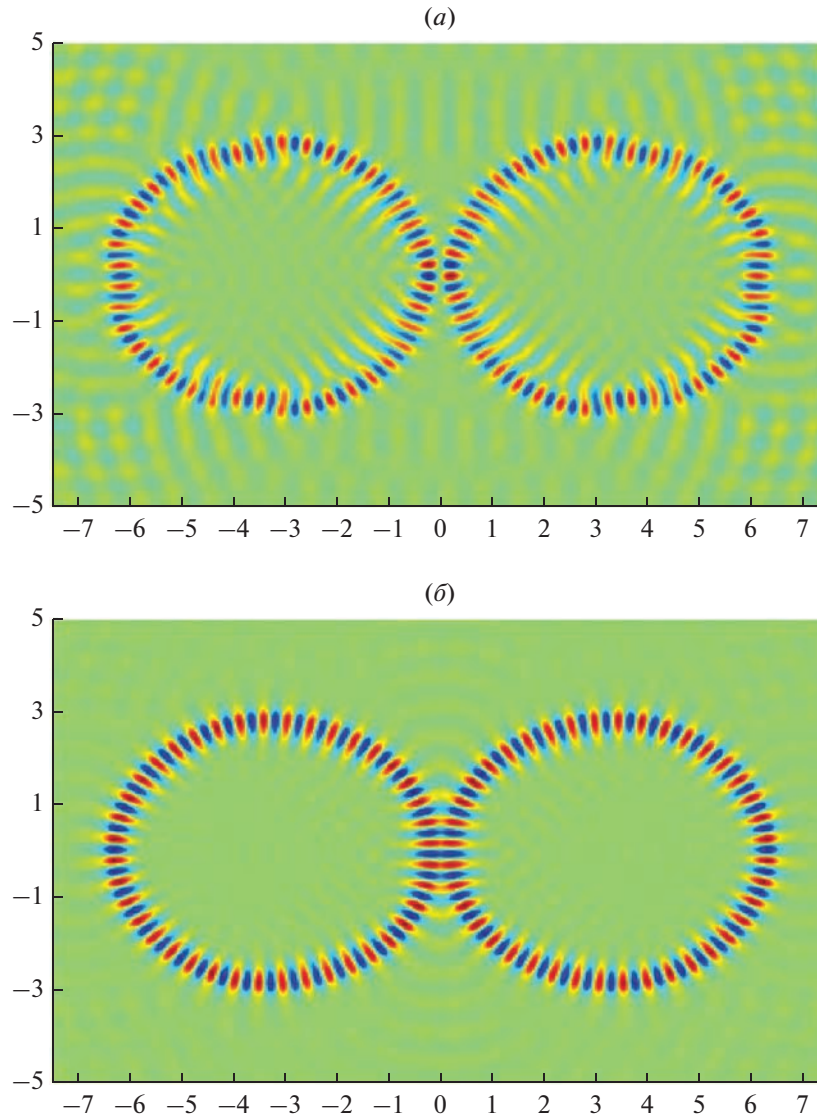


Рис. 6. Двумерное распределение z -проекции электрического поля (в усл. ед.) для нечетной (вверху) и четной (внизу) моды с $m = 40$ при $R_1 = 3$ мкм, $R_2 = 3.2$ мкм, $d = 130$ нм и $L = 100$ нм.

С помощью численного решения уравнений Максвелла методом конечных временных областей проведено моделирование оптических свойств алмазных эллиптических МР. Параметры эллипса подобраны так, что одна из его высокодобротных собственных МШГ имеет частоту, близкую к частоте оптического бесфононного перехода в NV-центре в алмазе. Показано, что увеличение размера одной из полуосей приводит к росту собственной длины волны моды и уменьшению электрического поля вследствие возрастания объема МР. Однако основная особенность МШГ, а именно, распределение пучностей электрического поля вдоль боковой поверхности МР, сохраняются. Следовательно, NV-центр, помещенный в одну из пучностей та-

кой моды, будет эффективно взаимодействовать с МР. Асимметрия значительно уменьшает излучательную добротность МР, а, значит, и скорость ухода фотонов из системы, которая, тем не менее, значительно больше фоновых скоростей смешивания и распада электронных спиновых состояний NV-центра. При этом эллипсы с меньшей площадью продольного сечения, но с большей толщиной имеют более высокую добротность.

Были исследованы спектральные характеристики ФМ на основе двух эллиптических МР и продемонстрировано расщепление спектральных пиков МШГ, свидетельствующее об оптическом взаимодействии МР. Показано, что ве-

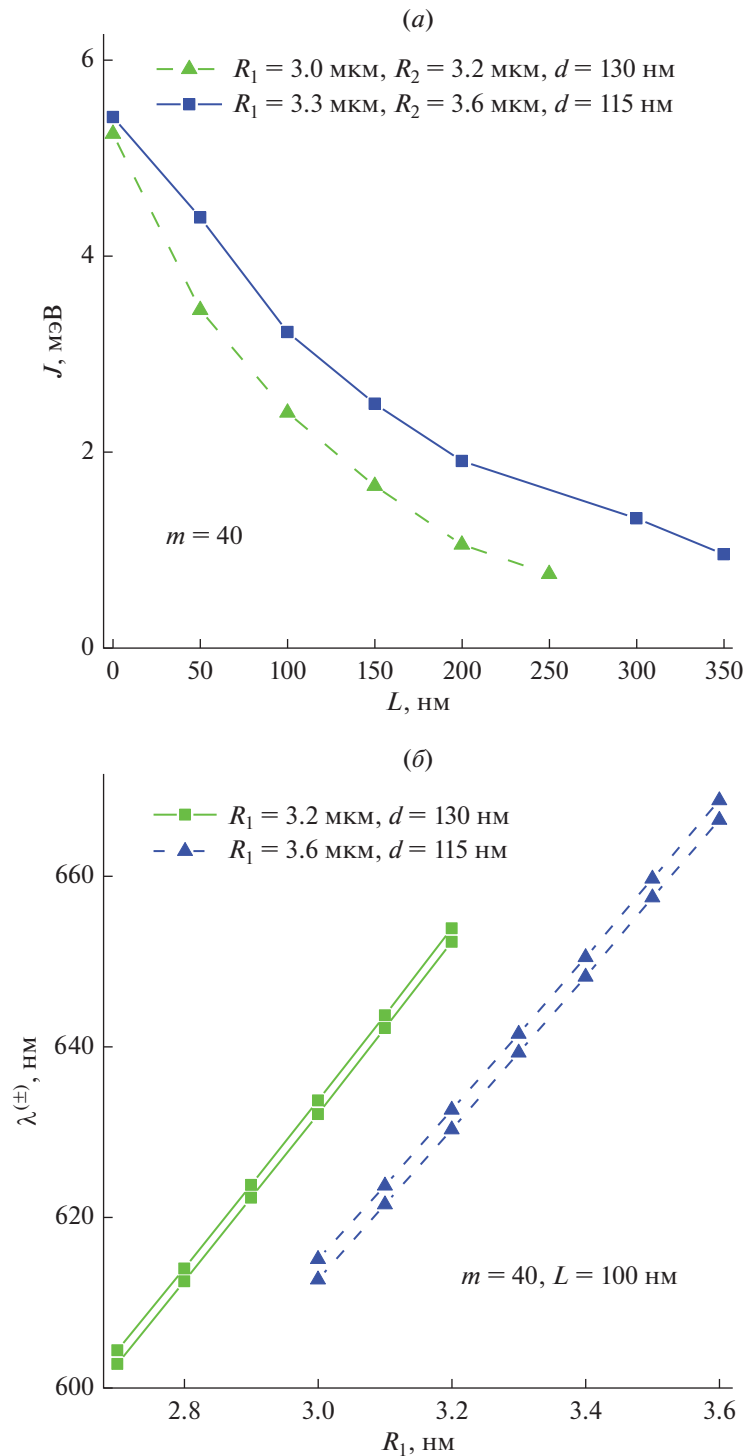


Рис. 7. Зависимость коэффициента оптического взаимодействия от расстояния между боковыми поверхностями МР (а) и зависимость собственных длин волн ФМ от размера R_1 вертикальной полуоси эллипса при различных значениях R_2 и d (б).

личина взаимодействия определяется расстоянием между МР и слабо зависит от геометрических параметров эллипса.

Авторы выражают благодарность М.С. Рогачеву за помощь в поиске литературы. Работа вы-

полнена в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме № FFNN-2022-0016 “Фундаментальные и прикладные исследования в области разработки методов высокоточного моделиро-

вания и контроля элементной базы квантовых компьютеров”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цуканов А.В., Катеев И.Ю. Экспериментальная алмазная фотоника: современное состояние и перспективы развития. Часть I // Микроэлектроника. 2016. Т. 45. С. 325.
2. Цуканов А.В., Катеев И.Ю. Экспериментальная алмазная фотоника: современное состояние и перспективы развития. Часть II // Микроэлектроника. 2016. Т. 45. С. 403.
3. Цуканов А.В., Катеев И.Ю. Нано-и оптоэлектромеханические системы в структуре управления спиновыми кубитами на NV-центрах в алмазе // Труды ФТИАН. 2017. Т. 26. С. 3.
4. Bar-Gill N., Pham L.M., Jarmola A., Budker D., Walsworth R.L. Solid-state electronic spin coherence time approaching one second // Nat. Commun. 2013. V. 4. P. 1743.
5. Pfaff W., J. Hensen B., Bernien H., Van dam S.B., Blok M.S., Taminiau T.H., Tiggelman M.J., Schouten R.N., Markham M., Twitchen D.J., Hanson R. Unconditional quantum teleportation between distant solid-state quantum bits // Science. 2014. V. 345. P. 532.
6. Hensen B., Bernien H., Dréau A.E., Reiserer A., Kalb N., Blok M.S., Ruitenberg J., Vermeulen R.F.L., Schouten R.N., Abellán C., Amaya W., Pruneri V., Mitchell M.W., Markham M., Twitchen D.J., Elkouss D., Wehner S., Taminiau T.H., Hanson R. Loophole-free Bell inequality violation using electron spins separated by 1.3 km // Nature. 2015. V. 526. P. 682.
7. Cramer J., Kalb N., Rol M.A., Hensen B., Blok M.S., Markham M., Twitchen D.J., Hanson R., Taminiau T.H. Repeated quantum error correction on a continuously encoded qubit by real-time feedback // Nat Commun. 2016. V. 7. P. 11526.
8. Atatüre M., Englund D., Vamivakas N., Lee S.-Y., Wrachtrup J. Material platforms for spin-based photonic quantum technologies // Nat. Rev. Mater. 2018. V. 3. P. 38.
9. Awschalom D.D., Hanson R., Wrachtrup J., Zhou B.B. Quantum technologies with optically interfaced solid-state spins // Nat. Photon. 2018. V. 12. P. 516.
10. Wan N.H., Lu T.-J., Chen K.C., Walsh M.P., Trusheim M.E., De Santis L., Bersin E.A., Harris I.B., Mouradian S.L., Christen I.R., Bielejec E.S., Englund D. Large-scale integration of artificial atoms in hybrid photonic circuits // Nature. 2020. V. 583. P. 226.
11. Burek M.J., Meuwly C., Evans R.E., Bhaskar M.K., Sipahigil A., Meesala S., Machielse B., Sukachev D.D., Nguyen C.T., Pacheco J.L., Bielejec E., Lukin M.D., Lončar M. Fiber-coupled diamond quantum nanophotonic interface // Phys. Rev. Applied. 2017. V. 8. P. 024026.
12. Elshaari A.W., Pernice W., Srinivasan K., Benson O., Zwiller V. Hybrid integrated quantum photonic circuits // Nat. Photon. 2020. V. 14. P. 285.
13. Robledo L., Bernien H., van Weperen I., Hanson R. Control and coherence of the optical transition of single nitrogen vacancy centers in diamond // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 105. P. 177403.
14. Batalov A., Jacques V., Kaiser F., Siyushev P., Neumann P., Rogers L.J., McMurtrie R.L., Manson N.B., Jelezko F., Wrachtrup J. Low temperature studies of the excited-state structure of negatively charged nitrogen-vacancy color centers in diamond // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. P. 195506.
15. Городецкий М.Л. Оптические микрорезонаторы с гигантской добротностью. М.: Физматлит, 2011. 416 с.
16. Schwefel H.G.L., Rex N.B., Tureci H.E., Chang R.K., Stone A.D., Ben-Messaoud T., Zyss J. Dramatic shape sensitivity of directional emission patterns from similarly deformed cylindrical polymer lasers // J. Opt. Soc. Am. B. 2004. V. 21. P. 923.
17. Chern G.D., Tureci H.E., Stone A.D., Chang R.K., Kneissl M., Johnson N.M. Unidirectional lasing from InGaN multiple-quantum-well spiral-shaped micropillars // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. P. 1710.
18. Hentschel M., Kwon T.-Y., Belkin M.A., Audet R., Capasso F. Angular emission characteristics of quantum cascade spiral microlasers // Opt. Express. 2009. V. 17. P. 10335.
19. Kullig J., Wiersig J. Perturbation theory for asymmetric deformed microdisk cavities // Phys. Rev. A. 2016. V. 94. P. 043850.
20. Lee S.-Y., Rim S., Ryu J.-W., Kwon T.-Y., Choi M., Kim C.-M. Quasiscattered resonances in a spiral-shaped microcavity // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. P. 164102.
21. Wiersig J., Hentschel M. Combining directional light output and ultralow loss in deformed microdisks // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. 033901.
22. Yan C., Wang Q.J., Diehl L., Hentschel M., Wiersig J., Yu N., Pflügl C., Capasso F., A. Belkin M., Edamura T., Yamanishi M., Kan H. Directional emission and universal far-field behavior from semiconductor lasers with limaçon-shaped microcavity // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 94. P. 251101.
23. Song Q., Fang W., Liu B., Ho S.-T., Solomon G.S., Cao H. Chaotic microcavity laser with high quality factor and unidirectional output // Phys. Rev. A. 2009. V. 80. P. 041807.
24. Yi C.-H., Kim M.-W., Kim C.-M. Lasing characteristics of a Limaçon-shaped microcavity laser // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 95. P. 141107.
25. Kraft M., Wiersig J. Perturbative analysis of whispering-gallery modes in limaçon-shaped microcavities // Phys. Rev. A. 2014. V. 89. P. 023819.
26. Ge L., Sarma R., Cao H. Rotation-induced evolution of far-field emission patterns of deformed microdisk cavities // Optica. 2015. V. 2. P. 323.
27. Boriskina S.V., Benson T.M., Sewell P.D., Nosich A.I. Highly efficient design of spectrally engineered whispering-gallery-mode microlaser resonators // Opt. Quant. Electron. 2003. V. 35. P. 545.
28. Wang Q.J., Yan C., Yu N., Unterhinninghofen J., Wiersig J., Pflügl C., Diehl L., Edamura T., Yamanishi M., Kan H., Capasso F. Whispering-gallery mode resonators for highly unidirectional laser action // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2010. V. 107. P. 22407.

29. Wang Q.J., Yan C., Diehl L., Hentschel M., Wiersig J., Yu N., Pflügl C., Belkin M.A., Edamura T., Yamanishi M., Kan H., Capasso F. Deformed microcavity quantum cascade lasers with directional emission // *New J. Phys.* 2009. V. 11. P. 125018.
30. Lee J.Y., Luo X., Poon A.W. Coupled spiral-shaped microdisk resonators with non-evanescent asymmetric inter-cavity coupling // *Opt. Express*. 2007. V. 15. P. 17313.
31. Chern G.D., Fernandes G.E., Chang R.K., Song Q., Xu L., Kneissl M., Johnson N.M. High-Q-preserving coupling between a spiral and a semicircle μ -cavity // *Opt. Lett.* 2007. V. 99. P. 1093.
32. Jiang T., Xiang Y. Perturbation model for optical modes in deformed disks // *Phys. Rev. A*. 2019. V. 92. P. 023847.
33. Badel M., Wiersig J. Corrected perturbation theory for transverse-electric whispering-gallery modes in deformed microdisks // *Phys. Rev. A*. 2019. V. 99. P. 063825.
34. Abtew T.A., Sun Y.Y., Shih B.-C., Dev P., Zhang S.B., Zhang P. Dynamic Jahn-Teller effect in the NV⁻center in diamond // *Phys. Rev. Lett.* 2011. V. 107. P. 146403.
35. Plakhotnik T., Doherty M.W., Manson N.B. Electron-phonon processes of the nitrogen-vacancy center in diamond // *Phys. Rev. B*. 2015. V. 92. P. 081203(R).
36. Goldman M.L., Sipahigil A., Doherty M.W., Yao N.Y., Bennett S.D., Markham M., Twitchen D.J., Manson N.B., Kubanek A., Lukin M.D. Phonon-induced population dynamics and intersystem crossing in nitrogen-vacancy centers // *Phys. Rev. Lett.* 2015. V. 114. P. 145502.
37. Neumann P., Kolesov R., Jacques V., Beck J., Tisler J., Batalov A., Rogers L., Manson N.B., Balasubramanian G., Jelezko F. Excited-state spectroscopy of single NV defects in diamond using optically detected magnetic resonance // *New J. Phys.* 2009. V. 11. P. 013017.
38. Fuchs G.D., Dobrovitski V.V., Toyli D.M., Heremans F.J., Weis C.D., Schenkel T., Awschalom D.D. Excited-state spin coherence of a single nitrogen–vacancy centre in diamond // *Nat. Phys.* 2010. V. 6. P. 668.
39. Fuchs G.D., Dobrovitski V.V., Hanson R., Batra A., Weis C.D., Schenkel T., Awschalom D.D. Excited-state spectroscopy using single spin manipulation in diamond // *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 101. P. 117601.
40. Dubertrand R., Bogomolny E., Djellali N., Lebental M., Schmit C. Circular dielectric cavity and its deformations // *Phys. Rev. A*. 2008. V. 77. P. 013804.
41. Wiersig J. Perturbative approach to optical microdisks with a local boundary deformation // *Phys. Rev. A*. 2012. V. 85. P. 063838.
42. Ge L., Song Q., Redding B., Cao H. Extreme output sensitivity to subwavelength boundary deformation in microcavities // *Phys. Rev. A*. 2013. V. 87. P. 023833.
43. Shim J.-B., Wiersig J. Semiclassical evaluation of frequency splittings in coupled optical microdisks // *Opt. Express*. 2013. V. 21. P. 24240.
44. White M.M., Creagh S.C. Quality factors of deformed dielectric cavities // *J. Phys. A: Math. Theor.* 2012. V. 45. P. 275302.
45. Creagh S.C., White M.M. Differences between emission patterns and internal modes of optical resonators // *Phys. Rev. E*. 2012. V. 85. P. 015201.
46. Wiersig J. Boundary element method for resonances in dielectric microcavities // *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 2003. V. 5. P. 53.
47. Yee K.S. Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell's equations in isotropic media // *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*. 1966. V. 14. P. 302.
48. Цуканов А.В., Розачев М.С., Камеев И.Ю. Однофотонный отклик и спектроскопия фотонной молекулы на основе алмазных микроколец // *Микроэлектроника*. 2017. Т. 46. С. 411.
49. Bayindir M., Temelkuran B., Ozbay E. Tight-binding description of the coupled defect modes in three-dimensional photonic crystals // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 84. P. 2140.

СЕЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ РАССЕЙЯНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ЛИТОГРАФИИ

© 2023 г. А. Е. Рогожин¹, Ф. А. Сидоров¹, *

¹Физико-технологический институт имени К.А. Валиева Российской академии наук,
Нахимовский проспект, 36, корп. 1, Москва, 117218 Россия

*E-mail: sidorov@ftian.ru

Поступила в редакцию 14.02.2023 г.

После доработки 27.02.2023 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

Рассмотрены современные модели, использующиеся для описания процессов упругого, квазиупругого и неупругого рассеяния. Для упругого рассеяния приведены различные формы потенциала электростатического взаимодействия, потенциала обменного взаимодействия и корреляционно-поляризационного потенциала. Для квазиупругих процессов, включающих электрон-фононное и электрон-поляронное рассеяние приведена модель на основе теории диэлектриков и эмпирическая модель. Описание неупругого рассеяния проводится на основе функции потерь энергии, для построения которой используются три различных подхода.

Ключевые слова: электронно-лучевая литография, упругое рассеяние, неупругое рассеяние

DOI: 10.31857/S0544126923700266, **EDN:** PZAFFC

1. ВВЕДЕНИЕ

Электронно-лучевая литография является одним из наиболее распространенных методов микроstructuring, обеспечивающим высокое разрешение получаемого изображения. Однако, при уменьшении критических размеров рельефа до величин порядка 1 мкм проявляются так называемые эффекты близости, ограничивающие разрешение метода [1, 2]. Было установлено, что их причиной является рассеяние электронного луча в резисте и подложке, что приводит к уширению области поглощения энергии относительно заданной области экспонирования и искажению получаемого изображения. Вследствие этого уже несколько десятилетий ведется активное изучение метода электронно-лучевой литографии, направленное на улучшение понимания процессов экспонирования и проявления изображения, а также оптимизацию параметров этих процессов. Одной из важных задач, требовавших решения, являлось определение скорости растворения различных участков проэкспонированного резиста. Было установлено, что при дозах экспонирования, характерных для электронно-лучевой литографии, скорость растворения резиста может быть рассчитана на основе распределения выделившейся в нем энергии [3–6]. Для определения последнего использовались различные подходы к описанию взаимодействия электронного луча с резистом и подложкой, что нашло отражение в различных алгоритмах моделирования процесса, как на основе кинети-

ческой теории транспорта [4, 7–11], так и на основе метода Монте–Карло [12–17].

В случае моделирования планарных структур с небольшим количеством слоев эффективно применяются алгоритмы на основе кинетической теории транспорта. За счет использования функции распределения для описания процесса распространения всех частиц в структуре они не требуют большого вычислительного времени [18–20]. В свою очередь, метод Монте–Карло основан на использовании случайных чисел для описания отдельных параметров моделируемого процесса [21–23], за счет чего является более требовательным к вычислительным мощностям. В основанных на методе Монте–Карло алгоритмах моделирования процессов рассеяния частиц в веществе траектории отдельных частиц моделируются независимо друг от друга, что позволяет использовать их для структур произвольной формы, а также воспроизвести стохастический характер данных процессов [24, 25]. При этом оба этих подхода основываются на одних и тех же данных о веществе — в наиболее простом случае это дифференциальные сечения упругого рассеяния электрона и его потери энергии на единицу длины пути, в которых учитываются все возможные неупругие процессы. Однако, в современных моделях неупругого рассеяния потери энергии сводятся к дискретным процессам, которые также описываются в терминах дифференциальных сечений. Таким образом, сечения упругих и неупругих процессов составляют

основу модели взаимодействия электронного луча с веществом, реализацией которой является алгоритм моделирования.

Данная работа является логическим продолжением вышедшей ранее статьи “Моделирование процессов электронно-лучевой литографии” [26], в которой были описаны алгоритмы моделирования на основе кинетической теории транспорта и метода Монте-Карло, а также были приведены базовые модели рассеяния электронного луча в веществе. В настоящей работе рассматриваются подходы к вычислению сечений упругого и неупругого рассеяния электронов в веществе, использующиеся в современных алгоритмах моделирования и обеспечивающие высокую точность результатов. Таким образом, эти две работы предоставляют информацию необходимую для создания алгоритма моделирования взаимодействия электронного луча с веществом, имеющего широкую область применения.

2. УПРУГИЕ ПРОЦЕССЫ

Упругое рассеяние происходит в результате взаимодействия налетающего электрона с ядром атома, частично экранированного электронами. В результате упругого рассеяния изменяется направление движения электрона, его энергия при этом остается практически неизменной. Азимутальный угол рассеяния ϕ имеет равномерное распределение на промежутке $(0^\circ, 360^\circ)$, полярный угол рассеяния θ распределен неравномерно на промежутке $(0^\circ, 180^\circ)$ с максимумом плотности вероятности в нуле.

Основной характеристикой упругого рассеяния электронов на атомах мишени является дифференциальное сечение рассеяния $\frac{d\sigma_{el}}{d\Omega}$, определяемое как отношение числа частиц, рассеянных мишенью в элемент телесного угла $d\Omega = d\phi \sin\theta d\theta$ за единицу времени к плотности потока налетающих частиц. Полное сечение упругого рассеяния находится путем интегрирования дифференциального сечения по полному телесному углу:

$$\sigma_{el} = 2\pi \int_0^\pi \frac{d\sigma_{el}}{d\Omega} \sin\theta d\theta. \quad (1)$$

$$f(\theta) = \frac{1}{2iK} \sum_{l=0}^{\infty} \{ (l+1) [\exp(2i\delta_l^-) - 1] + l [\exp(2i\delta_l^+) - 1] \} P_l(\cos\theta),$$

$$g(\theta) = \frac{1}{2iK} \sum_{l=0}^{\infty} [-\exp(2i\delta_l^-) + \exp(2i\delta_l^+)] P_l^1(\cos\theta). \quad (5)$$

Здесь k — волновое число налетающего релятивистского электрона, $P_l(\cos\theta)$ и $P_l^1(\cos\theta)$ — полиномы Лежандра и присоединенные полино-

мы Лежандра соответственно, $\delta_l^\pm$ — фазовые сдвиги сферических волн, рассчитываемые по формуле

$$\frac{d\sigma_{MMA}}{d\Omega} = 5 \frac{d\sigma_C}{d\Omega} + 2 \frac{d\sigma_O}{d\Omega} + 8 \frac{d\sigma_H}{d\Omega}. \quad (2)$$

Исторически первые дифференциальные сечения упругого рассеяния вычислялись по формуле Резерфорда, получаемой за счет применения борновского приближения в задаче рассеяния электронов на атомном потенциале [27]:

$$\frac{d\sigma_{Ruth}}{d\Omega} = \frac{Z^2 e^4}{4E^2} \frac{1}{(1 - \cos\theta + \alpha)^2},$$

$$\alpha = \frac{me^4 \pi^2 Z^{2/3}}{h^2 E}, \quad (3)$$

где Z — заряд ядра, E — энергия налетающего электрона, m — масса электрона, h — постоянная Планка. Формула Резерфорда позволяет описывать упругое рассеяние электронов на легких атомах, однако, ее точность снижается с ростом зарядового числа атома, особенно в области низких энергий [28–30].

Более точные значения сечений упругого рассеяния (моттовские сечения) могут быть получены за счет решения уравнения Дирака для задачи рассеяния релятивистского электрона в центральном статическом поле атома-мишени [31–34]. В этом подходе дифференциальное сечение упругого рассеяния задается формулой

$$\frac{d\sigma_{el}}{d\Omega} = |f(\theta)|^2 + |g(\theta)|^2, \quad (4)$$

где $f(\theta)$ и $g(\theta)$ — амплитуды рассеяния, соответствующими параллельному и антипараллельному направлению спина относительно направления движения электрона, соответственно, и определяемые выражениями

$$\operatorname{tg}(\delta_l^\pm) = \frac{Kj_{l+1}(Kr) - j_l(Kr)[(W+1)\operatorname{tg}\phi_l^\pm + (1+l+k^\pm)/r]}{Kn_{l+1}(Kr) - n_l(Kr)[(W+1)\operatorname{tg}\phi_l^\pm + (1+l+k^\pm)/r]}, \quad (6)$$

где $K^2 = W^2 - 1$, W — полная энергия электрона в единицах mc^2 , r — расстояние до рассеивающего центра в единицах $\hbar/2\pi mc$, индексы “+” и “−” обозначают параллельное и антипараллельное направление спина:

$$\begin{aligned} +: k^+ &= -l-1, j = l+1/2, \\ -: k^- &= l, j = l-1/2, \end{aligned} \quad (7)$$

$\phi_l^\pm$ — предел функции $\phi_l^\pm(r)$ ($r \rightarrow \infty$: $\phi_l^\pm(r) \rightarrow \phi_l^\pm$), которая находится путем численного интегрирования уравнения Дирака:

$$\frac{d\phi_l^\pm(r)}{dr} = \frac{k^\pm}{r} \sin[2\phi_l^\pm(r)] - \cos[2\phi_l^\pm(r)] + W - V(r), \quad (8)$$

где $V(r)$ — рассеивающий потенциал.

В настоящей работе в составе рассеивающего потенциала будет рассматриваться потенциал электростатического взаимодействия $V_{st}(r)$, потенциал обменного взаимодействия $V_{ex}(r)$ и корреляционно-поляризационный потенциал $V_{cp}(r)$ (для частиц с энергией ниже ~ 10 кэВ):

$$V(r) = V_{st}(r) + V_{ex}(r) + V_{cp}(r), \quad (9)$$

2.1. Потенциал электростатического взаимодействия

Для нахождения потенциала электростатического взаимодействия потенциал атома $\phi(r)$ рассчитывается на основе потенциалов заряда ядра и электронного облака ($\phi_n(r)$ и $\phi_e(r)$ соответственно):

$$V_{st}(r) = -e\phi(r) = -e[\phi_n(r) + \phi_e(r)], \quad (10)$$

где $\rho_n(r)$ и $\rho_e(r)$ — объемные плотности заряда протонов ядра и орбитальных электронов:

$$\begin{aligned} \phi_n(r) &= e \left(\frac{1}{r} \int_0^r \rho_n(r') 4\pi r'^2 dr' + \int_r^\infty \rho_n(r') 4\pi r' dr' \right), \\ \phi_e(r) &= -e \left(\frac{1}{r} \int_0^r \rho_e(r') 4\pi r'^2 dr' + \int_r^\infty \rho_e(r') 4\pi r' dr' \right). \end{aligned} \quad (11)$$

Распределение заряда ядра становится существенным для значений энергии налетающего электрона, превышающих 50 МэВ, при которых его длина волны де Бройля

$$\lambda_{dB} = \frac{2\pi}{k} = \frac{12.398 \times 10^{-11} \text{ см}}{\sqrt{(E/\text{МэВ})[(E/\text{МэВ}) + 1.022]}} \quad (12)$$

становится сопоставима с размерами ядра. Значения энергии электронов в электронно-лучевой литографии обычно много меньше 50 МэВ, поэтому в данной работе интерес представляет только модель точечного ядра (остальные модели могут быть найдены в работе [35]):

$$\begin{aligned} \rho_{n,p}(r) &= Z\delta(r), \\ \phi_{n,p}(r) &= \frac{Ze}{r}, \end{aligned} \quad (13)$$

где $\delta(r)$ — дельта-функция Дирака.

В отличие от моделей распределения заряда ядра, различные модели плотности электронного облака представляют интерес во всем диапазоне энергий, и для количественной оценки эффекта экранирования заряда ядра электронами атома вводится функция экранирования:

$$\phi(r) \equiv \frac{r}{Ze} \varphi(r). \quad (14)$$

При этом потенциал атома и объемные плотности его зарядов связаны уравнением Пуассона, которое, с учетом сферической симметрии системы, имеет вид:

$$\rho_n(r) - \rho_e(r) = -\frac{1}{4\pi e r} \frac{d^2}{dr^2} [r\phi(r)] = -\frac{Z}{4\pi r} \frac{d^2\phi(r)}{dr^2}. \quad (15)$$

В условиях модели точечного ядра это выражение принимает более простой вид:

$$\rho_e(r) = \frac{Z}{4\pi r} \frac{d^2\phi(r)}{dr^2}, \quad (16)$$

и в дальнейшем в различных моделях электронной плотности будет приводиться только выражение для функции экранирования.

• Потенциал Томаса—Ферми—Мольера

Наиболее простой метод получения электронной плотности в атоме основывается на модели атома Томаса—Ферми [36, 37], в которой электронное облако рассматривается как однородный электронный газ, удерживаемый полем точечного ядра. В этой модели функция экранирования

не зависит от вида атома и задается уравнением Томаса—Ферми [38]:

$$\frac{d^2\phi_{TF}}{dx^2} = \frac{\phi_{TF}^{3/2}}{\sqrt{x}}, \quad \phi_{TF}(0) = 1, \quad (17)$$

где $x = 2rZ^{1/3} / \left(\frac{3}{4}\pi\right)^{2/3}$. Обычно это уравнение решается численно, после чего решение приближается эмпирической функцией. Наиболее часто используется приближение Мольера [39]:

$$\chi_{TFM}(r) = \sum_{i=1}^3 A_i \exp(-a_i r/b), \quad (18)$$

где

$$A_1 = 0.10, A_2 = 0.55, A_3 = 0.35, a_1 = 6, a_2 = 1.2, a_3 = 0.3 \quad (19)$$

и $b = \frac{(3\pi)^{3/2}}{2^{7/3}} \frac{\hbar^2}{me^2} Z^{-1/3}$ — радиус Томаса—Ферми, r — расстояние до рассеивающего центра в атомных единицах Хартри (здесь и в пунктах 1.1.2 и 1.1.3), m — масса электрона (здесь и далее). Такое приближение хорошо согласуется с исходным решением уравнения Томаса—Ферми в большом диапазоне значений r ($r < 6b$).

• Потенциал Томаса—Ферми—Дирака

Модель Томаса—Ферми может быть дополнена с учетом обменного взаимодействия, что приводит к уравнению Томаса—Ферми—Дирака [38]:

$$\frac{d^2\phi_{TFD}}{dx^2} = x \left(\sqrt{\frac{\phi_{TFD}}{x}} + \beta \right)^3, \quad \beta = \sqrt{\frac{b}{a_0 Z \pi \sqrt{2}}}, \quad \phi_{TFD}(0) = 1. \quad (20)$$

Функция экранирования снова получается путем численного интегрирования дифференциального уравнения, однако в этом случае в решении отсутствует зависимость вида $Z^{-1/3}$. Таким образом, функция экранирования должна вычисляться для каждого элемента индивидуально, и для нее было получено следующее приближение [40, 41]:

$$\phi_{TFD}(r) = \sum_{i=1}^3 B_i \exp(-b_i r), \quad (21)$$

в котором параметры B_i и b_i плавно меняются с ростом Z и могут быть описаны зависимостями:

$$\begin{aligned} B_1 &= 0.0126671 - 0.0261047x + 0.0214184x^2 - 0.00235686x^3 + 0.0000210672x^4, \\ B_2 &= 0.0580612 + 0.0293077x + 0.0857135x^2 - 0.0223342x^3 + 0.00164675x^4, \\ B_3 &= 0.927968 - 0.00164643x - 0.107685x^2 + 0.0247998x^3 - 0.00167822x^4, \\ b_1 &= (164.564 - 152.192x + 62.3879x^2 - 11.5005x^3 + 0.808424x^4)/a_0, \\ b_2 &= (11.3060 - 6.31902x + 2.26025x^2 - 0.370738x^4 + 0.0261151x^4)/a_0, \\ b_3 &= (1.48219 - 0.0557601x + 0.0164387x^3 - 0.00439703x^3 + 0.000997225x^4)/a_0, \end{aligned} \quad (22)$$

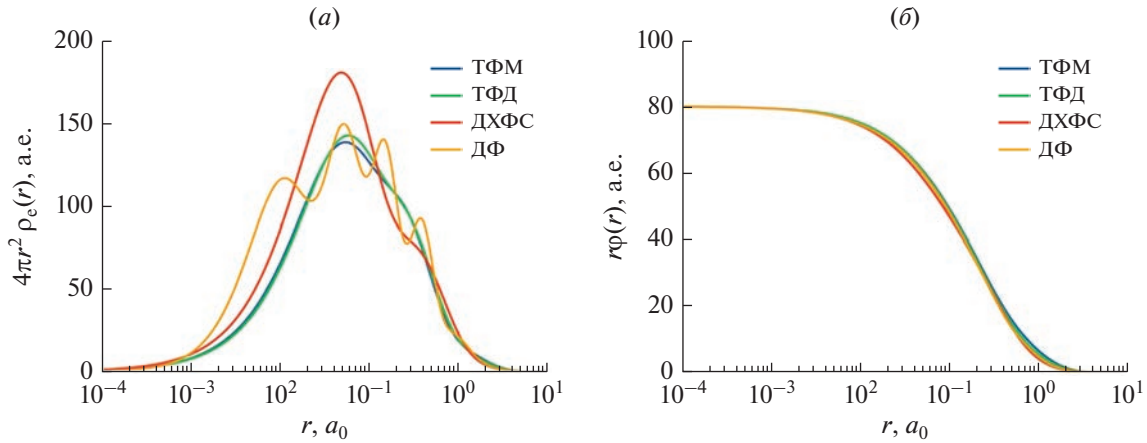


Рис. 1. Графики электронной плотности (а) и потенциала (б), полученные на основе моделей Томаса—Ферми—Мольера (ТФМ), Томаса—Ферми—Дирака (ТФД), Дирака—Хартри—Фока—Слейтера (ДХФС) и Дирака—Фока (ДФ).

где $x = \ln Z$. Однако, такое выражение для функции экранирования уже менее точно согласуется с исходным численным решением уравнения Томаса—Ферми—Дирака, чем в предыдущем случае, особенно, для элементов с низким Z .

• Потенциал Дирака—Хартри—Фока—Слейтера

В модели Дирака—Хартри—Фока—Слейтера [42] N -электронная волновая функция атома представляется в виде детерминанта Слейтера

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_1) \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_N) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}, \quad (23)$$

где функции одноэлектронных состояний $\psi_i(\mathbf{r})$ являются решениями уравнения Дирака

$$[c\alpha\hat{\mathbf{p}} + \beta mc^2 + U(\mathbf{r})]\psi_i(\mathbf{r}) = E\psi_i(\mathbf{r}) \quad (24)$$

в стационарном поле $U(\mathbf{r})$, включающем в себя кулоновское взаимодействие и обменное взаимодействие с потенциалом Слейтера [43]. Как и в двух предыдущих случаях, функция экранирования, полученная таким методом, может быть приближена суммой экспоненциальных функций:

$$\phi_{e,DHFS}(r) = \sum_i C_i \exp(-c_i r). \quad (25)$$

Их параметры для большинства элементов ($Z = 1-92$) приведены в работе [44], также параметры для элементов, входящих в систему ПММА/Si, приведены в табл. 1.

• Потенциал Дирака—Фока

Наиболее точные значения электронной плотности атома могут быть получены многоконфигу-

рационным методом Дирака—Фока [45, 46], являющегося релятивистским аналогом метода Хартри—Фока. Значения электронной плотности атомов, полученные этим методом, могут быть найдены в файлах вида “z_nnn.den”, входящими в состав пакета ELSEPA [35], в котором реализуется решения уравнения Дирака задачи рассеяния электронов и позитронов на свободных атомах и молекулах с различными параметрами рассеивающего потенциала.

Графики электронной плотности и потенциала, полученные на основе различных моделей, приведены на рис. 1.

2.2. Потенциал обменного взаимодействия

Точное описание обменного взаимодействия налетающего электрона с электронной оболочкой атома-мишени формулируется в терминах детерминантов Слейтера [47]. При этом волновая функция должна удовлетворять уравнениям, аналогичным уравнениям Дирака—Фока с нелокальным обменным членом, решение которых представляет определенные трудности [35]. Более простой с вычислительной точки зрения подход

Таблица 1. Параметры функции экранирования, получаемой в модели Дирака—Хартри—Фока—Слейтера для элементов, входящих в систему ПММА/Si

Элемент	C_1	C_2	c_1	c_2
H	-184.39	185.39	2.0027	1.9973
C	0.1537	0.8463	8.0404	1.4913
O	0.0625	0.9375	14.823	2.0403
Si	0.5160	0.4840	5.8492	1.1732

основан на использовании локальной аппроксимации обменного взаимодействия [48]. В данной работе будут приведены три потенциала обменного взаимодействия, полученные с использованием локальной аппроксимации.

• *Потенциал Томаса—Ферми*

Данный обменный потенциал получается путем вычисления потенциала Слейтера [49] в модели атома Томаса—Ферми (модель свободного электронного газа) [50]:

$$\begin{aligned} V_{ex,TF}(r) &= -\frac{e^2}{\pi k_L} \left[k_L k_F - \frac{1}{2} (k_L^2 - k_F^2) \ln \left| \frac{k_L + k_F}{k_L - k_F} \right| \right], \\ k_L &= k^2 + k_F^2, \\ (c\hbar k)^2 &= E(E + 2mc^2), \end{aligned} \quad (26)$$

где $k_F(r) = [3\pi^2 \rho_e(r)]^{1/3}$ — локальное волновое число Ферми электронного облака, c — скорость света.

• *Потенциал Фернесса—МакКарти*

Данный потенциал получается за счет применения квазиклассического приближения (метод ВКБ [51]) в задаче с нелокальным обменным потенциалом [52]:

$$V_{ex,FM}(r) = \frac{1}{2} [E - V_{st}(r)] - \frac{1}{2} \{ [E - V_{st}(r)]^2 + 4\pi a_0 e^4 \rho_e(r) \}^{1/2}. \quad (27)$$

Здесь $V_{st}(r)$ — потенциал электростатического взаимодействия, $\rho_e(r)$ — электронная плотность, a_0 — боровский радиус. Известно, что такой потенциал корректно описывает обменное взаимодействие для атомов водорода и гелия при энергиях налетающего электрона, превышающих 1 Хартри (≈ 27 эВ) [48].

• *Потенциал Рили—Трулара*

При высоких энергиях налетающего электрона степенная функция в потенциале Фернесса—МакКарти может быть разложена в ряд, что приводит к потенциалу Рили—Трулара [50]:

$$V_{ex,RT}(r) = -\pi a_0 e^4 \rho_e(r) \left[\frac{\hbar^2}{2m_e} k^2 + e\phi(r) \right]^{-1}, \quad (28)$$

где $\phi(r)$ — электростатический потенциал атома-мишени.

где α_d — дипольная поляризуемость атома-мишени, d — феноменологический параметр, предотвращающий расходимость потенциала при $r \rightarrow 0$. Экспериментальные значения дипольной поляризуемости атомов приведены в работе [54], а значения параметра d определяются формулой [53]

$$d^4 = \frac{1}{2} \alpha_d a_0 Z^{-1/3} b_{pol}^2, \quad (30)$$

$$b_{pol}^2 = \max \{ (E - 50 \text{ эВ}) / (16 \text{ эВ}), 1 \}. \quad (31)$$

2.3. Поляризационно-корреляционный потенциал

Налетающие электроны с низкой энергией могут вызывать поляризацию и появление соответствующего дипольного момента у электронного облака атома-мишени. Это приводит к дополнительному притяжению между электроном и атомом, для описания которого используется поляризационно-корреляционный потенциал.

• *Потенциал Букингема*

При больших расстояниях между налетающим электроном и атомом-мишенью корреляционно-поляризационный потенциал может быть описан потенциалом Букингема [53]:

$$V_{cp,B}(r) = -\frac{\alpha_d e^2}{2(r^2 + d^2)^2}, \quad (29)$$

• *Потенциал в приближении локальной плотности*

Более точный корреляционно-поляризационный потенциал может быть получен путем комбинирования потенциала Букингема (для больших расстояния между налетающим электроном и атомом-мишенью) и поляризационного потенциала, получаемого в приближении локальной

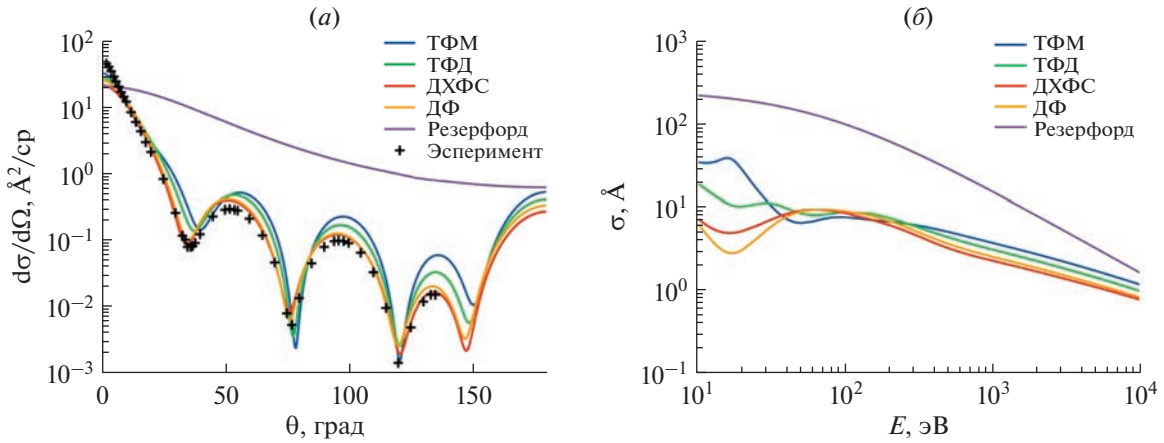


Рис. 2. Дифференциальные сечения (а) (для энергии 300 эВ) и полные сечения (б) упругого рассеяния электронов на атомах ртути ($Z = 80$), полученные с различными потенциалами электростатического взаимодействия.

плотности [53]. Последнее основывается на предположении о том, что энергия корреляционно-поляризационного взаимодействия атома с налетающим электроном является такой же, как и в случае движения электрона в свободном электронном газе с плотностью $\rho_e(r)$, равной локальной электронной плотности атома. При этом удобно использовать параметр

$$r_s \equiv \frac{1}{a_0} \left[\frac{3}{4\pi\rho_e(r)} \right]^{1/3}, \quad (32)$$

определяемый как радиус сферы (в единицах a_0), содержащей в среднем один электрон газа. Параметризация потенциала, полученного в приближении локальной плотности, приводит к следующим выражениям [55]:

$$V_{cp,LDA}(r) = -\frac{e^2}{a_0} (0.0311 \ln r_s - 0.0584 + 0.00133 r_s \ln r_s - 0.0084 r_s), \quad r_s < 1,$$

$$V_{cp,LDA}(r) = -\frac{e^2}{a_0} \beta_0 \frac{1 + (7/6)\beta_1 r_s^{1/2} + (4/3)\beta_2 r_s}{(1 + \beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s)^2}, \quad r_s \geq 1, \quad (33)$$

$$\beta_0 = 0.1423, \quad \beta_1 = 1.0529, \quad \beta_2 = 0.3334.$$

На рис. 2–4 приведены дифференциальные сечения и полные сечения упругого рассеяния, полученные с различными потенциалами электростатического, обменного и корреляционно-поляризационного взаимодействия. Для потенциала электростатического взаимодействия (V_{st}) используются модели Томаса–Ферми–Мольера (ТФМ), Томаса–Ферми–Дирака (ТФД), Дирака–Хартри–Фока–Слейтера (ДХФС) и Дирака–Фока (ДФ), для потенциала обменного взаимодействия (V_{ex}) – модели Томаса–Ферми (ТФ), Фернесса–МакКарти (ФМ) и Рили–Трулара (РТ), для корреляционно-поляризационного потенциала (V_{cp}) – модель Бункина (Б) и приближение локальной плотности (ПЛП). При вариации потенциала одного из взаимодействий два других выбираются согласно стандартным настройкам для программы ELSEPA (V_{st} – ДФ, V_{ex} – ФМ, V_{cp} = 0) [56]. Также для сравнения приведены сечения, полученные по формуле Резерфорда. Как видно из графиков, дифференци-

альные и полные сечения упругого рассеяния наиболее чувствительны к изменению модели потенциала электростатического взаимодействия. При этом основные различия наблюдаются в области сверхнизких энергий (ниже 100 эВ), где точность многих моделей (как упругого, так и неупругого рассеяния) вызывает определенные вопросы [57–59].

3. КВАЗИУПРУГИЕ И НЕУПРУГИЕ ПРОЦЕССЫ

Квазиупругие и неупругие процессы включают в себя все процессы взаимодействия между налетающим электроном и веществом мишени, в которых электрон теряет свою энергию. При этом также происходит изменение направления движения электрона, и полярный угол рассеяния θ задается выражением

$$\sin^2 \theta = \frac{\hbar\omega}{E}, \quad (34)$$

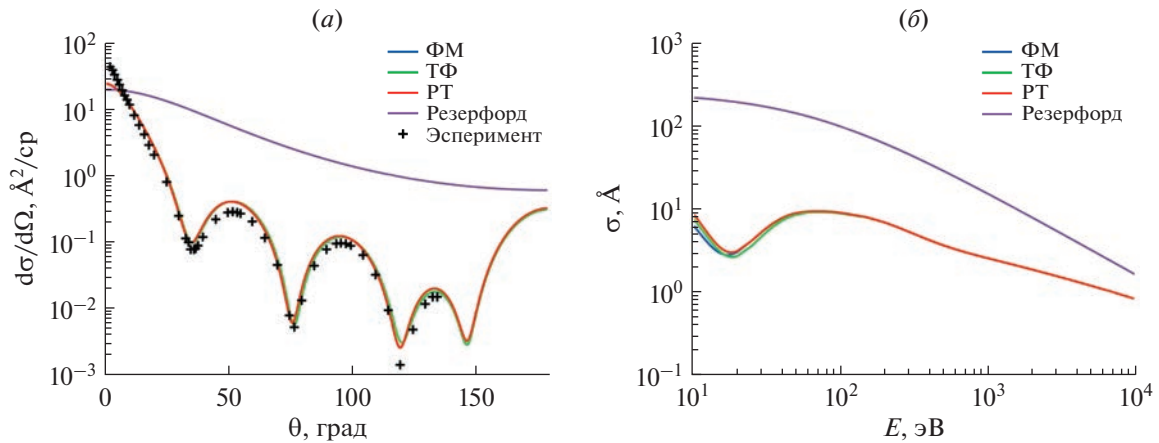


Рис. 3. Дифференциальные сечения (а) (для энергии 300 эВ) и полные сечения (б) упругого рассеяния электронов на атомах ртути ($Z = 80$), полученные с различными потенциалами обменного взаимодействия.

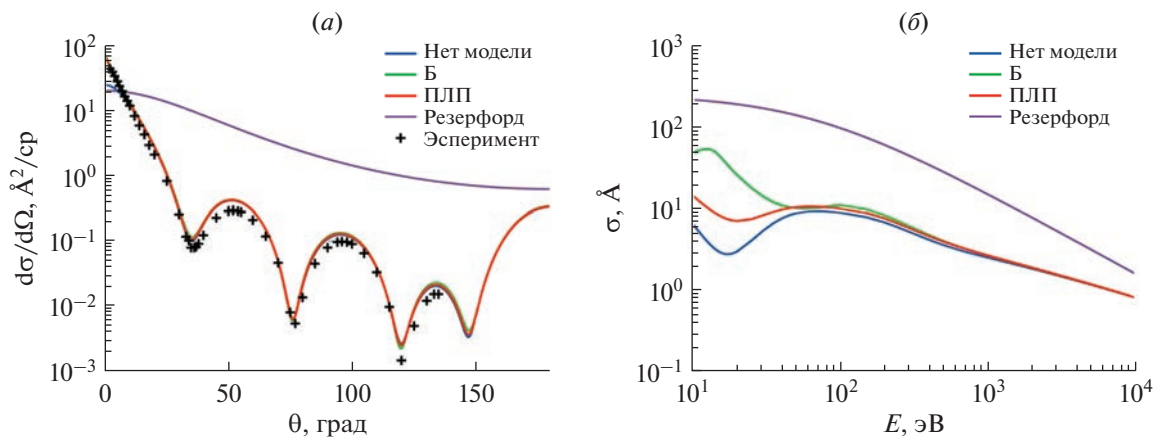


Рис. 4. Дифференциальные сечения (а) (для энергии 300 эВ) и полные сечения (б) упругого рассеяния электронов на атомах ртути ($Z = 80$), полученные с различными корреляционно-поляризационными потенциалами.

где E — энергия электрона до акта рассеяния, $\hbar\omega$ — потери энергии [60]. В моделях неупругого рассеяния часто рассматривается взаимодействие налетающего электрона с веществом мишени в целом, и для описания такого взаимодействия используется обратная длина свободного пробега $\lambda_{\text{inel}}^{-1}(E)$ [61–63], связанная с сечением неупругого рассеяния σ_{inel} формулой

$$\lambda_{\text{inel}}^{-1}(E) = n\sigma(E), \quad (35)$$

где n — концентрация рассеивающих центров в веществе.

Основной характеристикой упругого рассеяния электронов на атомах мишени является дифференциальная обратная длина свободного пробега $\frac{d\lambda_{\text{inel}}^{-1}}{d\hbar\omega}(E, \hbar\omega)$, позволяющая определить обратную длину свободного пробега по формуле [64]

$$\lambda_{\text{inel}}^{-1}(E) = \int_0^{E/2} \frac{d\lambda_{\text{inel}}^{-1}(E, \hbar\omega)}{d\hbar\omega} d\hbar\omega, \quad (36)$$

а также потери энергии электрона на единицу длины пути $S(E)$ по формуле

$$S(E) = \int_0^{E/2} \frac{d\lambda_{\text{inel}}^{-1}(E, \hbar\omega)}{d\hbar\omega} \hbar\omega d\hbar\omega \quad (37)$$

Потери энергии $\hbar\omega$ при неупругом рассеянии также определяются на основе функции $\frac{d\lambda_{\text{inel}}^{-1}}{d\hbar\omega}$ методом Монте–Карло [60]. Потери энергии на единицу длины пути, вообще говоря, не используются в современных моделях дискретных потерь энергии заряженных частиц в веществе, но

эта величина в целом является важной характеристикой функции $\frac{d\lambda_{\text{inel}}^{-1}}{d\hbar\omega}$, используемой, например, при сравнении различных моделей.

3.1. Электрон-фононное взаимодействие

За счет теплового движения атомы кристаллических тел колеблются вблизи своих положений равновесия. С такими колебаниями связывается наличие фононов в кристаллической решетке, и взаимодействие налетающего электрона с опти-

ческими модами колебаний решетки может увеличивать их число [65, 66]. Энергия фононов не превышает значения $k_B T_D$, где k_B — постоянная Больцмана и T_D — температура Дебая. Для большинства твердых тел величина $k_B T_D$ составляет менее 0.1 эВ, и учет потерь энергии налетающего электрона на генерацию фононов становится целесообразен при энергиях электрона порядка 1 эВ [67].

Согласно существующим работам [65, 66], обратная длина свободного пробега при электрон-фононном рассеянии может быть выражена формулой

$$\lambda_{\text{ph}}^{-1} = \frac{1}{a_0} \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 \epsilon_\infty} \frac{\hbar\omega n(T) + 1}{E} \ln \left[\frac{1 + \sqrt{1 - \hbar\omega/E}}{1 - \sqrt{1 - \hbar\omega/E}} \right], \quad (38)$$

где E — энергия налетающего электрона, $\hbar\omega$ — его потери энергии (порядка 0.01–0.1 эВ), ϵ_0 — статическая диэлектрическая проницаемость, ϵ_∞ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость, a_0 — борковский радиус и $n(T)$ — число заполнения:

$$n(T) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}, \quad (39)$$

Было установлено, что для ПММА величина $\hbar\omega$ может быть принята равной 0.1 эВ [66, 67], что вкупе с формулой (38) предоставляет все необходимое для моделирования электрон-фононного взаимодействия.

3.2. Электрон-поляронное взаимодействие

Электроны, медленно движущиеся в диэлектриках, приводят к появлению поляризационного поля, которое оказывает на них стабилизирующее воздействие. Такой процесс описывается как генерация квазичастицы — полярона, состоящего из электрона и поляризационного облака вокруг него. Было установлено, что обратная длина свободного пробега для такого взаимодействия может быть описана экспоненциальной функцией [67]

$$\lambda_{\text{pol}}^{-1} = C e^{-\gamma E}, \quad (40)$$

параметры которой определяются для каждого вещества косвенным методом (например, по энергетическому распределению вторичных электронов [60, 68]). При этом считается, что при генерации полярона налетающий электрон полностью останавливается ($\hbar\omega = E$). Было установлено, что для ПММА параметры C и γ могут быть приняты равными 0.1 нм⁻¹ и 0.15 эВ⁻¹, соответственно [69]. Следует отметить, что в силу фиксированных потерь энергии как при электрон-фононном, так и при электрон-поляронном рассеянии допустимо непосредственное использование обратной длины

свободного пробега (без предварительного введения дифференциальной обратной длины свободного пробега).

3.3. Электрон-электронное взаимодействие

Электрон-электронное рассеяние, вызываемое взаимодействием налетающего электрона с электронной оболочкой атома-мишени, является доминирующим неупругим процессом при движении электрона в веществе. Если энергия налетающего электрона достаточно высока, он может вызвать переход одного из основных электронов в свободное состояние выше уровня Ферми. Последующая релаксация атома происходит посредством рентгеновского излучения или испускания другого электрона. Взаимодействие налетающего электрона с валентными электронами атома может происходить одним из двух возможных способов. В первом случае происходит возбуждение одного валентного электрона, что приводит к его переходам внутри зоны или между зонами. При получении большей энергии от налетающего электрона возбужденный электрон также может преодолеть потенциальный барьер между зоной проводимости и вакуумом и в дальнейшем быть зарегистрированным как вторичный электрон. Снятие возбуждения атома при этом происходит за счет излучения света в видимом диапазоне (катодолуминесценция) или за счет безызлучательного переходов с выделением тепла. Во втором случае происходит коллективное возбуждение валентных электронов, описываемое как генерация плазмона. Энергия плазмона, как правило, находится в диапазоне 5–30 эВ, и его распад сопровождается генерацией вторичного электрона и/или выделением тепла [27].

Исторически первые подходы к описанию потерь энергии электрона в веществе основывались на формуле Бете [70, 71]. Эта формула приведена в работе [72], предшествующей настоящей и, в силу

своей простоты, имеет существенные недостатки. Формула Бете не может быть применена в области низких энергий, а также она описывает лишь потери энергии на единицу длины пути, не предоставляя информации о длине свободного пробега. Поэтому в настоящей работе будут рассматриваться более точные и детальные подходы на основе функции потерь энергии (Energy Loss Function, ELF):

$$ELF(q, \omega) \equiv \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(q, \omega)} \right], \quad (41)$$

где $\varepsilon(q, \omega)$ — комплексная диэлектрическая проницаемость, q и $\hbar\omega$ — передаваемые среде импульс и энергия, соответственно. При известной функции потерь энергии дифференциальная обратная длина свободного пробега может быть найдена по формуле

$$\frac{d\lambda_{\text{inel}}^{-1}}{d\hbar\omega} = \frac{1}{\pi E a_0} \int_{k_-}^{k_+} \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(q, \omega)} \right] \frac{dq}{q}, \quad (42)$$

где

$$q_{\pm} = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} (\sqrt{E} \pm \sqrt{E - \hbar\omega}), \quad (43)$$

E — энергия налетающего электрона, m — масса электрона и a_0 — боровский радиус.

Поскольку функция $\varepsilon(\omega, q)$ может быть найдена из первых принципов только в нескольких идеализированных случаях [73, 74], часто используется подход на основе оптической функции потерь энергии, получаемой в пределе $q \rightarrow 0$:

$$OELF(\omega) \equiv ELF(0, \omega) = \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(0, \omega)} \right]. \quad (44)$$

Оптическая функция потерь энергии может быть рассчитана на основе значений коэффициентов преломления (n) и поглощения (k) [75]:

$$\text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(0, \omega)} \right] = \frac{2nk}{(n^2 + k^2)^2}. \quad (45)$$

Коэффициенты n и k табулированы для низких энергий (примерно до 2 кэВ) [76, 77], для более же высоких энергий они могут быть найдены из компонент атомных факторов рассеяния $f = f_1 + if_2$ (для молекулярных веществ) [78, 79]:

$$n = 1 - \frac{e^2}{2\pi m c^2} \lambda^2 N \sum_p x_p f_{1p}, \quad (46)$$

$$k = \frac{e}{2\pi m c^2} \lambda^2 N \sum_p x_p f_{2p},$$

где N — концентрация молекул, содержащих x_p атомов каждого вида, λ — длина волны фотона. Для атомарных веществ оптическая функция потерь энергии может быть найдена непосредственно по формуле

$$\text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(0, \omega)} \right] = \frac{n_m c \sigma_{\text{phot}}}{\omega}, \quad (47)$$

где n_m — концентрация остовных электронов, σ_{phot} — сечение фотоионизации [80, 81]. На рис. 5а приведены графики оптической функции потерь энергии для ПММА и кремния, найденные вышеописанными способами.

При известной оптической функции потерь энергии поведение функция потерь энергии в области $q > 0$ учитывается с помощью одного из подходов, описанных ниже.

• Аппроксимация функции потерь энергии эмпирической функцией

Наиболее простым является подход, в котором поведение функции потерь энергии в области $q > 0$ описывается подгоночными функциями $L(x)$ и $S(x)$ [82, 83], что позволяет непосредственно рассчитывать обратную длину свободного пробега:

$$\lambda^{-1}(E) = \frac{m e^2}{2\pi \hbar^2 E} \int_0^{W_{\text{max}}} \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(0, \omega)} \right] L\left(\frac{\hbar\omega}{E}\right) d\hbar\omega, \quad (48)$$

$$L(x) = (1-x) \ln \frac{4}{x} - \frac{7}{4}x + x^{3/2} - \frac{33}{32}x^2,$$

а также потери энергии на единицу длины пути:

$$-\frac{dE}{ds} = \frac{m e^2}{\pi \hbar^2 E} \int_0^{W_{\text{max}}} \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(0, \omega)} \right] S\left(\frac{\hbar\omega}{E}\right) \hbar\omega d\hbar\omega, \quad (49)$$

$$S(x) = \ln \frac{1.166}{x} - \frac{3}{4}x - \frac{x}{4} \ln \frac{4}{x} + \frac{1}{2}x^{3/2} - \frac{x^2}{16} \ln \frac{4}{x} - \frac{31}{48}x^2,$$

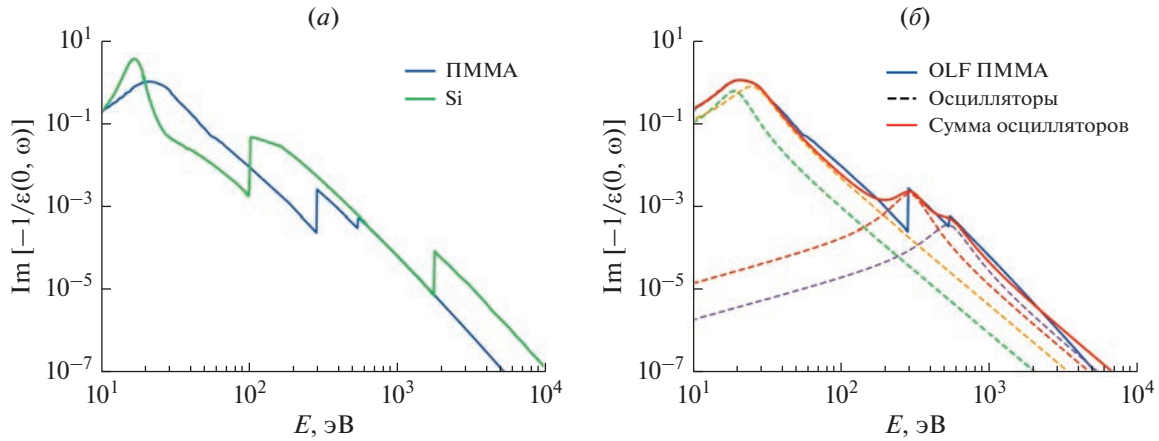


Рис. 5. (а) Оптические функции потерь энергии ПММА и Si, (б) оптическая функция потерь энергии ПММА, приближенная суммой осцилляторов Друде.

где $W_{\max} = E/2$. В данном подходе сложно говорить о дифференциальной обратной длине свободного пробега, которая может потребоваться, например, для моделирования потерь энергии при электрон-электронном рассеянии. Однако, при необходимости она может быть определена по формуле [60]

$$\frac{d\lambda^{-1}}{d\hbar\omega} = \frac{me^2}{2\pi\hbar^2 E} \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(0, \omega)} \right] L \left(\frac{\hbar\omega}{E} \right). \quad (50)$$

• *Аппроксимация функции потерь энергии суммой осцилляторов Друде*

В данном подходе оптическая функция потерь энергии приближается суммой осцилляторов Друде [84]:

$$\text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(0, \omega)} \right] = \sum_i \frac{A_i \Gamma_i \hbar\omega}{[E_i^2 - (\hbar\omega)^2]^2 + (\Gamma_i \hbar\omega)^2}, \quad (51)$$

параметры E_i , Γ_i и A_i которых определяются путем подгонки [75, 85] (см. рис. 5б, табл. 2). Продолжение оптической функции потерь энергии в область $q > 0$ осуществляется за счет использования квадратичного закон дисперсии:

$$E_i(q) = E_i + \frac{\hbar^2 q^2}{2m}, \quad (52)$$

что в дальнейшем позволяет построить функцию потерь энергии (см. рис. 6а):

$$\text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(q, \omega)} \right] = \sum_i \frac{A_i \Gamma_i \hbar\omega}{\left[\left(E_i + \frac{\hbar^2 q^2}{2m} \right)^2 - (\hbar\omega)^2 \right]^2 + (\Gamma_i \hbar\omega)^2}, \quad (53)$$

Таблица 2. Параметры осцилляторов для ПММА в моделях Друде и Мермина [75, 90]

i	Осцилляторы Друде			Осцилляторы Мермина		
	E_i , эВ	Γ_i , эВ	A_i , эВ ²	$\hbar\omega_i$, эВ	$\hbar\gamma_i$, эВ	A_i
1	19.46	8.77	100.0	19.13	9.03	2.59×10^{-1}
2	25.84	14.75	286.5	25.36	14.34	4.46×10^{-1}
3	300.0	140.0	80.0	70.75	48.98	4.44×10^{-3}
4	550.0	300.0	55.0		—	

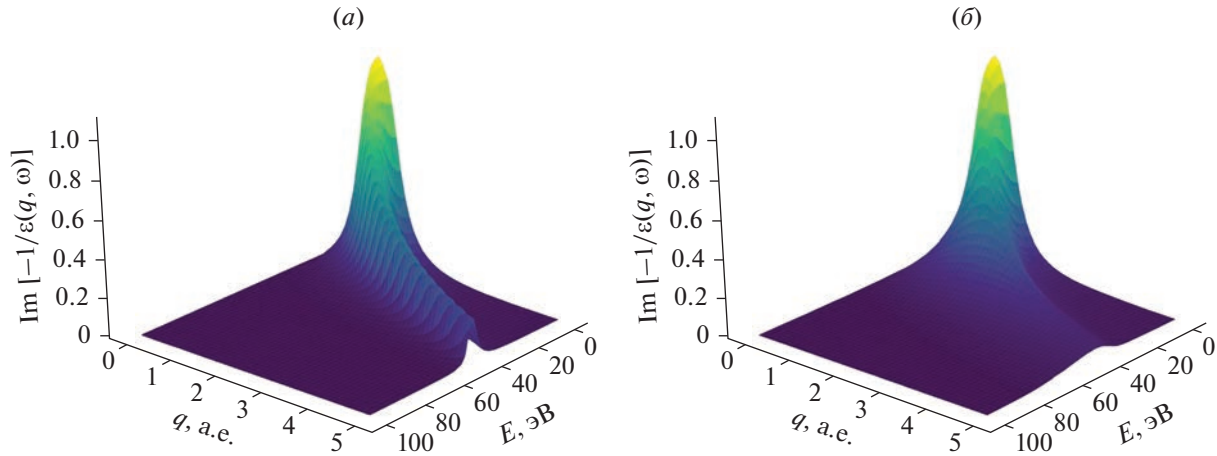


Рис. 6. (а) Функция потерь энергии ПММА, представленная суммой осцилляторов Друде, (б) функция потерь энергии ПММА, представленная суммой осцилляторов Мермина.

и получить дифференциальную обратную длину свободного пробега по формуле (42).

Следует отметить, что именно такой подход к определению дифференциальной обратной длины свободного пробега используется в модуле “MuElec”, входящим в состав пакета Geant4 и предназначенном для моделирования процессов в области микроэлектроники [86, 87]. Для кремния ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$), например, в нем используется функция потерь энергии, включающая в себя шесть осцилляторов: один для K -оболочки ($1s$), два для L -оболочки ($2s$ и $2p$), два для M -оболочки

($3s$ и $3p$) и один для описания коллективных колебаний валентных электронов.

• Диэлектрическая функция Мермина

Наиболее точным подходом к построению функции потерь энергии в органических полимерах является подход на основе модели Мермина [69, 88, 89]. В его основе лежит диэлектрическая функция Мермина для столкновительной плазмы,

$$\epsilon_M(q, \omega) = 1 + \frac{(1 + i\gamma/\omega)[\epsilon_L(q, \omega + i\gamma) - 1]}{1 + (i\gamma/\omega)[\epsilon_L(q, \omega + i\gamma) - 1]/[\epsilon_L(q, 0) - 1]}, \quad (54)$$

где γ — постоянная затухания, $\epsilon_L(q, \omega)$ — диэлектрическая функция Линдхарда [73]:

$$\epsilon_L(q, \omega) = 1 + \frac{\chi^2}{z^2} [f_1(u, z) + if_2(u, z)]. \quad (55)$$

Здесь $u = \omega/(qv_F)$, $z = q/(2q_F)$ и $\chi^2 = e^2/(\pi\hbar v_F)$, где v_F — скорость Ферми валентных электронов вещества, $q_F = mv_F/\hbar$. При этом функции $f_1(u, z)$ и $f_2(u, z)$ определяются формулами

$$f_1(u, z) = \frac{1}{2} + \frac{1}{8z} [g(z-u) + g(z+u)],$$

$$f_2(u, z) = \begin{cases} \frac{\pi}{2}u, & |z-u| < 1 < z+u \\ \frac{\pi}{8z} [1 - (z-u)^2], & |z-u| < 1 < z+u \\ 0, & |z-u| > 1. \end{cases} \quad (56)$$

где

$$g(x) = (1 - x^2) \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right|. \quad (57)$$

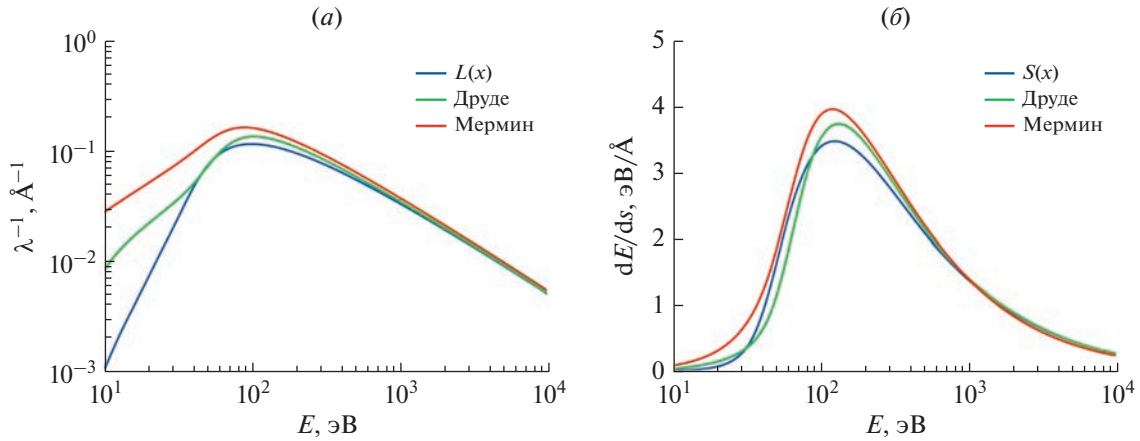


Рис. 7. Энергетические зависимости обратной длины свободного пробега (а) и потерь энергии на единицу длины пути (б) при неупругом рассеянии, полученные для ПММА с использованием различных моделей.

Как и в предыдущем подходе, функция потерь энергии вещества суммой функций потерь отдельных осцилляторов, и ее построение проводится в два этапа. Сначала оптическая функция потерь энергии вещества подгоняется суммой функций потерь энергии Мермина (осцилляторов Мермина) для $q = 0$:

$$\text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(0, \omega)} \right] = \sum_i A_i \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon_M(\omega_i, \gamma_i, q=0, \omega)} \right], \quad (58)$$

что позволяет получить параметры A_i , ω_i и γ_i отдельных осцилляторов (см. табл. 2, рис. 6б). Параметр ω_i определяет частоту каждого из осцилляторов, что позволяет найти параметр v_F , входящий в величины u , z и χ , используемые в диэлектрической функции Линдхарда:

$$\begin{aligned} \omega_i &= \sqrt{\frac{4\pi n_i e^2}{m}} \Rightarrow n_i = \frac{\omega_i^2 m}{4\pi e^2}, \\ v_{Fi} &= \frac{\hbar}{m} (3\pi^2 n_i)^{1/3}, \end{aligned} \quad (59)$$

где n_i — концентрация электронов, соответствующая осциллятору с индексом i , m — масса электрона. Далее на основе параметров A_i , ω_i и γ_i составляется функция потерь энергии:

$$\text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(q, \omega)} \right] = \sum_i A_i \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon_M(\omega_i, \gamma_i, q, \omega)} \right] \quad (60)$$

и определяется дифференциальная обратная длина свободного пробега.

На рис. 7 приведено сравнение энергетических зависимостей обратной длины свободного пробега и потерь энергии на единицу длины пути, полученные для ПММА с использованием вышеописанных моделей. Как видно из графиков, принципиальное различие между моделями проявляется в области малых энергий налетающего электрона, и при энергиях выше 1 кэВ зависимости, полученные на основе различных моделей, практически совпадают. Таким образом каждая из них может применяться для моделирования выделения энергии в слое резисте толщиной порядка 100 нм при экспонировании электронным лучом с начальной энергией электронов в несколько де-

сятков килоэлектронвольт. В случаях, когда необходимы точные значения длины свободного пробега в области низких энергий (например, при моделировании различных распределений для вторичных электронов), следует использовать подходы на основе осцилляторов Друде и Мермина.

Энергетические зависимости обратной длины свободного пробега электронов в ПММА для упругого и всех видов неупругого рассеяния приведены на рис. 8. Как и следовало ожидать, преобладающими являются процессы упругого и электрон-электронного рассеяния, в то время как вклад процессов электрон-поляронного и электрон-фононного рассеяния проявляется лишь в области сверхнизких энергий (ниже 100 эВ). Такая модель, учитывающая четыре вышеупомянутых ме-

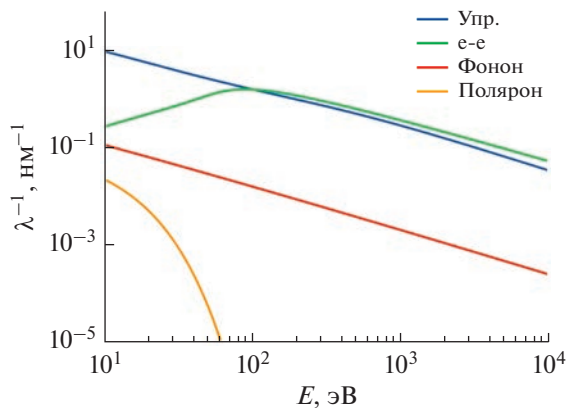


Рис. 8. Энергетические зависимости обратной длины свободного пробега электронов в ПММА для упругого и всех видов неупругого рассеяния.

ханизма взаимодействия налетающего электрона с веществом, изначально была предложена именно для ПММА [60]. Однако, она также может быть применена и для других веществ, для которых были или могут быть проведены необходимые измерения. Так, для построения функции потерь энергии на основе оптической функции потерь энергии необходимы данные о показателях преломления и поглощения вещества, для определения обратной длины пробега при электрон-фононном рассеянии — статическая и высокочастотная диэлектрическая проницаемость вещества. Параметры обратной длины свободного пробега при электрон-фононном рассеянии могут быть определены на основе работы выхода вещества и распределения вторичных электронов аналогично тому, как это было сделано для ПММА [60, 68, 69]. Следует также отметить, что учет электрон-фононного и электрон-поляронного взаимодействия является критичным в основном в случае высоких требований к точности моделирования в области низких энергий. При решении же вышеупомянутой задачи моделирования выделения энергии в слое резиста при экспонировании учет этих двух взаимодействий может быть заменен введением энергии отсечки в несколько десятков электрон-вольт, что существенно упростит процесс построения модели и сам алгоритм моделирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе рассмотрены современные подходы к вычислению сечений взаимодействия электронного луча с веществом — подход на основе релятивистской квантовой теории рассеяния для вычисления сечений упругого рассеяния и подход на основе функции потерь энергии для вычисления сечений неупругого электрон-электронного рассеяния. Также приведены модели процессов, характерных для сверхнизких энергий электрона —

электрон-фононного и электрон-поляронного рассеяния. Вкупе с предыдущей работой, посвященной описанию алгоритмов моделирования рассеяния электронного луча в веществе [72], это предоставляет всю информацию, необходимую для разработки высокоточных алгоритмов моделирования. Такие алгоритмы могут применяться для моделирования распределения энергии, выделившейся в резисте на стадии экспонирования в процессе электронно-лучевой литографии, что позволяет оценить масштабы проявления эффекта близости и скорректировать параметры экспонирования. Следует также отметить, что область применения вышеописанных моделей выходит далеко за пределы электронно-лучевой литографии. К примеру, подходы на основе функции потерь энергии широко применяются для определения характеристик веществ, используемых в микроэлектронике, космической промышленности, в различных биологических и медицинских отраслях.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме № FFNN-2022-0021.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chang T.H.P.* Proximity effect in electron-beam lithography // J. Vac. Sci. Technol. Nov. 1975. V. 12. № 6. P. 1271–1275.
2. *Nilsson B.A.* Experimental evaluation method of point spread functions used for proximity effects correction in electron beam lithography // J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom. 2011. V. 29. № 6. P. 06F311.
3. *Greeneich J.S., T. Van Duzer.* Model for Exposure of Electron-Sensitive Resists // J. Vac. Sci. Technol. Nov. 1973. V. 10. № 6. P. 1056–1059.
4. *Greeneich J.S., T. Van Duzer.* An Exposure Model For Electron-Sensitive Resists // IEEE Trans. Electron Devices. 1974. V. 21. № 5. P. 286–299.
5. *Greeneich J.S.* Solubility Rate of Poly-(Methyl Methacrylate), PMMA, Electron-Resist // J. Electrochem. Soc. 1974. V. 121. № 12. P. 1669.
6. *Greeneich J.S.* Developer Characteristics of Poly-(Methyl Methacrylate) Electron Resist // J. Electrochem. Soc. 1975. V. 122. № 7. P. 970.
7. *Glezos N.* Application of a new analytical technique of electron distribution calculations to the profile simulation of a high sensitivity negative electron-beam resist // J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct. Nov. 1992. V. 10. № 6. P. 2606.
8. *Schmoranzner H., Reisser M.* Spatial energy deposition distribution by a keV-electron beam in resist layers for electron-beam lithography // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 1995. V. 105. № 1–4. P. 35–41.
9. *Paul B.K.* An analytical model of the diffusive scattering of low-energy electrons in electron-beam resists // Microelectron. Eng. 1999. V. 49. № 3–4. P. 233–244.

10. *Raptis I., Glezos N., Hatzakis M.* Use of the Boltzmann transport equation for the evaluation of energy deposition in the case of electron sensitive resist films over composite substrates // *Microelectron. Eng.* 1993. V. 21. № 1–4. P. 289–292.
11. *Stepanova M. et al.* Simulation of electron beam lithography of nanostructures // *J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.* 2010. V. 28. № 6. P. C6C48–C6C57.
12. *Kyser D.F., Viswanathan N.S.* Monte Carlo simulation of spatially distributed beams in electron-beam lithography // *J. Vac. Sci. Technol.* 2002. V. 12. № 6. P. 1305–1308.
13. *Shimizu R., Everhart T.E.* A semiempirical stopping-power formula for use in microprobe analysis // *Appl. Phys. Lett.* 1978. V. 33. № 8. P. 784–786.
14. *Adesida I., Shimizu R., Everhart T.E.* A study of electron penetration in solids using a direct Monte Carlo approach // *J. Appl. Phys.* 1980. V. 51. № 11. P. 5962–5969.
15. *Samoto N., Shimizu R.* Theoretical study of the ultimate resolution in electron beam lithography by Monte Carlo simulation, including secondary electron generation: Energy dissipation profile in polymethylmethacrylate // *J. Appl. Phys.* 1983. V. 54. № 7. P. 3855–3859.
16. *Kim S.-H., Ham Y.-M., Lee W., Chun K.* New approach of Monte Carlo simulation for low energy electron beam lithography // *Microelectron. Eng.* 1998. V. 41–42. P. 179–182.
17. *Ivin V.V., Silakov M.V., Vorotnikova N.V., Resnick D.J., Nordquist K.N., Siragusa L.* Efficient and robust algorithms for Monte Carlo and e-beam lithography simulation // *Microelectron. Eng.* 2001. V. 57–58. P. 355–360.
18. *Glezos N., Raptis I.* A fast electron beam lithography simulator based on the Boltzmann transport equation // *IEEE Trans. Comput. Des. Integr. Circuits Syst.*, 1996. V. 15. № 1. P. 92–102.
19. *Aktary M., Stepanova M., Dew S.K.* Simulation of the spatial distribution and molecular weight of polymethylmethacrylate fragments in electron beam lithography exposures // *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* 2006. V. 24. № 2. PP. 768–779.
20. *Stepanova M. et al.* Simulation of electron beam lithography of nanostructures // *J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.* Nov. 2010. V. 28. № 6. P. C6C48–C6C57.
21. *Асадов С.М., Мустафаева С.Н., Лукичев В.Ф., Келбалиев К.И.* Концентрационные зависимости переноса заряда и кинетика Монте-Карло моделирования роста 2D моно- и нанокристаллов халькогенидов галлия // *Микроэлектроника.* 2022. V. 51. № 1. P. 48–59.
22. *Пермякова О.О., Рогожин А.Е.* Моделирование резистивного переключения в мемристорных структурах на основе оксидов переходных металлов // *Микроэлектроника,* 2020. Т. 49. № 5. С. 323–333.
23. *Борздов В.М., Борздов А.В., Сперанский Д.С., Вьюрков В.В., Орликовский А.А.* Оценка эффективной пороговой энергии межзонной ударной ионизации в глубокосубмикронном кремниевом n-канальном МОП-транзисторе // *Микроэлектроника.* 2014. Т. 43. № 3. С. 188–192.
24. *Руденко М.К., Мяконьких А.В., Лукичев В.Ф.* Моделирование методом Монте-Карло дефектов профиля тренча в процессе глубокого криогенного травления кремния // *Микроэлектроника.* 2019. Т. 48. № 3. С. 191–200.
25. *Руденко М.К., Мяконьких А.В., Лукичев В.Ф.* Численное моделирование криогенного травления: модель с отложенной десорбцией // *Микроэлектроника.* 2021. Т. 50. № 1. С. 58–67.
26. *Рогожин А.Е., Сидоров Ф.А.* Моделирование процессов электронно-лучевой литографии // *Микроэлектроника.* 2020. Т. 49. № 2. С. 116–132.
27. *Dapor M.* Transport of Energetic Electrons in Solids, 2014. V. 257. Cham: Springer International Publishing.
28. *Marrian C.R.K.* Modeling of electron elastic and inelastic scattering // *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* 1996. V. 14. № 6. P. 3864.
29. *Ding-Ju J., Zhen-Yu T.* A Monte Carlo Study of Low-Energy Electron Transport in Liquid Water: Influence of the Rutherford Formula and the Mott Model // *Chinese Phys. Lett.* 2010. V. 27. № 3. P. 033401.
30. *Dapor M.* Elastic scattering calculations for electrons and positrons in solid targets // *J. Appl. Phys.* 1996. V. 79. № 11. P. 8406–8411.
31. *Mott N.F., Massey H.S.W.* The Theory Of Atomic Collisions. Oxford University Press, London, 1949.
32. *Dapor M.* Elastic scattering of electrons and positrons by atoms: differential and transport cross section calculations // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. Apr.* 1995. V. 95. № 4. P. 470–476.
33. *Czyżewski Z., MacCallum D.O.N., Romig A., Joy D.C.* Calculations of Mott scattering cross section // *J. Appl. Phys.* Oct. 1990. V. 68. № 7. P. 3066–3072.
34. *Gauvin R., Drouin D.* A formula to compute total elastic mott cross-sections // *Scanning.* 1993. V. 15. № 3. P. 140–150.
35. *Salvat F., Jablonski A., Powell C.J.* Elsepa-Dirac partial-wave calculation of elastic scattering of electrons and positrons by atoms, positive ions and molecules // *Comput. Phys. Commun.* 2005. V. 165. № 2. P. 157–190.
36. *Thomas L.H.* The calculation of atomic fields // *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* 1927. V. 23. № 5. P. 542–548.
37. *Fermi E.* No Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome // *Rend. Accad. Naz. Lincei.* 1927. V. 6. P. 602–607.
38. *Bethe H., Jackiw R.* Intermediate Quantum Mechanics. New York - Amsterdam: CRC Press, 1986.
39. *Molière G.* Theorie der Streuung schneller geladener Teilchen // *Zeitschrift für Naturforsch. A.* Mar. 1955. V. 10. № 3. P. 177–211.
40. *Thomas L.H.* Tables of statistical electron distributions for atoms with degree of ionization zero to four and of the corresponding electrostatic potentials // *J. Chem. Phys.* 1954. V. 22. № 10. P. 1758–1767.
41. *Bonham E.A., Strand T.G.* Analytical expressions for potentials of neutral thomas-fermi-dirac atoms and for

- the corresponding atomic scattering factors for x rays and electrons // *J. Chem. Phys.* 1963. V. 39. № 9. P. 2200–2204.
42. *Liberman D., Waber J.T., Cromer D.T.* Self-consistent-field dirac-slater wave functions for atoms and ions. I. Comparison with previous calculations // *Phys. Rev.* 1965. V. 137. № 1. P. A27–A34.
 43. *Liberman D.A., Cromer D.T., Waber J.T.* Relativistic self-consistent field program for atoms and ions // *Comput. Phys. Commun.* 1971. V. 2. № 2. P. 107–113.
 44. *Salvat F., Martí nez J.D., Mayol R., Parellada J.* Analytical Dirac-Hartree-Fock-Slater screening function for atoms ($Z = 1-92$) // *Phys. Rev. A.* 1987. V. 36. № 2. P. 467–474.
 45. *Desclaux J.P.* A multiconfiguration relativistic DIRAC-FOCK program // *Comput. Phys. Commun.* Jan. 1975. V. 9. № 1. P. 31–45.
 46. *Fischer C.F., Godefroid M., Brage T., Jönsson P., Gaigalas G.* Advanced multiconfiguration methods for complex atoms: I. Energies and wave functions // *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* 2016. V. 49. № 18. P. 1–35.
 47. *Yates A.C.* Spin Polarization of Low-Energy Electrons Scattered Elastically from Atoms and Molecules // *Phys. Rev. Dec.* 1968. V. 176. № 1. P. 173–180.
 48. *Bransden B.H., McDowell M.R.C., Noble C.J., Scott T.* Equivalent exchange potentials in electron scattering // *J. Phys. B At. Mol. Phys.* Jun. 1976. V. 9. № 8. P. 1301–1317.
 49. *Slater J.C.* A simplification of the Hartree-Fock method // *Phys. Rev.* V. 81. № 3. P. 385–390. 1951.
 50. *Riley M.E., Truhlar D.G.* Approximations for the exchange potential in electron scattering // *J. Chem. Phys.* 1975. V. 63. № 5. P. 2182–2191.
 51. *Karnakov B.M., Krainov V.P.* WKB Approximation in Atomic Physics. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.
 52. *Furness J.B., McCarthy I.E.* Semiphenomenological optical model for electron scattering on atoms // *J. Phys. B At. Mol. Phys.* Nov. 1973. V. 6. № 11. P. 2280–2291.
 53. *Salvat F.* Optical-model potential for electron and positron elastic scattering by atoms // *Phys. Rev. A – At. Mol. Opt. Phys.* 2003. V. 68. № 1. P. 17.
 54. *Weast R.C.*, Handbook of chemistry and physics, 49th ed // *Am. J. Med. Sci.* 1969. V. 257. № 6. P. 423.
 55. *Perdew J.P., Wang Y.*, Erratum: Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy (*Physical Review B* (1992) 45 (13244)) // *Phys. Rev. B.* 2018. V. 98. № 7. P. 244–249. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>
 56. *Salvat F., Jablonski A., Powell C.J.* Elsepa—Dirac partial-wave calculation of elastic scattering of electrons and positrons by atoms, positive ions and molecules // *Comput. Phys. Commun.* Jan. 2005. V. 165. № 2. P. 157–190.
 57. *Tan Z., Xia Y., Liu X., Zhao M.* Monte-Carlo simulation of low-energy electron scattering in PMMA – Using stopping powers from dielectric formalism // *Microelectron. Eng.*, 2005. V. 77. № 3–4. P. 285–291.
 58. *Wang F., Li D.-J., Li X.-J., Cui W.-Z., Hu T.-C., Cao M.* Modelling energy deposition in polymethyl methacrylate with low-energy electron irradiation // *Micron.* 2022. V. 156. P. 103232.
 59. *Lee Y., Lee W., Chun K., Kim H.* New three dimensional simulator for low energy (~1 keV) electron beam systems // *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, 2002. V. 17. № 6. P. 2903.
 60. *Ciappa M.* Monte Carlo modeling in the low-energy domain of the secondary electron emission of polymethylmethacrylate for critical-dimension scanning electron microscopy // *J. Micro/Nanolithography, MEMS, MOEMS.* 2010. V. 9. № 2. P. 023001.
 61. *Tanuma S., Powell C.J., Penn D.R.* Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50–2000 eV range // *Surf. Interface Anal.* 1994. V. 21. № 3. P. 165–176.
 62. *Roberts R.F., Allara D.L., Pryde C.A., Buchanan D.N.E., Hobbs N.D.* Mean free path for inelastic scattering of 1.2 keV electrons in thin poly(methylmethacrylate) films // *Surf. Interface Anal.* 1980. V. 2. № 1. P. 5–10.
 63. *Tahir D. and Sari N.H.* Stopping powers and inelastic mean free path of 200 eV–50 keV electrons in polymer PMMA, PE, and PVC // *Appl. Radiat. Isot.* 2015. V. 95. P. 59–62.
 64. *Tan Z., Xia Y., Liu X., Zhao M., Zhang L.* A new calculation on the stopping power and mean free path for low energy electrons in toluene over energy range of 20–10000 eV // *Appl. Radiat. Isot.* 2009. V. 67. № 4. P. 625–629.
 65. *Fröhlich H.* Electrons in lattice fields // *Adv. Phys.*, Jul. 1954. V. 3. № 11. P. 325–361.
 66. *Llacer J., Garwin E.L.* Electron-Phonon Interaction in Alkali Halides. I. The Transport of Secondary Electrons with Energies between 0.25 and 7.5 eV // *J. Appl. Phys.* Jun. 1969. V. 40. № 7. P. 2766–2775.
 67. *Ganachaud J.P., Mokrani A.* Theoretical study of the secondary electron emission of insulating targets // *Surf. Sci.* Jul. 1995. V. 334. № 1–3. P. 329–341.
 68. *Dapor M.* Secondary electron emission yield calculation performed using two different Monte Carlo strategies // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* Jul. 2011. V. 269. № 14. P. 1668–1671.
 69. *Dapor M.* Role of the tail of high-energy secondary electrons in the Monte Carlo evaluation of the fraction of electrons backscattered from polymethylmethacrylate // *Appl. Surf. Sci.* Jan. 2017. V. 391. P. 3–11.
 70. *Bethe H.* Zur Theorie des Durchgangs schneller Korpuskularstrahlen durch Materie // *Ann. Phys.* 1930. V. 397. № 3. P. 325–400.
 71. *Bethe J., Ashkin H.* Experimental Nuclear Physics. New York: Wiley, 1953.
 72. *Rogozhin A.E., Sidorov F.A.* E-Beam Lithography Simulation Techniques // *Russ. Microelectron.* Mar. 2020. V. 49. № 2. P. 108–122.
 73. *Lindhard J.* On the properties of a gas of charged particles // *Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Mat-fys. Medd.* 1954. V. 28. P. 8.
 74. *Ritchie R.H.* Interaction of Charged Particles with a Degenerate Fermi-Dirac Electron Gas // *Phys. Rev.*, May 1959. V. 114. № 3. P. 644–654.

75. *Dapor M.* Energy loss of fast electrons impinging upon polymethylmethacrylate // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 2015. V. 352. P. 190–194.
76. *Palik E.D.* Handbook of Optical Constants of Solids. USA: Academic Press, 1998.
77. *Ritsko J.J., Brillson L.J., Bigelow R.W., Fabish T.J.* Electron energy loss spectroscopy and the optical properties of polymethylmethacrylate from 1 to 300 eV // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. № 9. P. 3931–3939.
78. *Henke B.L., Gullikson E.M., Davis J.C.* X-Ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission, and Reflection at $E = 50\text{--}30000\text{ eV}$, $Z = 1\text{--}92$ // At. Data Nucl. Data Tables. Jul. 1993. V. 54. № 2. P. 181–342.
79. *Henke B.L., Lee P., Tanaka T.J., Shimabukuro R.L., Fujikawa B.K.* Low-energy x-ray interaction coefficients: Photoabsorption, scattering, and reflection // At. Data Nucl. Data Tables. Jan. 1982. V. 27. № 1. P. 1–144.
80. *Biggs F., Lighthill R.* Analytical Approximations for X-Ray Cross Sections III // Natl. Tech. Inf. Serv. 1988.
81. *Fano U., Cooper J.W.* Spectral distribution of atomic oscillator strengths // Rev. Mod. Phys. 1968. V. 40. № 3. P. 441–507.
82. *Ashley J.C.* Simple model for electron inelastic mean free paths: Application to condensed organic materials // J. Electron Spectros. Relat. Phenomena, Jan. 1982. V. 28. № 2. P. 177–194.
83. *Ashley J.C.* Energy loss rate and inelastic mean free path of low-energy electrons and positrons in condensed matter // J. Electron Spectros. Relat. Phenomena. Jan. 1990. V. 50. № 2. P. 323–334.
84. *Ritchie R.H., Howie A.* Electron excitation and the optical potential in electron microscopy // Philos. Mag. 1977. V. 36. № 2. P. 463–481.
85. *Akkerman A., Boutboul T., Breskin A., Chechik R., Gibrakhterman A., Lifshitz Y.* Inelastic Electron Interactions in the Energy Range 50 eV to 10 keV in Insulators: Alkali Halides and Metal Oxides // Phys. Status Solidi. Dec. 1996. V. 198. № 2. P. 769–784.
86. *Valentin A., Raine M., Sauvestre J.E.* Inelastic cross-sections of low-energy electrons in silicon for the simulation of heavy ion tracks with the GEANT4-DNA toolkit // 2010. № 2. P. 80–85.
87. *Valentin A., Raine M., Sauvestre J.E., Gaillardin M., Paillet P.* Geant4 physics processes for microdosimetry simulation: Very low energy electromagnetic models for electrons in silicon // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 2012. V. 288. P. 66–73.
88. *Mermin N.D.* Lindhard Dielectric Function in the Relaxation-Time Approximation // Phys. Rev. B. Mar. 1970. V. 1. № 5. P. 2362–2363.
89. *Dapor M.* Mermin Differential Inverse Inelastic Mean Free Path of Electrons in Polymethylmethacrylate // Front. Mater. 2015. V. 2. № April. P. 10–12.
90. *Vera P.De, Abril I., Garcia-Molina R.* Inelastic scattering of electron and light ion beams in organic polymers // J. Appl. Phys., 2011. V. 109. № 9.

УДК 537.312.7

ОКСИДНЫЕ МЕМРИСТОРЫ ДЛЯ ReRAM: ПОДХОДЫ, ХАРАКТЕРИСТИКИ, СТРУКТУРЫ

© 2023 г. А. Г. Исаев^{1, 2, *}, О. О. Пермякова^{1, 2}, А. Е. Рогожин¹

¹Физико-технологический институт имени К.А. Валиева Российской академии наук,
Нахимовский проспект, 34, корп. 1, Москва, 117218 Россия

²Московский физико-технический институт (государственный университет),
Институтский переулок, 9, Долгопрудный, 141701 Россия

*E-mail: isaev.ag@phystech.edu

Поступила в редакцию 20.10.2022 г.

После доработки 21.11.2022 г.

Принята к публикации 22.11.2022 г.

Эта обзорная статья посвящена оксидным мемристорам для резистивной памяти с произвольным доступом (ReRAM). Рассмотрены возможные практические реализации ReRAM и проблема утечек через соседние элементы в ReRAM. Кратко описаны основные типы резистивного переключения в мемристорах, а также разобраны основные механизмы резистивного переключения. Также описаны основные характеристики мемристоров, необходимые для ReRAM. Разобраны некоторые мемристорные структуры на основе оксидов титана, кремния, тантала, гафния, а также многослойные оксидные структуры. Выделены текущие проблемы при создании ReRAM.

Ключевые слова: мемристор, резистивное переключение, ReRAM

DOI: 10.31857/S0544126923700242, **EDN:** PYPMJK

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время разработчики интегральных схем памяти столкнулись с проблемой невозможности дальнейшего уменьшения размеров элементов схемы. Поэтому необходимы новые виды памяти, в которых возможно достичь большей плотности элементов. Новый вид памяти не должен уступать в характеристиках скорости чтения и записи, энергопотребления и времени хранения информации. Перспективным кандидатом для замены традиционных видов памяти является резистивная память с произвольным доступом (ReRAM) [1]. Такая память может быть реализована на основе массива мемристоров. Мемристор — пассивный электрический двухполюсный элемент, значение сопротивления которого изменяется при протекании через него электрического заряда [2]. Подобное изменение значения сопротивления называют резистивным переключением (РП) [3]. Обычно мемристор имеет структуру металл-диэлектрик-металл (МДМ-структура) [4, 5] или металл-полупроводник-металл [6, 7]. Толщина активного слоя (диэлектрика или полупроводника) обычно составляет порядка единиц [4, 8] или десятков [5, 9] нанометров. Верхний и нижний электроды могут быть изготовлены из одного материала [9, 10], так и из разных материалов [8, 11].

За последнее десятилетие было создано несколько прототипов ReRAM. В 2013 г. компаниями SanDisk и Toshiba был представлен модуль ReRAM памяти объемом 32 ГБ [12], а в 2014 компания Sony представила модуль ReRAM памяти объемом 16 ГБ [13]. Однако на сегодняшний день существует ряд проблем, препятствующих массовому производству и созданию ReRAM с большим объемом памяти.

В данной работе описано текущее состояние дел в области разработки мемристоров для ReRAM. Описаны возможные реализации ReRAM, проблема утечек через соседние элементы в ReRAM. Затем кратко разобраны основные виды мемристоров, а также основные механизмы РП. Далее рассмотрены основные характеристики мемристоров, необходимые в ReRAM. Наконец разобраны некоторые перспективные мемристорные структуры и выделены текущие проблемы при создании ReRAM.

2. ReRAM

Резистивная память с произвольным доступом (ReRAM) — перспективный вид энергонезависимой памяти с произвольным доступом [1, 14]. ReRAM может быть реализована в виде массива мемристоров, где каждый мемристор является

Таблица 1. Сравнение характеристик разных видов памяти

Вид памяти	SRAM	DRAM	NAND Flash (3D)	ReRAM
Размер ячейки (F – разрешение литографии)	$>100F^2$	$6F^2$	$4F^2$	$4F^2$
Время чтения/записи	1 нс/1 нс	10 нс/10 нс	10 мкс/0.1–1 мс	<10 нс/ <10 нс
Время хранения информации	–	64 мс	>10 лет	>10 лет
Число циклов перезаписи	10^{16}	10^{16}	10^4	10^6 – 10^{12}
Энергопотребление при записи	~ 1 фДж	~ 10 фДж	~ 10 фДж	~ 0.1 пДж
Энергонезависимость	Нет	Нет	Да	Да

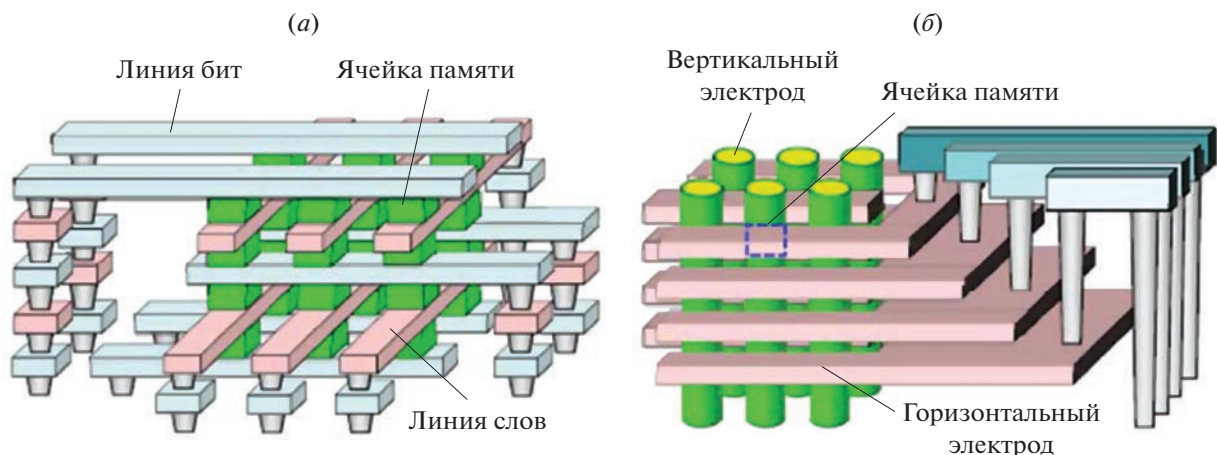
ячейкой памяти. Высокоомное состояние (ВОС) мемристора соответствует логическому нулю, а низкоомное состояние (НОС) – логической единице. Мемристоры способны сохранять свое состояние в отсутствии электрического питания, поэтому этот вид памяти является энергонезависимым. ReRAM потенциально обладает большей плотностью структур, чем современные флэш-накопители, так как размер мемристора может быть меньше десяти нм [4, 15]. ReRAM позволяет превзойти скорость работы современной оперативной памяти, так как скорость переключения мемристора порядка сотен пикосекунд [16, 17]. Сравнение основных характеристик традиционных видов памяти с потенциальными характеристиками ReRAM приведено в табл. 1 [18].

2.1. Виды ReRAM

Два основных способа практической реализации 3D-массива ReRAM: 3D-структура типа кроссбар H-ReRAM [14] и вертикальная структура V-ReRAM (рис. 1) [19]. H-ReRAM (рис. 1а) представляет собой многослойный кроссбар массив [20]. V-ReRAM (рис. 1б) – массив вертикальных электродов, окруженных активным слоем, пересека-

ющих плоские горизонтальные электроды. Ячейки памяти располагаются на каждом пересечении вертикальных и горизонтальных электродов.

Обе структуры имеют свои преимущества и недостатки. H-ReRAM потенциально может обеспечить более высокую плотность структур, однако для формирования каждого слоя требуется литография, что негативно сказывается как на времени производства, так и на его себестоимости и сложности [19]. V-ReRAM позволяет формировать нужное число слоев в одном процессе, но в данных структурах требуются технологии глубокого анизотропного травления стека материалов и конформного осаждения активного слоя в вертикальные отверстия с высоким аспектным соотношением. Требуемую конформность может обеспечить атомно-слоевое осаждение (АСО), однако использование этого метода ограничивает выбор материалов активного слоя. Также в V-ReRAM структурах сложнее реализовать интеграцию селекторов для предотвращения утечек через соседние элементы. Проблема ошибочного считывания состояния ячейки мемристора при утечке электрического тока через соседние элементы массива является общим недостатком H- и V-ReRAM архитектур [3].

**Рис. 1.** (а) H-ReRAM и (б) V-ReRAM [19].

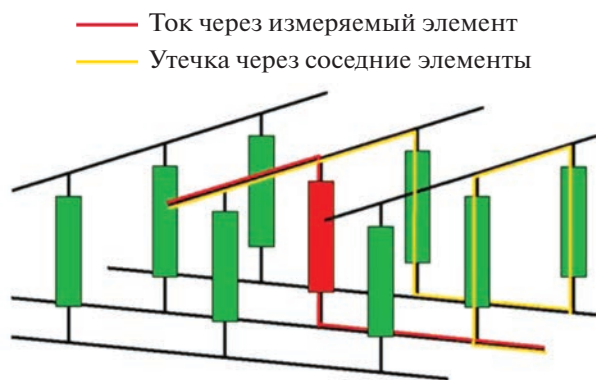


Рис. 2. Схематическое изображение утечки через соседние элементы.

2.2. Проблема утечек тока через соседние элементы (sneak path)

Внедрению ReRAM в производство препятствует проблема ошибочного считывания при утечке электрического тока через соседние элементы массива (sneak path) [21]. При измерении ВОС выбранного элемента может регистрироваться ток, протекающий не только через выбранный элемент, но и токи, протекающие через соседние элементы, имеющие НОС (рис. 2). При считывании состояния ячейки со значением “0”, окруженной ячейками со значением “1”, может происходить ложное считывание “1” в выбранной ячейке.

Решить эту проблему можно добавлением в структуру прибора селекторного элемента к каждому мемристору, например, последовательного диода (1D1R/1D1M-структура) [21]. Диоды хорошо подходят для массивов униполярных или неполярных мемристоров, однако однонаправленные селекторы невозможно использовать с мемристорами с биполярным РП. В работе [22] для реше-

ния данной проблемы использовался диод Зенера. Такой диод может иметь низкое напряжение обратимого пробоя, и принцип его действия будет схож с двунаправленным селектором.

Другим возможным решением является добавление транзистора к каждой ячейке (1T1R/1T1M-структура) [21]. Тем не менее использование транзисторов приводит к значительному снижению плотности элементов и необходимости формирования дополнительных контактов к затвору транзистора. Применение транзистора в качестве селектора делает невозможным создание многоразрядных кроссбар массивов.

Еще одним перспективным решением может стать применение двунаправленных селекторов, обеспечивающих нелинейные вольтамперные характеристики РП (рис. 3) [1]. Двунаправленный селектор представляет собой структуру с пороговым РП (например, Pt/VO₂/Pt [23]). Для чтения состояния применяют схему половинного смещения [24]. Напряжение чтения V_{read} подбирается таким образом, чтобы напряжение включения селектора оказалось между $V_{\text{read}}/2$ и V_{read} . При чтении на заданную линию слов подается $V_{\text{read}}/2$, а на линию битов — $-V_{\text{read}}/2$. Поэтому общая разность напряжений на заданной ячейке — V_{read} , селектор на ячейке переходит в НОС и происходит чтение состояния. При этом разность напряжений на соседних ячейках не превышает $V_{\text{read}}/2$ и селекторы на этих ячейках выключены, а ток через них незначителен и не влияет на измерение. При правильно выбранном V_{read} проблема утечки тока через соседние элементы отсутствует, так как все ячейки массива, кроме выбранной, находятся в ВОС.

Существуют мемристоры с нелинейной характеристикой (например, p -Si/SiO₂/ n -Si [24]). Та-

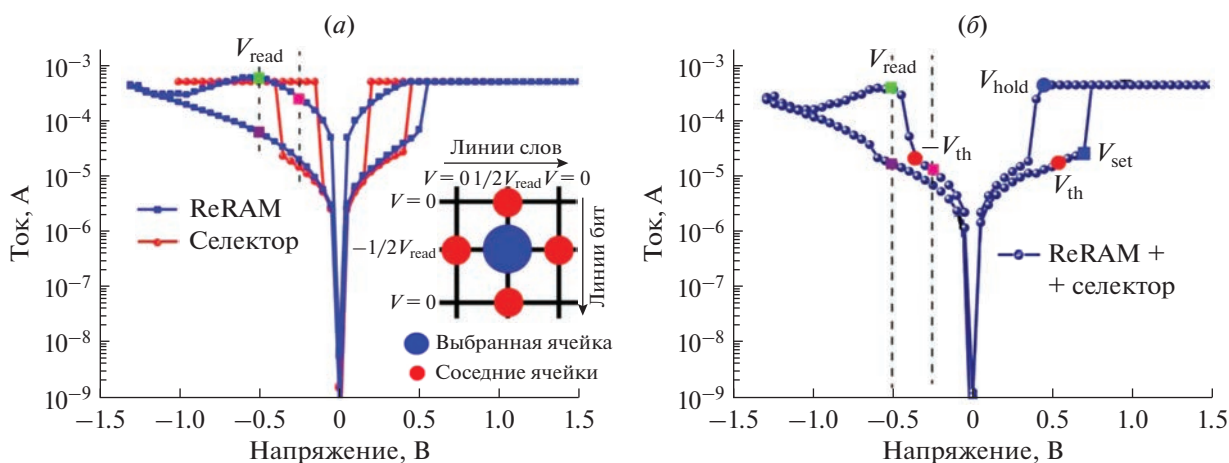


Рис. 3. Вольтамперные характеристики (а) селектора и биполярного мемристора в ReRAM, (б) объединенной структуры [23].

кие приборы ведут себя подобно 1D1R-структурам и могут быть использованы без селекторов.

Для приборов с комплементарным РП проблема утечек тока через соседние элементы может быть решена с помощью схемы половинного смещения для считывания состояния [1]. Комплементарное РП может быть реализовано, например, в двойной МДМДМ-структуре [26] и одиночных МДМ-структурах [27, 28]. Основным недостатком мемристоров с комплементарным РП является необходимость перезаписывать значение состояния сопротивления ячейки после каждого считывания состояния ячейки.

2.3. Особенности формирования структур для ReRAM

При формировании структур шероховатость подложки должна быть минимальной [29]. Кремниевая подложка покрытая слоем оксида кремния толщиной несколько сотен нанометров представляется оптимальным вариантом, так как ее среднеквадратичная шероховатость может быть менее 0.2 нм [30]. Чтобы выдерживать высокую плотность тока толщина НЭ должна быть достаточно велика (обычно более 50 нм). Предпочтительный метод осаждения электродов – электронно-лучевое испарение, так как он обеспечивает наименьшую шероховатость пленки. Распыление также позволяет достичь приемлемых значений шероховатости. Форма электродов задается при помощи литографии. После литографии необходимо тщательно удалять остатки резиста, так как они могут оказывать нежелательное влияние на параметры РП [31].

При формировании активного слоя мемристора даже сравнительно низкая шероховатость границы с электродом может привести к высокому разбросу значений характеристик РП устройства [29, 32]. Наиболее распространенные методы формирования активного слоя – атомно-слоевое осаждение и различные виды распыления. Несмотря на то, что атомно-слоевое осаждение обеспечивает меньшую шероховатость на границах с электродами, сформированные при помощи распыления устройства нередко демонстрируют лучшие характеристики РП [33, 34]. Распыление обеспечивает большую концентрацию дефектов в структуре пленки из-за чего устройство может работать при меньших значениях напряжений, что позволяет избежать необратимого пробоя устройства. Метод центрифугирования, как правило, не обеспечивает необходимой гладкости пленки, но может применяться при формировании активного слоя из полимеров или двумерных материалов [35, 36]. Для осаждения сложных оксидов (STO, PCMO) может использоваться импульсное лазерное осаждение [37]. Для формирования слоя простого

оксида также могут использоваться термическое или плазменное окисление [6].

3. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕМРИСТОРОВ

3.1. По числу состояний

Существуют мемристоры с двумя состояниями сопротивления [26], несколькими состояниями сопротивления [38] и с непрерывно изменяющимся сопротивлением (аналоговыми характеристиками) [11]. У мемристоров с двумя состояниями сопротивления, РП из ВОС в НОС называют включением, а обратное РП – выключением. Для того чтобы при включении высокое значение плотности тока в НОС не привело к повреждению или разрушению структуры обычно применяется ограничение тока. Мемристоры с двумя состояниями могут применяться в ReRAM. Количество состояний, большее двух, может быть получено в структурах, где возможно несколько механизмов РП, причем: 1) существует большая разница в значениях сопротивления НОС для каждого механизма РП; и 2) механизм РП с большим значением сопротивления НОС включается при меньшем значении напряжения включения [1]. Мемристоры с несколькими состояниями могут применяться в многоуровневой памяти. Мемристоры с аналоговыми характеристиками могут переключаться в пределах непрерывного диапазона состояний сопротивления. Нужное значение сопротивления достигается подбором правильного значения ограничения по току при включении или выбором значения напряжения остановки при выключении. Такие мемристоры подходят для использования и в ReRAM и в нейроморфных системах [14].

3.2. По механизму резистивного переключения

Механизмы РП можно разделить на две группы: филаментарные и нефиламентарные [29]. При филаментарном РП изменение состояния происходит за счет восстановления и разрыва проводящих нанонитей (филаментов) сечением менее 100 нм² (рис. 4) [3]. Обычно для образования филамента необходим процесс электроформовки, но существуют приборы не требующие процесса электроформовки [39, 40]. При выключении происходит разрыв филамента в области с наименьшим сечением или вблизи одного из электродов. Тем не менее большая часть филамента сохраняется, поэтому значения напряжений включения при последующих РП ниже напряжения электроформовки. Если площадь мемристора не слишком велика, РП обычно происходит за счет одного филамента [3], поэтому сопротивление НОС практически не меняется при изменении площади устройства. Для филаментарных механизмов РП характерны воз-

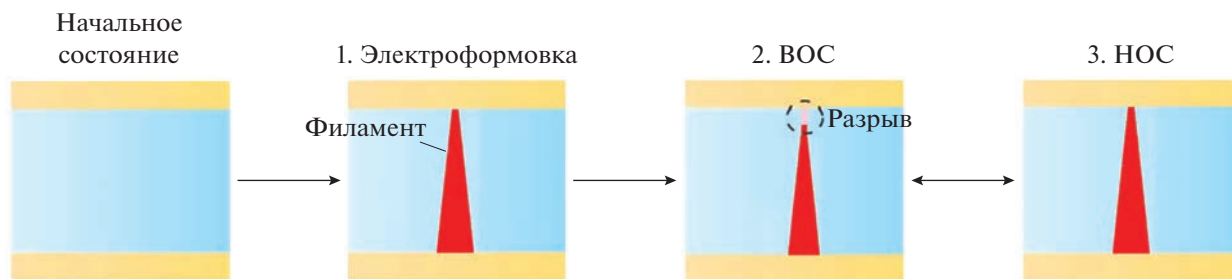


Рис. 4. Формирование и разрыв филамента.

можность высокой плотности интеграции приборов (до 10^{11} бит/см²), высокое отношение сопротивлений в различных состояниях (до 10^9) и высокая скорость переключения (время переключения может быть около 100 пс) [29].

Нефиламентарное РП наблюдается в основном в структурах, где активным слоем является полупроводник [3]. Так как переключение, как правило, происходит на поверхности границы электрода и полупроводника, такой тип РП называют поверхностным [41]. В структурах с поверхностным РП, электроды подбираются так, чтобы на одном из них формировался омический контакт с полупроводником, а на втором — контакт Шоттки. Переключение происходит за счет снижения или увеличения барьера Шоттки вследствие миграции зарядов или вакансий в активном слое под действием внешнего напряжения. Так как переключение происходит равномерно по поверхности границы электрода и полупроводника, то проводимость в таких структурах линейно зависит от площади. Для поверхностного РП характерно низкое энергопотребление, но скорость переключения и отношение сопротивлений ниже, чем при филаментарном РП [29]. На сегодняшний день нефиламентарное РП плохо изучено, поскольку оно наблюдается лишь в небольшом количестве материалов (в основном в оксидах со структурой перовскита [3]).

3.3. По типу переключения

РП бывает биполярным, униполярным, неполярным, пороговым (неустойчивым) и комплементарным (рис. 5) [3, 29]. При биполярном РП, включение и выключение происходят при противоположных по знаку напряжениях (рис. 5а, б) [3]. В выключенном мемристоре при нарастании напряжения происходит слабый рост тока. При достижении напряжения включения происходит резкое падение сопротивления и увеличение тока до ограничения, устройство переходит в НОС, в котором остается и после отключения напряжения. Затем, при подаче напряжения обратной полярности, происходит линейное нарастание тока

вплоть до напряжения выключения, после чего устройство возвращается в ВОС.

При униполярном РП (рис. 5в) включение и выключение происходят при напряжениях одной полярности. Включение происходит аналогично биполярному режиму. Во время выключения снимается ограничение по току и при достижении напряжения выключения высокая плотность тока, проходящая через филамент, приводит к Джоулеву нагреву филамента, а затем к разрыву филамента и переходу в ВОС.

При неполярном РП включение и выключение могут вызываться напряжением любого знака (рис. 5з) [29]. Униполярное и неполярное РП во многом схожи, поэтому во многих работах эти два типа не разделяются.

При пороговом РП (рис. 5д) НОС неустойчиво и при отключении напряжения устройство выключается. Устройства с этим типом РП не могут считаться мемристорами в широком смысле, так как в них не может сохраняться состояние, однако такие устройства могут применяться в структурах памяти в качестве двунаправленного селектора [23].

Комплементарное РП обычно наблюдается в двойных МДМДМ-структурах (рис. 5е), но возможно и в обычных МДМ-структурах [1]. Переключение происходит по следующей схеме. МДМДМ-структуру можно условно разделить на две МДМ-ячейки (А — верхняя ячейка, Б — нижняя). Изначально обе ячейки находятся в ВОС. Производится формовка, в зависимости от полярности переключающая структура в состояние “0” (А — ВОС, Б — НОС) или “1” (А — НОС, Б — ВОС). При чтении состояния подается напряжение, переключающее ячейку А в ВОС. При значении “0” суммарное сопротивление МДМДМ-структуры не изменится, при значении “1” вся структура переключится в НОС. Комплементарное РП также возможно реализовать и в одиночных МДМ-структурах с помощью асимметрии формы филамента [27, 28] (рис. 6). Главной проблемой комплементарного РП является необходимость перезаписи состояния сопротивления ячейки после каждой операции чтения.

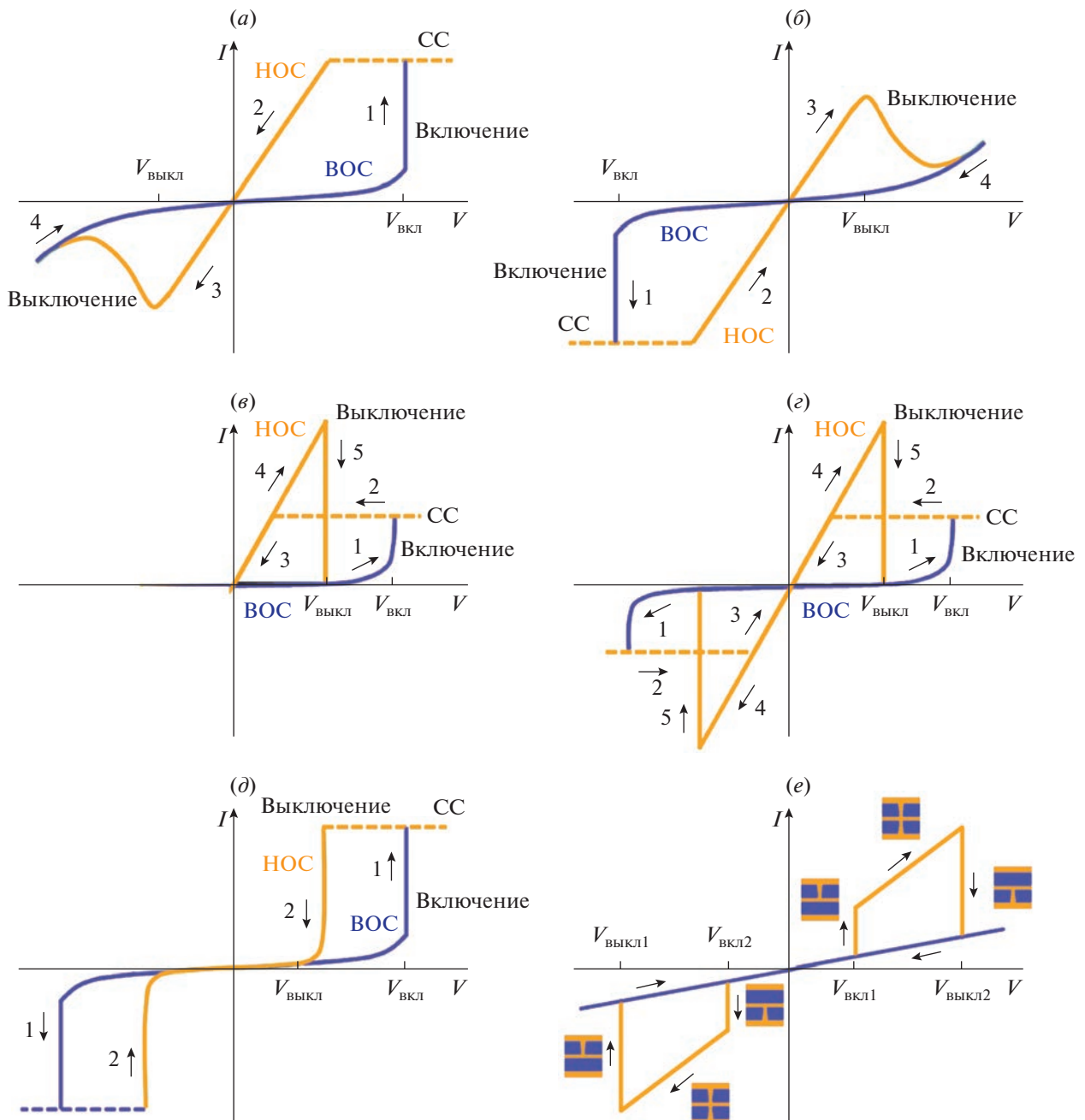


Рис. 5. Вольтамперные характеристики (а, б) биполярного, (в) униполярного, (г) неполярного, (д) порогового и (е) комплементарного РП.

4. МЕХАНИЗМЫ РЕЗИСТИВНОГО ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ

Наиболее часто встречающихся механизмы РП: миграция положительных ионов металла электрода (филаментарный), миграция отрицательных ионов или вакансий в активном слое прибора (бывает как филаментарным так и нефиламентарным), термохимические реакции (филаментарный) и РП основанное на зарядовых ловушках (нефиламентарный). Существует также другие механизмы РП, на-

пример, изменение кристаллической структуры в слое углерода, но этот механизм встречается только в отдельных структурах на основе углерода [42]. Важно также отметить, что, несмотря на большое количество работ, посвященных механизмам РП [1, 5, 43], многие моменты остаются неясными. В одной и той же структуре могут наблюдаться несколько различных механизмов РП, или же переключение может происходить по некоторому промежуточному пути [1, 3].

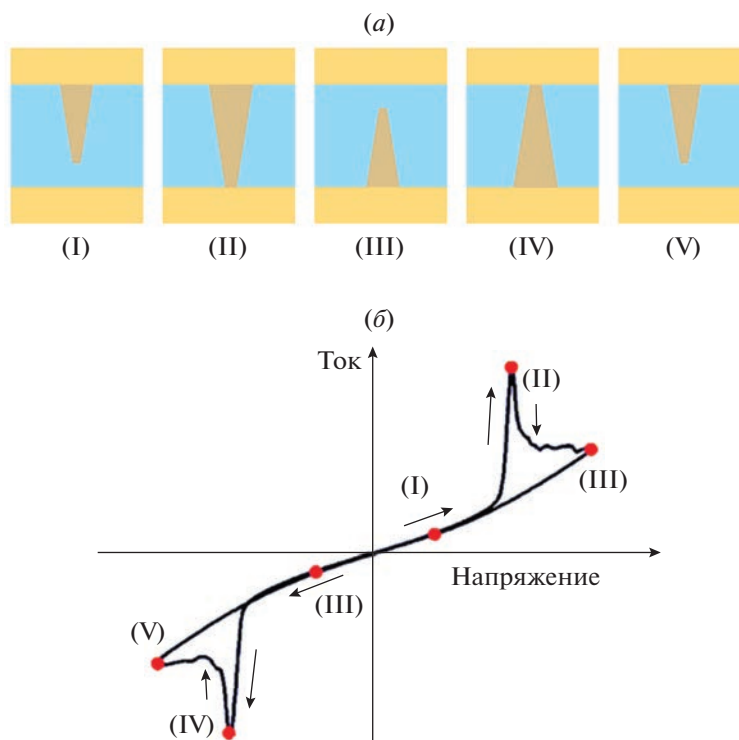


Рис. 6. Комплементарное переключение в МДМ-структуре: (а) форма филамента на различных этапах переключения, (б) вольт-амперная характеристика.

4.1. Миграция положительных ионов (катионов)

Механизм РП на основе катионной миграции обычно встречается в структурах с активным (Cu [44], Ag [45] или Ru [8]) и инертными электродами (Pt [44], W [8]). Механизм катионной миграции называют электрохимической металлизацией (electrochemical metallization, ECM) [1]. При включении, вследствие электрохимического разложения активного электрода, в нем возникают катионы металла. Под действием электрического поля катионы движутся к противоположному электроду по диффузным каналам (например, по границам зерен [46]). Затем ионы металла нейтрализуются встречными электронами и оседают в активном слое. Осевшие вблизи электродов атомы металла выступают в роли электрода, проникающего в активный слой. Проникновение электрода в активный слой приводит к локальному увеличению электрического поля в этом месте и дальнейшему росту металлического филамента. Во время выключения, обратная полярность напряжения и нагрев филамента под действием электрического тока приводят к дрейфу атомов филамента в направлении активного электрода и разрыву филамента. Схема механизма ECM приведена на рис. 7 [47]. Рост филамента может происходить как от активного электрода к инертному (Cu/ZnO/Pt) [48] так и в обратном направлении (Cu/Ta₂O₅/Pt) [49], а в

редких случаях — равномерно по всей толщине активного слоя [1]. Направление роста филамента определяется как подвижностью ионов металла внутри активного слоя, так и энергией нуклеации филамента [1].

4.2. Миграция отрицательных ионов (анионов)

Механизм РП на основе миграции анионов встречается в большинстве оксидов и нитридов [1]. Обычно миграция анионов описывается миграцией их положительно заряженных аналогов — кислородных или азотных вакансий. Во время РП миграция положительно заряженных вакансий под действием внешнего электрического поля может приводить к изменению валентности катионов в активном слое. Поэтому этот механизм называют механизмом изменения валентности (valence change mechanism, VCM). Миграция анионов/вакансий может происходить по-разному в полупроводящих и диэлектрических оксидах.

Нестехиометрические бинарные оксиды переходных металлов могут быть описаны, как полупроводники *p*-типа и *n*-типа [50]. Для оксидов *p*-типа характерно наличие ведренных атомов кислорода или катионных вакансий, которые нарушают стехиометрию оксида. Реакция образования в обозна-

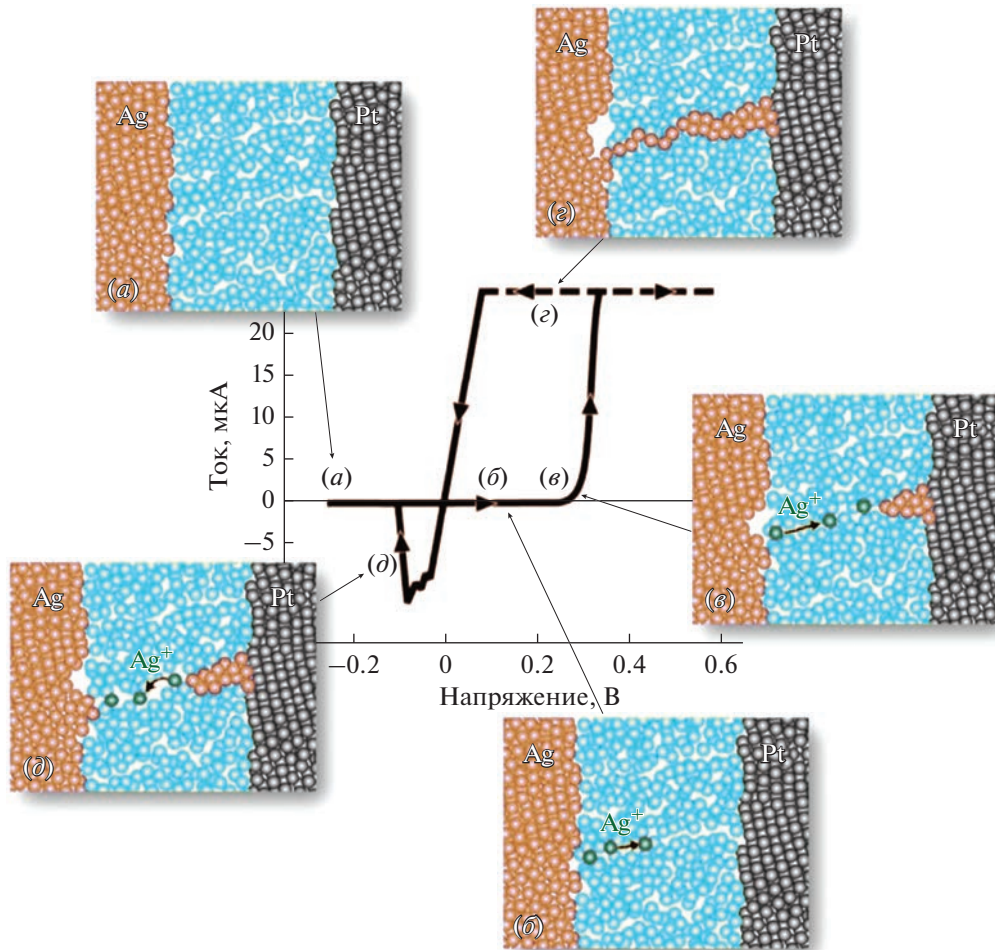
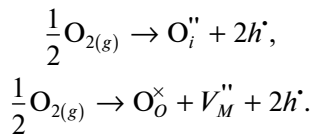
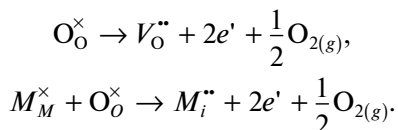


Рис. 7. Формирование и разрыв филамента при катионном механизме РП [47].

чениях Крегера–Винка для оксидов *p*-типа выглядит следующим образом [3]:



Для оксидов *n*-типа характерно наличие вед- ренных атомов металла или кислородных вакан- сий. Реакция образования в обозначениях Крег- ера–Винка для оксидов *n*-типа [3]:



Среди полупроводниковых оксидов, в кото- рых РП происходит за счет миграции анионов, — оксиды никеля (*p*), кобальта (*p*), титана (*n*) и цин- ка (*n*). В полупроводниках *p*-типа изначально присутствуют подвижные ионы кислорода, напри- мер, вблизи кристаллических дефектов (рис. 8а).

Когда на верхний электрод (ВЭ) подается поло- жительное напряжение, эти подвижные ионы кислорода мигрируют к ВЭ и накапливаются в его окрестности, создавая на границе ВЭ высокую концентрацию катионных вакансий (рис. 8б). Эти скопления вакансий являются зародышами будущего филамента и действуют как часть ВЭ, увеличивая локальное электрическое поле, и сти- мулируют дальнейший рост филамента. Как только филамент полностью сформируется происходит РП в НОС (рис. 8в).

При режиме роста филамента от ВЭ к нижнему электроду (НЭ) самая тонкая часть филамента рас- полагается вблизи НЭ. Когда к прибору со стороны ВЭ прикладывается отрицательное напряжение, наибольший нагрев будет происходить в этой об- ласти, приводя к увеличению подвижности ионов кислорода и их интенсивной миграции к НЭ под действием электрического поля. Следовательно, концентрация катионных вакансий в тонкой ча- сти филамента будет снижаться, что, в конечном

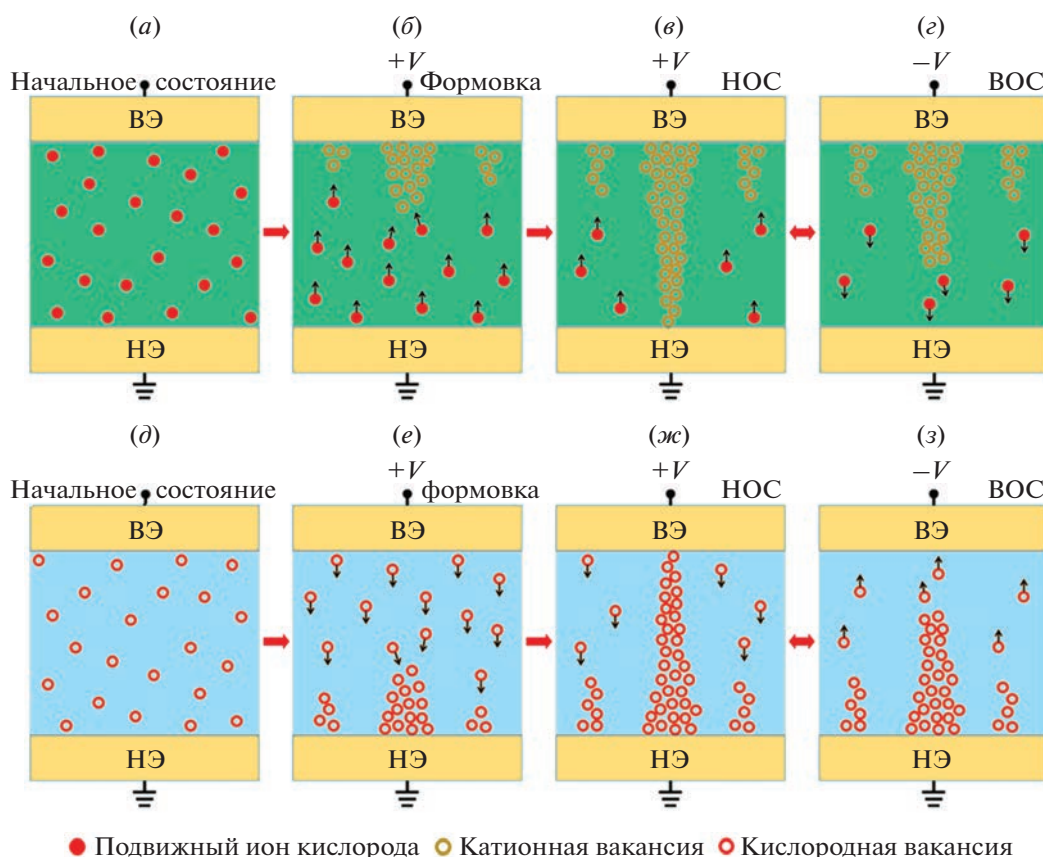


Рис. 8. Формирование и разрыв филамента в полупроводниках (а–г) *p*-типа, (д–з) *n*-типа [1].

итоге, приведет к его разрыву и переходу мемристора в ВОС (рис. 8г).

В *n*-полупроводнике изначально присутствуют кислородные вакансии, как схематически показано на рис. 8д. Когда на ВЭ подается положительное напряжение, вакансии мигрируют к НЭ и накапливаются в его окрестности, формируя зародыш будущего филамента (рис. 8е). Дальнейший рост филамента по направлению к ВЭ приводит к переключению структуры в НОС (рис. 8ж). Разрыв филамента происходит при подаче отрицательного напряжения на ВЭ аналогично вышеописанному механизму для *p*-полупроводников (рис. 8з).

К диэлектрическим оксидам, в которых РП происходит за счет миграции анионов, относятся оксиды гафния [27], тантала [26], циркония [51] и др. Для стабильного РП необходима повышенная концентрация вакансий в активном слое, которая обычно достигается добавлением специального обедненного кислородом слоя (рис. 9а) или использованием электрода с высоким средством к кислороду (например, из тантала или титана) [1]. Дальнейшее формирование филамента происходит аналогично вышеописанному механизму для полупроводников *n*-типа (рис. 9б, в). В структурах

на основе диэлектрических оксидов возможно как биполярное, так и униполярное РП. В униполярном режиме процесс выключения происходит за счет нагрева и разрыва филамента в области наименьшего сечения под действием больших токов, а в биполярном — аналогично механизмам в *n*-полупроводниках (рис. 9г).

4.3. Термохимические реакции

Термохимический механизм РП (thermochemical mechanism, ТСМ), как правило, наблюдается в мемристорах на основе полупроводниковых оксидов (оксиды никеля, титана) [1]. В структурах с термохимическим механизмом РП формовка и включение соответствуют химическому разложению материала активного слоя при нагреве и последующему образованию металлических филаментов. Выключение происходит за счет термостимулированной диффузии атомов металла филамента при снятии ограничения по току. Поскольку Джоулев нагрев не зависит от полярности напряжения, в термохимических ячейках наблюдается неполярное РП. Для полупроводниковых оксидов *p*-типа (NiO) локализованная инжекция дырок на границе с ВЭ в процессе формовки возможна в областях с более низким барьером Шоттки (напри-

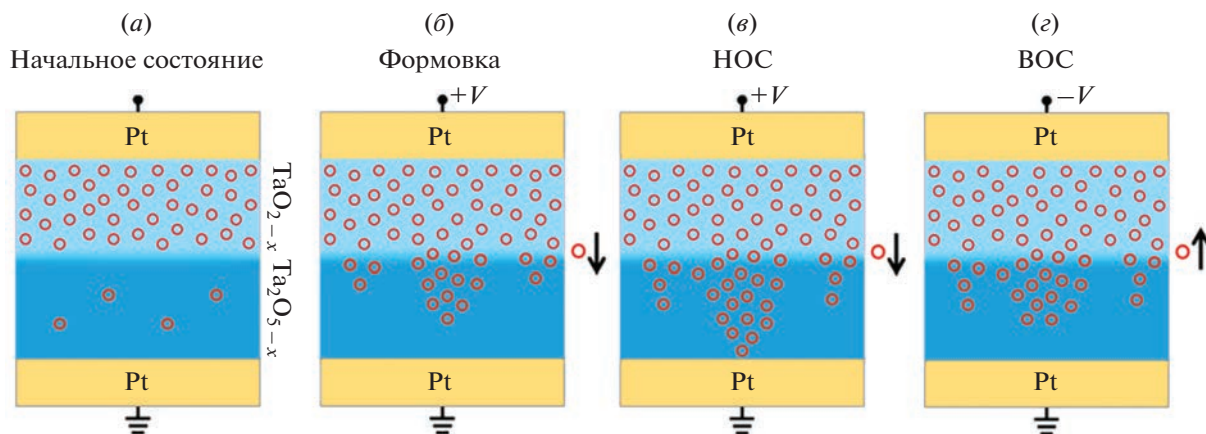


Рис. 9. Формирование и разрыв филамента в диэлектриках [1].

мер, в областях большой шероховатости границы между электродом и активным слоем, проникновения электрода в активный слой) [52]. Нагрев, сопутствующий инжекции дырок, вызывает термохимические реакции, приводящие к генерации ионов металла. Когда генерируется достаточное количество ионов металла, образуется металлический филамент, растущий от ВЭ к НЭ. При таком росте самая тонкая часть филамента находится вблизи НЭ. В полупроводниковом оксиде n -типа (TiO_2) происходит локальная инжекция электронов на границе с НЭ в областях с более низким барьером Шоттки. Последующий нагрев может способствовать локальной генерации вакансий на границе оксида с ВЭ и их дрейфу к НЭ. Генерируемые вакансии дрейфуют к месту, где происходит инжекция электронов электростатической силой, а затем накапливаются там, что приводит к зарождению филамента. В случае полупроводников n -типа филамент будет расти от НЭ к ВЭ. Возникающие филаменты в обоих случаях обладают металлической проводимостью и состоят из проводящих оксидов [5] или из атомов металла [53]. Термохимическое РП также возможно в структурах на основе органических полимеров [1]. Переключение происходит за счет образования углеродных филаментов, возникающих вследствие термического разложения полимера.

4.4. Нефиламентарные механизмы переключения

Нефиламентарное РП обычно встречается в сложных полупроводящих оксидах со структурой перовскита, таких как $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (PCMO) или SrTiO_3 (STO) [3]. При этом материалы электродов должны быть подобраны таким образом, что один из них образует омический контакт с активным слоем, а второй — контакт Шоттки. Два основных механизма нефиламентарного РП — это нефиламентарная анионная миграция и переключение за счет зарядовых ловушек.

При нефиламентарной анионной миграции РП происходит за счет изменения концентрации кислородных вакансий вблизи контакта Шоттки [41]. При подаче отрицательного напряжения на ВЭ контакта Шоттки, к ВЭ будут притягиваться вакансии, что приведет к увеличению их концентрации на верхней границе активного слоя, но снижению концентрации по всей толщине активного слоя. При подаче положительного напряжения произойдет миграция вакансий от верхней границы, снижению их концентрации вблизи контакта Шоттки и более равномерное распределение по всей толщине активного слоя. Для p -полупроводников (PCMO) вакансии являются основными носителями, поэтому более равномерное распределение вакансий соответствует НОС, а миграция большей части вакансий к ВЭ (и появление обедненного слоя или даже pn -перехода ближе к НЭ) приводит к ВОС [54]. В n -полупроводниках (STO) вакансии не являются основными носителями, поэтому более равномерное распределение вакансий приводило к ВОС, а неравномерное к НОС. При этом нужно учитывать, что для p -полупроводников (PCMO) вакансии являются акцепторами, увеличивающими ширину барьера, поэтому увеличение концентрации вакансий приводит к ВОС, а уменьшение — к НОС. Для n -полупроводников (STO) наоборот вакансии являются донорами, уменьшающими ширину барьера, поэтому их повышенная концентрация вызывает НОС, а пониженная — ВОС.

Нефиламентарное РП может происходить за счет захвата или освобождения заряда ловушками. Так, в структурах на основе STO легированного ниобием РП может происходить за счет захвата и высвобождения электрона в ловушках, представляющих собой дефекты на границе активного слоя и ВЭ, возникшие при осаждении ВЭ с помощью ионного распыления (рис. 10) [55]. Когда на ВЭ подается положительное напряжение, электроны покидают ловушки. В результате

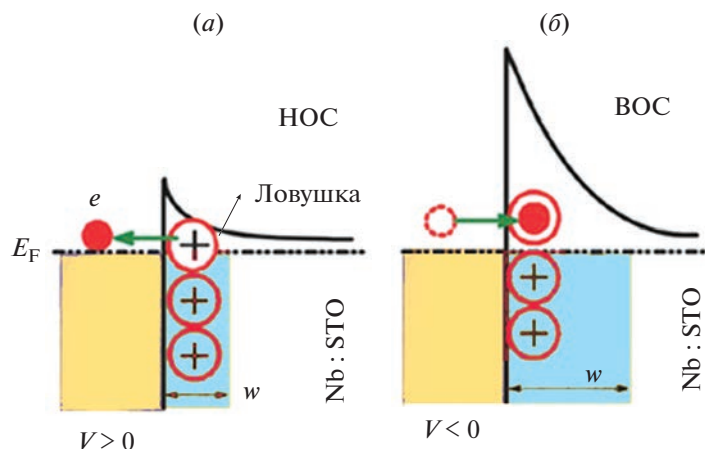


Рис. 10. (а) Высвобождение и (б) захват электрона в ловушку в Nb : STO [55].

ловушки приобретают положительный заряд, обеспечивая дополнительный потенциал, снижая высоту барьера и сопротивление. При отрицательном напряжении электроны снова попадают в ловушки и барьер возвращается в исходное состояние, переключая устройство в ВОС. Переключение также может происходить за счет слоя ловушек, сформированного в середине активного слоя, или за счет ловушек, равномерно распределенных в активном слое [1].

4.5. Методы исследования механизмов переключения

Исследование механизмов РП представляется наиболее сложной задачей при изучении РП. Некоторые предположения можно сделать на основе данных о свойствах материалов электродов и активного слоя, а также полярности и других параметров РП. Например, если в структуре присутствует электрод из меди или серебра, можно предположить ЕСМ механизм, если РП неполярное — вероятен термохимический механизм. Анализ характера проводимости в ВОС и НОС позволяет сделать предположения о филаментарном или нефиламентарном механизме, форме и структуре филаментов [10, 56, 57]. Различные техники спектроскопии (энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDX) [9], спектроскопия характеристических потерь энергии электронами (EELS) [11], рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS) [58] и др.) позволяют определить состав активного слоя, его структуру, распределение элементов по глубине и их изменение после нескольких циклов РП, однако эти данные не позволяют определить форму, размер и другие параметры филаментов.

Широко распространено использование просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) для наблюдения формы, размера, состава фила-

мента [11], в том числе *in situ* [5]. Но исследования при помощи ПЭМ требуют сложной и разрушительной подготовки образца или же изготовления специальных образцов, структура которых может сильно отличаться от стандартной [29].

Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) позволяет получать распределение проводимости по поверхности активного слоя с атомной точностью, но не позволяет разделять топографию и проводимость, а также требует изначальной проводимости при подведении зонда к образцу [29]. Альтернативой СТМ служит атомно-силовая микроскопия с проводящим зондом (П-АСМ) [59, 60]. П-АСМ позволяет получать топографию поверхности и латеральное распределение проводимости активного слоя. При использовании зондов повышенной прочности возможно также получение распределения проводимости по глубине путем постепенного соскабливания материала активного слоя зондом [61]. Этот метод позволяет получать трехмерное изображение филаментов, однако приводит к разрушению образца и быстрому износу зонда. Для исследования активного слоя методом П-АСМ необходимо отсутствие ВЭ. Поэтому после приведения мемристора в нужное состояние ВЭ может удаляться жидкостным травлением, механическим отслоением, соскабливанием зондом АСМ, может использоваться жидкий ртутный ВЭ или же переключение и формовка может производиться непосредственно зондом АСМ [62]. В последнем случае ВЭ в структуре изначально не формируется. П-АСМ может применяться для изучения проводимости филаментов, их размера, количества, расположения.

5. ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕМРИСТОРОВ И МЕТОДЫ ИХ ИЗМЕРЕНИЯ

Для определения потенциала применения мемристорных структур в ReRAM необходимо

знать характеристики РП в этих структурах. Значение рабочих напряжений и токов (включения и выключения), отношения сопротивлений в различных состояниях можно определить из вольт-амперных характеристик мемристора. Желаемые значения рабочих напряжений при использовании мемристоров в ReRAM — не более 1 В, желаемое отношение сопротивлений не менее 10 для двухуровневого РП [63]. Существует ряд других характеристик (число циклов переключения, время сохранения состояния, время переключения, энергопотребление и др.), не менее важных для использования мемристора в ReRAM.

5.1. Экспериментальные мемристорные структуры для получения характеристик РП

При исследовании характеристик РП в лабораторных условиях обычно используются три типа структур: структуры с общим НЭ [5, 10], одиночные перекрестные структуры (кросспойнт) [8, 25] и перекрестные массивы (кроссбар) [15, 26].

В структурах с общим НЭ в качестве НЭ, для всех формируемых структур, может использоваться проводящая подложка или изолирующая подложка, покрытая сплошным слоем проводника [29]. Поверх НЭ осаждается сплошной активный слой, после чего формируются ВЭ (с помощью теневой маски или литографии), размер и форма которых определяют размер и форму устройства. При использовании изолирующей подложки необходимо также сформировать контакт к НЭ или оставить открытой часть НЭ. Главным преимуществом структур с общим НЭ является простота изготовления, поэтому такие структуры удобно использовать при изучении мемристоров в лаборатории. Но этот метод позволяет изготавливать приборы только с большой площадью ($>100 \text{ мкм}^2$). Другим недостатком таких структур является необходимость высокой точности при подведении зонда к ВЭ [64].

В одиночных перекрестных структурах (кросспойнтах) мемристор находится на пересечении двух тонких металлических дорожек, на концах которых располагаются большие контактные площадки. ВЭ и НЭ формируются при помощи фотолитографии (площади активной области, 2500 мкм^2 — 16 мкм^2) [24, 59], ультрафиолетовой литографии (25 мкм^2 — 0.0625 мкм^2) [65, 66], наноимпринт (0.01 мкм^2 — 64 нм^2) ([67], р. 8, [68]) или электронно-лучевой литографии (0.01 мкм^2 — 100 нм^2) [69]. Первым с помощью литографии формируется НЭ. Далее осаждается материал активного слоя. Затем, в ходе второго процесса литографии, с поверхности НЭ удаляется часть активного слоя и формируется ВЭ. При наличии в структуре активного электрода его формируют в качестве ВЭ и покрывают слоем инертного материала, например платиной. Бла-

годаря тому, что активная площадь мемристора во много раз меньше площади контактных площадок, кросспойнт-структуры позволяют исследовать мемристоры размером несколько нанометров. К недостаткам таких структур следует отнести необходимость нескольких стадий литографии и высокой точности ограничения тока для того, чтобы избежать разрушения наноразмерных дорожек [70].

Наиболее приближенной структурой к реальной архитектуре ReRAM на сегодняшний день является перекрестный кроссбар-массив. Он представляет собой сетку из перпендикулярных пересекающихся металлических дорожек, на каждом пересечении которых сформирован мемристор. Как и у кросспойнт-структур, каждая дорожка заканчивается большой контактной площадкой. Методы формирования кроссбар-массивов аналогичны кросспойнт-структурам. При формировании многослойных кроссбар-массивов необходима химико-механическая планаризация, которая позволяет получить вертикальную монокристаллическую интеграцию, а также избежать перегибы по краям [66]. Кроссбар-массив позволяет исследовать взаимодействие мемристоров, утечки тока через соседние элементы массива и возможные характеристики ReRAM [20], а также возможные характеристики аппаратных устройств для нейроморфных вычислений на основе мемристоров [71]. Основным недостатком кроссбар-массивов является сложность формирования структур.

5.2. Число циклов переключения

Под числом циклов переключения подразумевается количество переключений между состояниями сопротивления, при котором сохраняется достаточное отношение сопротивлений [3]. Для работы ReRAM требуется, чтобы составляющие ее мемристоры могли стабильно работать на протяжении более 10^9 циклов переключения [63]. Для определения числа циклов переключения могут использоваться несколько методов импульсных измерений [29]. В первом методе поочередно подаются импульсы для считывания и записи состояния, высота импульсов выбирается исходя из напряжений чтения, включения и выключения. В другом методе измерение тока, для определения состояния сопротивления прибора, производится лишь на некоторых циклах переключения, например, каждые 50 циклов. Это самый быстрый метод, однако он не позволяет убедиться, что РП успешно произошло на всех циклах. Так как измерение 10^9 циклов требует большого количества времени (более недели) предлагается измерять первый 10^6 циклов РП с помощью первого метода, а последующие циклы РП с помощью второго метода.

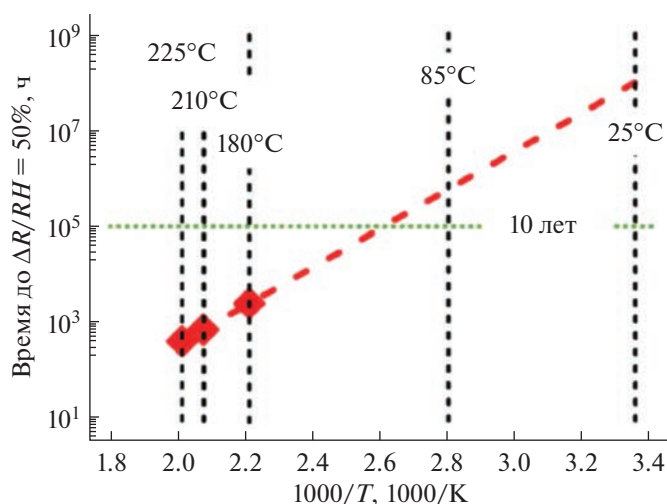


Рис. 11. Измерение времени сохранения состояния методом экстраполяции [72].

5.3. Время сохранения состояния

Под временем сохранения состояния понимают время, которое мемристор может сохранять состояние при определенной температуре [3]. Этот параметр определяет время хранения информации на носителе. Желаемое значение этого параметра — более 10 лет при температуре 85°C [63]. Как правило, основной проблемой является сохранение НОС, так как ВОС является базовым для большинства мемристоров до формовки, а сформированные филаменты могут со временем разрушиться [29]. При измерении времени сохранения состояния на устройство подается напряжение чтения (обычно порядка 0.1 В) до тех пор, пока не произойдет значительное изменение сопротивления. Поскольку проводить измерения в течение 10 лет не представляется возможным, обычно производятся измерения при повышенных температурах, а затем прогнозируется время сохранения состояния при требуемой температуре при помощи экстраполяции (рис. 11) [72].

5.4. Время переключения

Временем переключения мемристора называют длительность импульса напряжения, достаточную для переключения устройства [3]. Время включения и выключения могут быть как близки по значению [16], так и отличаться на несколько порядков [73]. Время РП определяет скорость записи информации в ReRAM. Желаемое время переключения составляет менее 10 нс [63]. Время переключения может определяться последовательным уменьшением длины импульса, до тех пор, пока длина импульса не окажется недостаточной для переключения [29]. Успешность переключения проверяется при напряжениях чтения после каждого импульса. При субнаносекундном переключении

большую роль могут играть задержки, вызванные особенностями измерительного контура [16]. Для снижения этих задержек применяются специальные линии передачи напряжения и волноводы.

5.5. Энергопотребление за цикл

Большое энергопотребление в сверхплотных массивах памяти может приводить к значительному нагреву и разрушению структур. Энергопотребление за цикл определяет общее энергопотребление ReRAM. Желаемое энергопотребление ReRAM за цикл не должно превышать 10 пДж [63]. Для определения энергопотребления необходим осциллограф, способный измерять напряжения и токи с высоким разрешением по времени [28]. Энергия переключения определяется не только напряжением и током переключения, но и длиной импульса, поэтому энергопотребление можно снизить, уменьшая длину импульса до минимально возможной (время переключения) [4]. Ток при включении можно снизить, задав нужное ограничение по току.

5.6. Масштабируемость

РП носит стохастический характер, так как филаменты преимущественно формируются в местах дефектов, обеспечивающих более высокую локальную проводимость и диэлектрическую проницаемость [29]. Характеристики мемристора могут кардинально меняться при изменении его площади, так как количество таких дефектов зависит от площади структуры. Например, при уменьшении площади может значительно возрасти напряжение формовки [74].

В лабораторных условиях обычно исследуются структуры с латеральным размером порядка де-

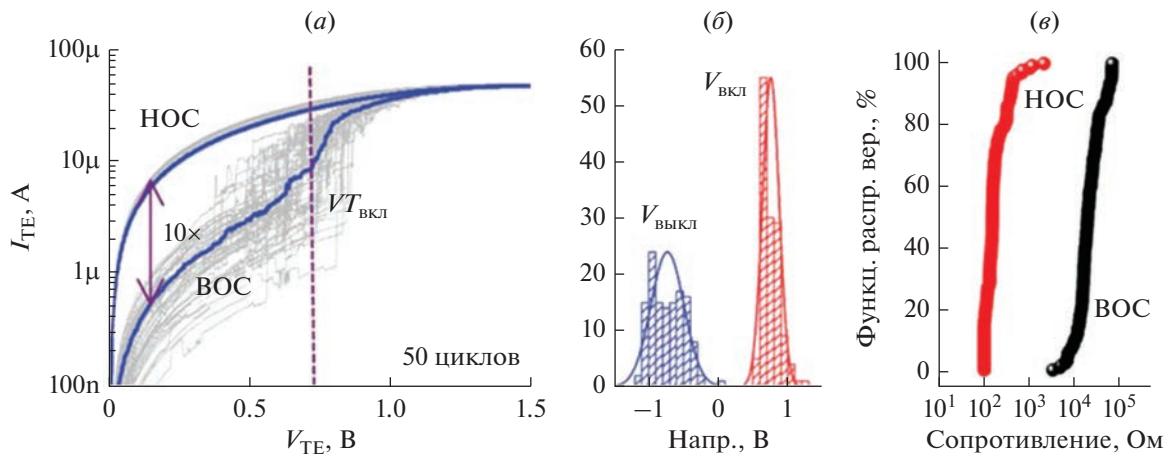


Рис. 12. Различные способы визуализации воспроизводимости характеристик [29].

сятков микрон, так как их легко изготовить при помощи фотолитографии или теневой маски. Однако характеристики таких структур могут значительно отличаться от характеристик аналогичных структур в ReRAM, где для обеспечения достаточной плотности хранения информации площадь мемристоров не должна превышать 500 нм^2 [63]. Поэтому при исследовании мемристоров необходимо изучать наноразмерные структуры.

5.7. Воспроизводимость характеристик

Низкая воспроизводимость характеристик — одно из основных препятствий на пути массового использования ReRAM [29]. Она может проявляться от устройства к устройству и от цикла к циклу в одном устройстве. Низкая воспроизводимость от устройства к устройству чаще всего связана со стохастическим процессом образования филамента [75]. С другой стороны, низкая воспроизводимость характеристик РП одного устройства связана с нестабильностью филамента [76], а также с образованием нескольких филаментов [75].

Для повышения воспроизводимости характеристик РП от устройства к устройству можно использовать приборы, не требующие процесса электроформовки. Для повышения воспроизводимости характеристик РП от цикла к циклу можно использовать дополнительные активные слои (многослойные структуры) с различной подвижностью ионов, ответственных за РП, а также легирование активного слоя [1].

Для визуализации воспроизводимости характеристик могут применяться различные методы (рис. 12). Например, изображают вольтамперные характеристики для нескольких циклов или устройств на одном графике, выделив среднее значение (рис. 12а). Другой способ — гистограмма, демонстрирующая количество циклов или устройств

с каждым значением параметра (рис. 12б). Также может быть построена функция распределения вероятностей для заданной характеристики (рис. 12в).

6. ReRAM НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ

Наибольшее внимание привлекают к себе мемристоры на основе оксидов благодаря простой структуре, устойчивости к высоким температурам, относительной простоте формирования и лучшим характеристикам РП (для таких структур были получены рекордные значения скорости переключения, числа циклов переключения, размера ячейки и др.) [1]. В этом разделе будут рассмотрены структуры на основе оксидов титана, кремния, тантала и гафния, методы формирования этих структур, возможные механизмы РП, полученные значения характеристик РП, а также потенциал применения этих структур в ReRAM.

6.1. Приборы на основе оксида титана

Диоксид титана — полупроводник, который может существовать в трех кристаллических формах: анатаз, рутил и брукит [6]. Выделяют три механизма образования филамента в мемристорах на основе оксида титана (рис. 13) [6]. Во-первых, филамент может быть образован за счет миграции кислородных вакансий (рис. 13а). Во-вторых, филамент может образоваться не только из вакансий, но и из восстановленных ионов титана, а также атомов электрода (рис. 13б). Наконец, филамент может представлять собой проводящую фазу Магнели оксида титана ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$), которая образуется по механизму термохимических реакций (рис. 13в).

В работе [5] филаменты состоящие из фаз Магнели в структурах Pt/TiO₂/Pt изучались при помощи просвечивающей электронной микро-

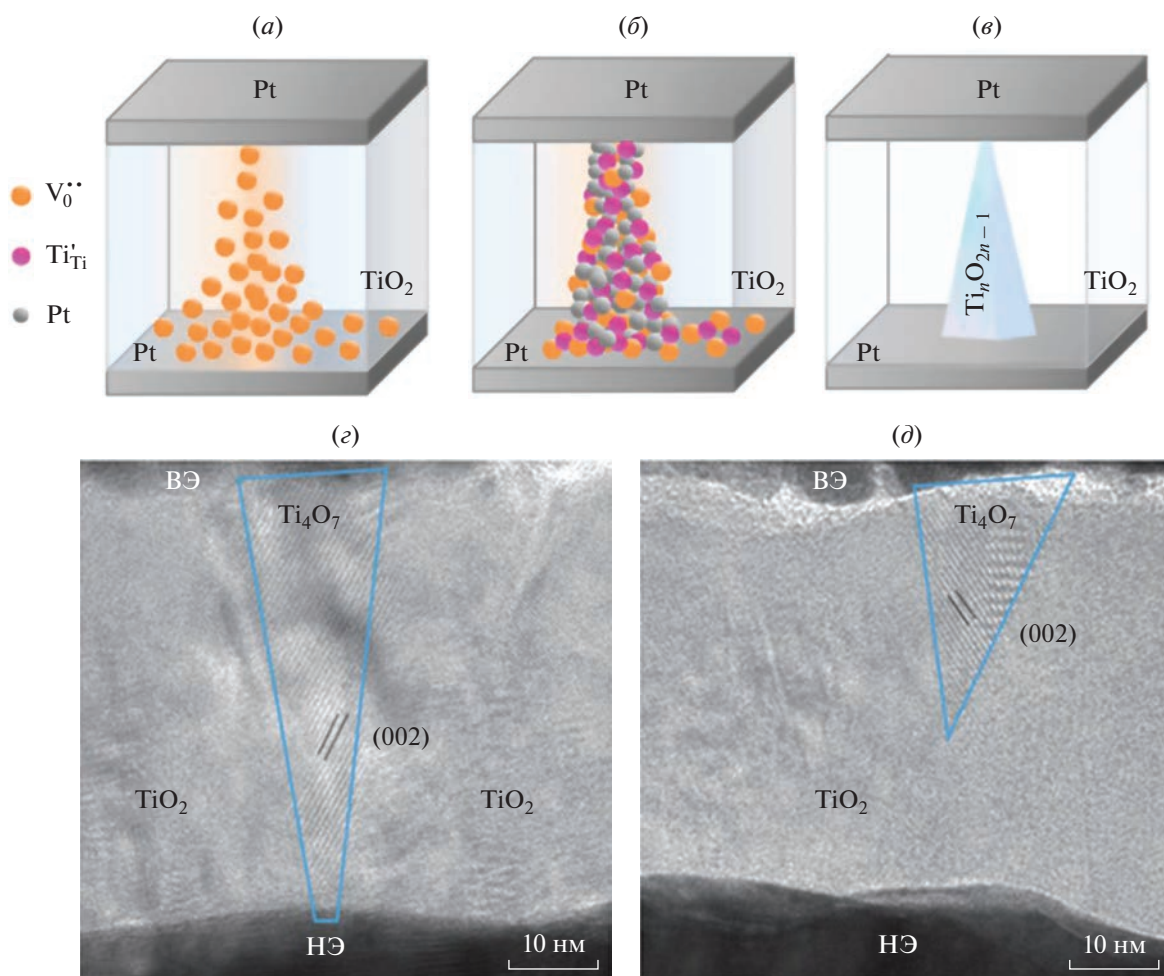


Рис. 13. Образование филаментов в структурах на основе оксида титана. (а–в) Схематичное изображение, (г–д) ПЭМ-изображения [5, 6].

скопии (ПЭМ) высокого разрешения. Слой диоксида титана толщиной 40 нм был сформирован плазмостимулированным атомно-слоевым осаждением. Общий НЭ толщиной 100 нм был осажден с помощью распыления, а ВЭ круглой формы диаметром 300 мкм и толщиной 50 нм были сформированы электронно-лучевым испарением. В приборах наблюдался униполярный тип РП. Исследование структур в НОС при помощи ПЭМ высокого разрешения показало наличие проводящих филаментов конической формы соединяющих два электрода (рис. 13г), а также частично сформированных филаментов. Анализ структуры филаментов показал, что они состоят из фаз Магнели Ti_4O_7 . В структурах в ВОС после выключения наблюдались только разорванные филаменты, которые не исчезли полностью (рис. 13д).

Как правило, для мемристоров на основе оксида титана характерно большое время РП (порядка микросекунд), однако в работе [77] в структурах Pt/TiO₂/TiN удалось добиться значения времени РП порядка единиц наносекунд. Electrodes

из платины (50 нм) и нитрида титана (200 нм) осаждались с помощью магнетронного распыления. Активный слой мемристора толщиной 80 нм формировался с помощью термического окисления НЭ в кислородной атмосфере при 550°C. Для приборов с площадью электрода $20 \times 20 \text{ мкм}^2$ требовалось напряжения электроформовки порядка 5 В. Тип РП (униполярное или биполярное) менялся в зависимости от полярности напряжения во время электроформовки. Для этого прибора были получены характеристики, свидетельствующие о многоуровневом РП. Все полученные состояния сопротивления оставались стабильными в течение 256 ч при температуре 85°C. РП наблюдалось в течение 2×10^6 циклов при 5-ти наносекундных импульсах с амплитудами напряжений -2 и 3 В для включения и выключения соответственно.

Можно заключить, что мемристоров на основе однослойного оксида титана не подходят для ReRAM, но могут найти применение в нейроморфных системах [6].

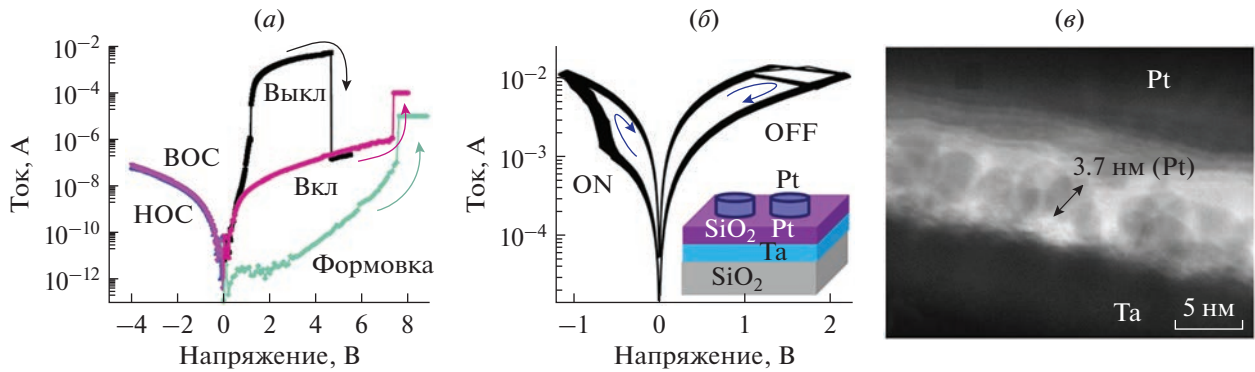


Рис. 14. Структуры на основе SiO_2 . (а) Вольтамперная характеристика структуры $p\text{-Si/SiO}_2/n\text{-Si}$ [24], (б) вольтамперная характеристика и схематичное изображение структуры $\text{Pt/SiO}_2 : \text{Pt/Ta}$. (в) ПЭМ изображение структуры [78].

6.2. Приборы на основе оксида кремния

Для мемристоров на основе оксида кремния характерны низкая себестоимость и совместимость технологическими процессами микроэлектроники. РП в приборах на основе оксида кремния происходит за счет механизмов изменения валентности [24], или электрохимической металлизации ([44], р. 2).

В структуре $\text{Cu/SiO}_2/\text{W}$ РП происходило за счет образования и разрыва медных филаментов ([44], р. 2). Слой оксида кремния толщиной 10 нм и электроды были сформированы методом магнетронного распыления. Были сформированы кросспоинт-структуры с площадью активной области $100 \times 100 \text{ мкм}^2$. Для устройств были получены значения отношений сопротивлений >1000 , низкие рабочие напряжения ($>0.5 \text{ В}$) и низкое энергопотребление. По всей видимости, низкие рабочие напряжения и энергопотребление достигались за счет высокой подвижности ионов меди. Однако время сохранения состояния составляло лишь несколько часов, что исключает возможность использования этих структур для энергонезависимой памяти.

В структурах, в которых РП происходит за счет кремниевых филаментов (например $p\text{-Si/SiO}_2/n\text{-Si}$), возможно получить диодные характеристики без добавления селекторных элементов [24]. Слой SiO_2 толщиной 5 нм был сформирован при окислении НЭ из кремния n -типа в кислородной плазме. ВЭ формировался на другой подложке и затем переносился поверх активного слоя. При помощи фотолитографии и реактивного ионного травления формировалась кросспоинт-структура $5 \times 5 \text{ мкм}^2$. Напряжение электроформовки совпадало с напряжением включения (рис. 14а). Кремниевый филамент в сочетании с различно легированными кремниевыми электродами формирует диодную структуру, подавляющую токи в одном из направлений (рис. 14б). Эта структура обладает большим отношением сопротивлений ($>10^4$) и большим временем сохранения состояния (при температуре

300°C после 10^5 с значительной деградации не наблюдается). Однако высокое сопротивление кремниевых электродов приводит к большим значениям рабочих напряжений ($>7 \text{ В}$). Большое значение времени выключения (порядка 500 мкс) также является существенным недостатком этой структуры.

Использование оксида кремния с наночастицами платины (рис. 14в) позволило получить отличные характеристики РП [78]. Слой оксида кремния с наночастицами платины формировался при помощи одновременного магнетронного распыления мишеней из платины и оксида кремния. Сформированные структуры $\text{Pt/SiO}_2 : \text{Pt/Ta}$ имели площадь от 0.01 до 31 мкм^2 . Рабочие напряжения прибора были порядка 1 В. Деградации характеристик не наблюдалось после 10^7 циклов переключения импульсами длительностью 100 пс и амплитудой порядка 5 В. Состояние сопротивления сохранялось в течение полугода. В наноразмерных структурах удалось добиться значения отношения сопротивлений более 10^3 .

6.3. Приборы на основе оксида тантала

Оксид тантала на сегодняшний день представляется одним из наиболее перспективных материалов для ReRAM. В работе [79] показано, что в мемристорах на основе оксида тантала потенциально возможно получить наибольшее число циклов переключения, по сравнению с другими материалами. В мемристорах на основе оксида тантала может наблюдаться в основном РП за счет миграции катионов или вакансий.

В структурах $\text{Pt/Ta}_2\text{O}_5/\text{Ru}$ РП происходило за счет формирования и разрыва филаментов из рутения [8]. В этих структурах рутениевый НЭ был сформирован распылением при постоянном токе, активный слой был осажден радиочастотным распылением, а платиновый ВЭ — электронно-лучевым испарением. Были сформированы кросспоинт-структуры размерами $5 \times 5 \text{ мкм}$ и $70 \times 100 \text{ нм}^2$

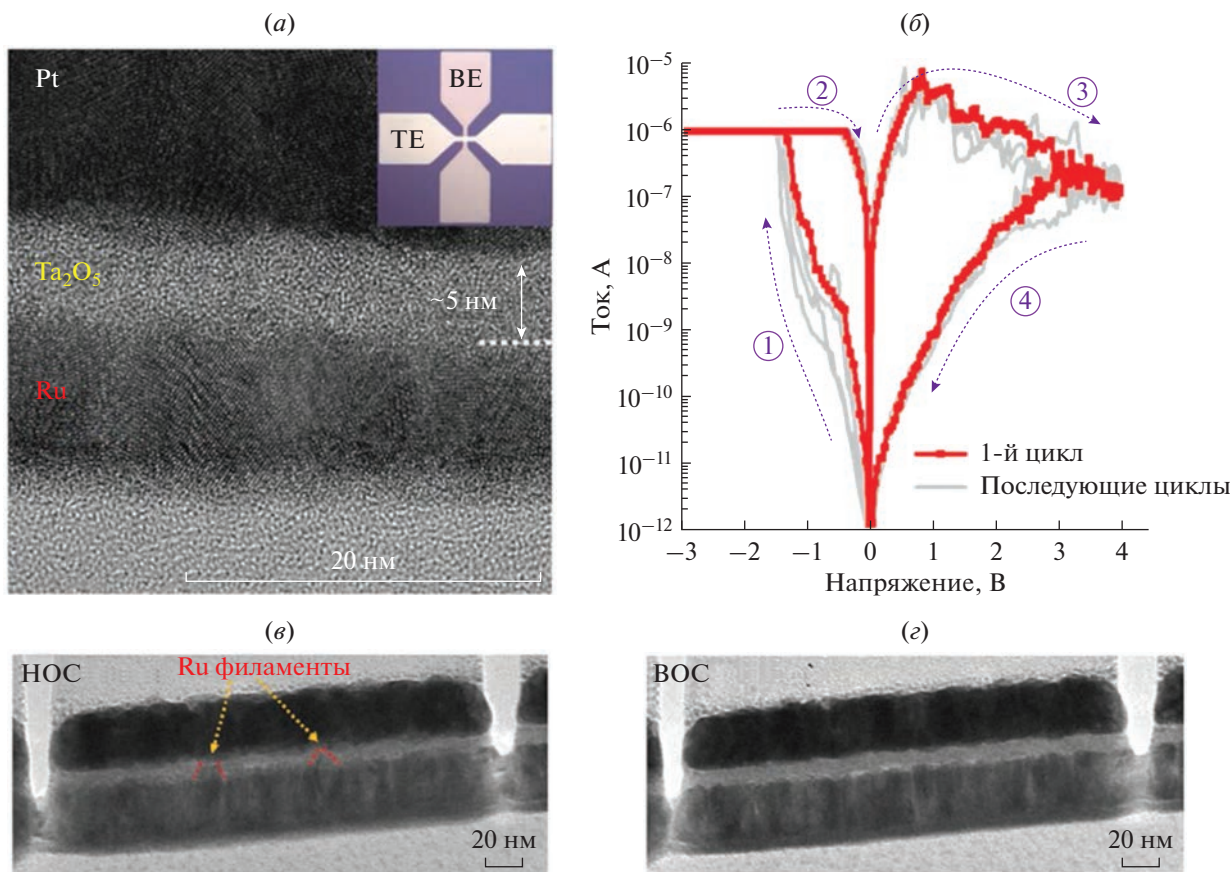


Рис. 15. (а) ПЭМ изображение Pt/Ta₂O₅/Ru структуры, (б) ВАХ структуры, (в) возникновение и (г) исчезновение рутениевых филаментов [8].

с толщиной активного слоя 5 нм (рис. 15а). Включение происходило при значениях напряжения -1.5 В с ограничением тока 1 мкА, а выключение при 4 В и 3 мкА (рис. 15б). При этом первый цикл РП практически идентичен последующим, т.е. структура не требовала электроформовки. Отношение сопротивлений — более 10^6 . Также было достигнуто аналоговое РП. Структуры успешно переключались импульсами длительностью 50 нс и заметного ухудшения характеристик после 10^6 циклов РП не наблюдалось. Прогнозируемое время сохранения состояния составляло более 10 лет при комнатной температуре. ПЭМ изображения структур во включенном и выключенном состоянии подтверждают, что РП происходило за счет формирования и изменения рутениевых филаментов. При этом анализ характера проводимости прибора при различных температурах показывает, что во время процесса включения формировался не сплошной филамент, а филамент, состоящий из нескольких островков, между которыми может происходить туннелирование носителей заряда. При изменении ограничения по току или напряжения выключения может происхо-

дить увеличение или уменьшение этих островков, приводящее к изменению сопротивления. Формирование классического непрерывного филамента может происходить при ограничении тока свыше 1 мА. Нужно также отметить, что с течением времени металлические филаменты в оксидном активном слое могут окисляться. Но в отличие от серебра или меди, которые часто используются в качестве активных электродов, рутений и после окисления обладает высокой проводимостью. Поэтому время сохранения состояния у этих структур значительно превышает аналогичные структуры с электродами из серебра или меди.

В структурах Pt/TaO_x/Pt с общим НЭ наблюдалось два типа РП — требующий и не требующий электроформовки [10]. Платиновые электроды осаждались при помощи электронно-лучевого испарения. Активный слой формировался импульсным лазерным осаждением при комнатной температуре. Размер ВЭ — 90×90 мкм². При этом на одной и той же подложке в зависимости от расположения часть структур требовала электроформовки, а другая часть — нет. Такой эффект, вероятно, связан взаимным расположением подлож-

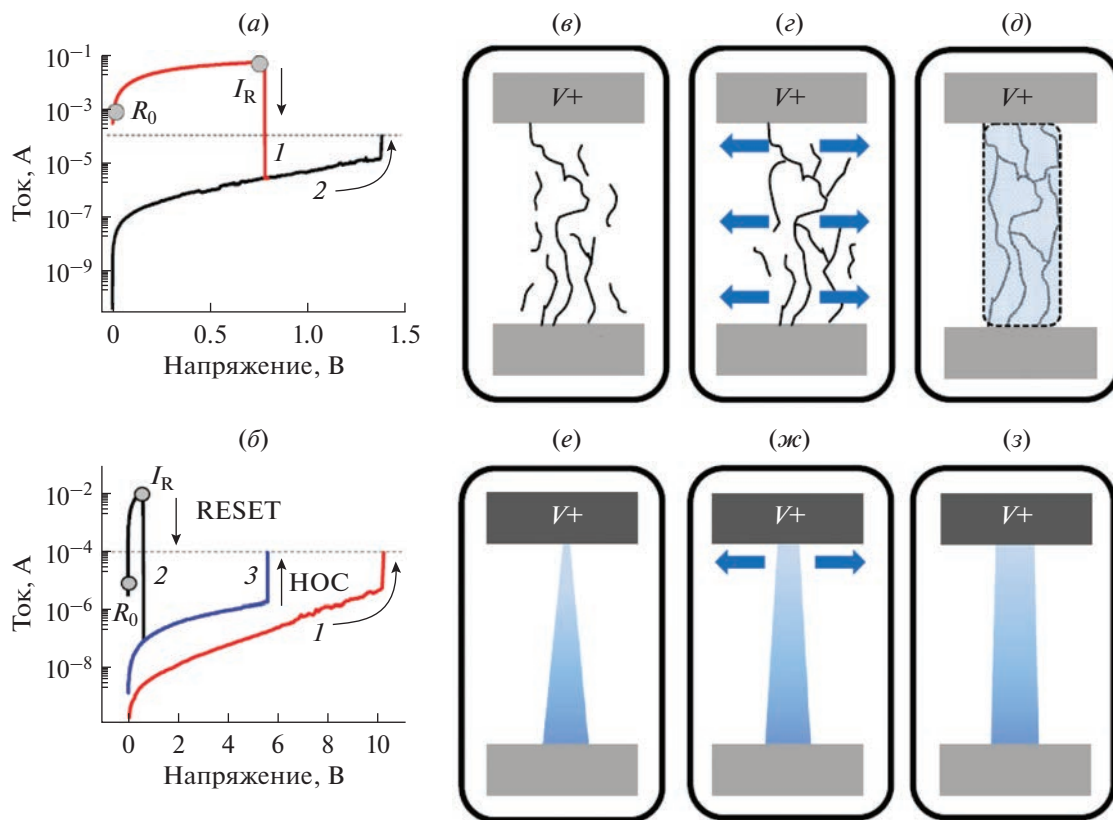


Рис. 16. Пример ВАХ ячеек (а) не требующих электроформовки, (б) требующих электроформовки; эволюция проводящих филаментов в ячейках (в–д) не требующих электроформовки, (е–з) требующих электроформовки [10].

ки и мишени при осаждении оксида и связанной с этим различной структурой активного слоя. Ячейки, не требующие электроформовки, изначально находились в НОС. Первое выключение происходило при положительном значении напряжения, около 0.8 В. В дальнейшем РП происходило в униполярном режиме со значением напряжения включения от 1 до 2 В (рис. 16а). Для второго типа ячеек была необходима электроформовка при напряжении около 10 В. Дальнейшее переключение происходило также в униполярном режиме со значением напряжения выключения ~ 0.8 В и напряжения включения от 2 до 7 В (рис. 16б). Такие различия в значениях характеристик РП связаны с разной структурой активного слоя. В не требующих электроформовки ячейках изначально присутствовали случайно расположенные филаменты из проводящих оксидов (рис. 16в). При подаче напряжения эти филаменты начинали объединяться (рис. 16г), в итоге формируя один непрерывный филамент, соединяющий электроды (рис. 16д). В ячейках, требующих электроформовки, активный слой изначально непроводящий, и при электроформовке появлялся филамент конической формы, который соединял электроды по кратчайшему пути (рис. 16е). При дальнейшем росте филамента он утолщался и приобретал цилиндрическую форму (рис. 16ж, з).

В структурах Pt/Ta₂O_{5-x}/TaO_{2-x}/Pt РП происходило за счет миграции ионов кислорода [26]. Слой TaO₂ 30–40 нм формировался реактивным распылением танталовой мишени в смеси аргона и кислорода. Для получения тонкого слоя Ta₂O₅ толщиной около 10 нм, полученный слой TaO₂ обрабатывался в кислородной плазме. Латеральный размер изготовленных структур составлял от 30 нм до 50 мкм. В устройствах наблюдалось биполярное РП с напряжениями включения –1 В и выключения +2 В. Значение отношения сопротивлений составляло менее 100. В микроразмерных и наноразмерных структурах наблюдались схожие характеристики, однако в последних сопротивления в обоих состояниях были почти на порядок. Тем не менее рабочие напряжения для всех структур были одинаковы. Время переключения составляло 10 нс при амплитуде импульса 6 В. Количество циклов переключения такими импульсами – 10¹¹ и 10¹² для структур с латеральным размером электрода 0.5 и 50 мкм, соответственно. Прогнозируемое время сохранения состояния – более 10 лет при 85°C. Также было продемонстрировано комплементарное РП в двух зеркально соединенных ячейках Pt/Ta₂O₅/TaO₂/Pt. Таким образом, за исключением не достаточно низких рабочих напряжений, эти структуры об-

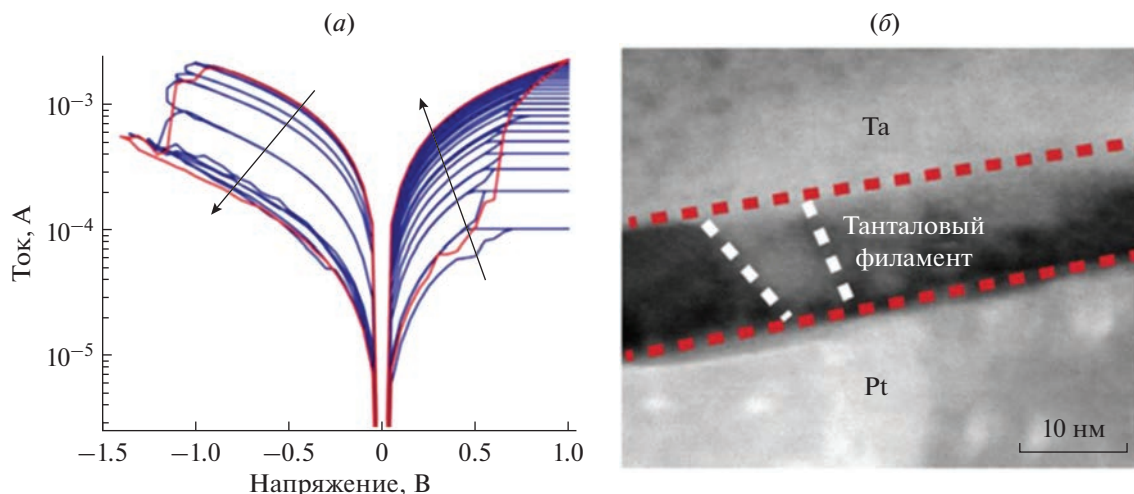


Рис. 17. РП в структуре Ta/HfO₂/Pt, (а) ВАХ структуры, (б) ПЭМ изображение танталового филамента [11].

ладают отличными характеристиками для применения в ReRAM.

Структуры на основе оксида тантала, обычно, обладают большим числом циклов РП. Возможно улучшение значения этого параметра при легировании активного слоя. Например, в кросспойнт структурах Pt/Ta/TaO_x/Pt с латеральным размером активной области 2 мкм легирование цирконием привело к увеличению числа циклов переключения почти на 2 порядка [80]. Слои платины (30 и 25 нм) и тантала (15 нм) были нанесены с помощью распыления. Активный слой TaO_x был осажден с помощью реактивного распыления, после чего в часть образцов был имплантирован цирконий со значением энергии 5 кэВ. Легирование позволило увеличить значение числа циклов переключения с 4.5×10^8 до 3×10^{10} , а также снизить значение напряжения электроформовки с 2.6 до 1.5 В.

В структурах Ta/Ta₂O₅/Ti площадью $2 \times 2 \text{ мкм}^2$ было продемонстрировано субнаносекундное переключение [16]. Активный слой толщиной 7 нм был осажден распылением. Включение производилось импульсом длиной 105 пс и амплитудой ~2.5 В, выключение — при -4.5 В с длиной 120 пс. Измеренное значение времени переключения было ограничено параметрами генератора импульсов. Было подтверждено успешное РП в пяти последовательных циклах. При этом отношение сопротивлений колебалось в диапазоне от 100 до 1000.

В различных структурах на основе оксида тантала были продемонстрированы низкие рабочие напряжений (в пределах 1.5 В), отношение сопротивлений более 10^6 , большое количество циклов РП — более 10^{12} , время сохранения состояния более 10 лет и время РП менее 1 нс, что говорит о

значительном потенциале использования материала в ReRAM.

6.4. Приборы на основе оксида гафния

Оксид гафния, также является одним из наиболее перспективных материалов для активного слоя элемента ReRAM. Основным механизмом РП в приборах на основе оксида гафния является механизм миграции кислородных вакансий [27]. Встречаются также структуры, где РП происходит за счет миграции ионов активного электрода [11]. Например, в работе [11] структурах Ta/HfO₂/Pt филаменты формировались из тантала. Платиновый НЭ толщиной 20 нм и танталовый ВЭ толщиной 50 нм осаждались при помощи электронно-лучевого испарения и распыления, соответственно. 5 нм оксида гафния были сформированы атомно-слоевым осаждением при температуре 250°C. Кросспойнт-структура с активной областью $10 \times 10 \text{ мкм}^2$ формировалась с помощью фотолитографии. После электроформовки при напряжениях порядка 2 В структуры имели биполярное РП со напряжениями включения и выключения 0.65 и -1.10 В соответственно (рис. 17а). Максимальное отношение сопротивлений составляло около 10. В структурах было достигнуто многоуровневое РП. Исследование включенных структур при помощи ПЭМ показывает наличие танталовых филаментов (рис. 17б). Время переключения составляло 5 нс для импульсов амплитудой 2.2 и -4 В при включении и выключении, соответственно. Количество циклов переключения составляло более 10^{11} при переключении импульсами длиной 100 нс. Прогнозируемое время сохранения состояния составило более 10^4 лет при 85°C.

РП за счет образования филамента из кислородных вакансий является наиболее распростра-

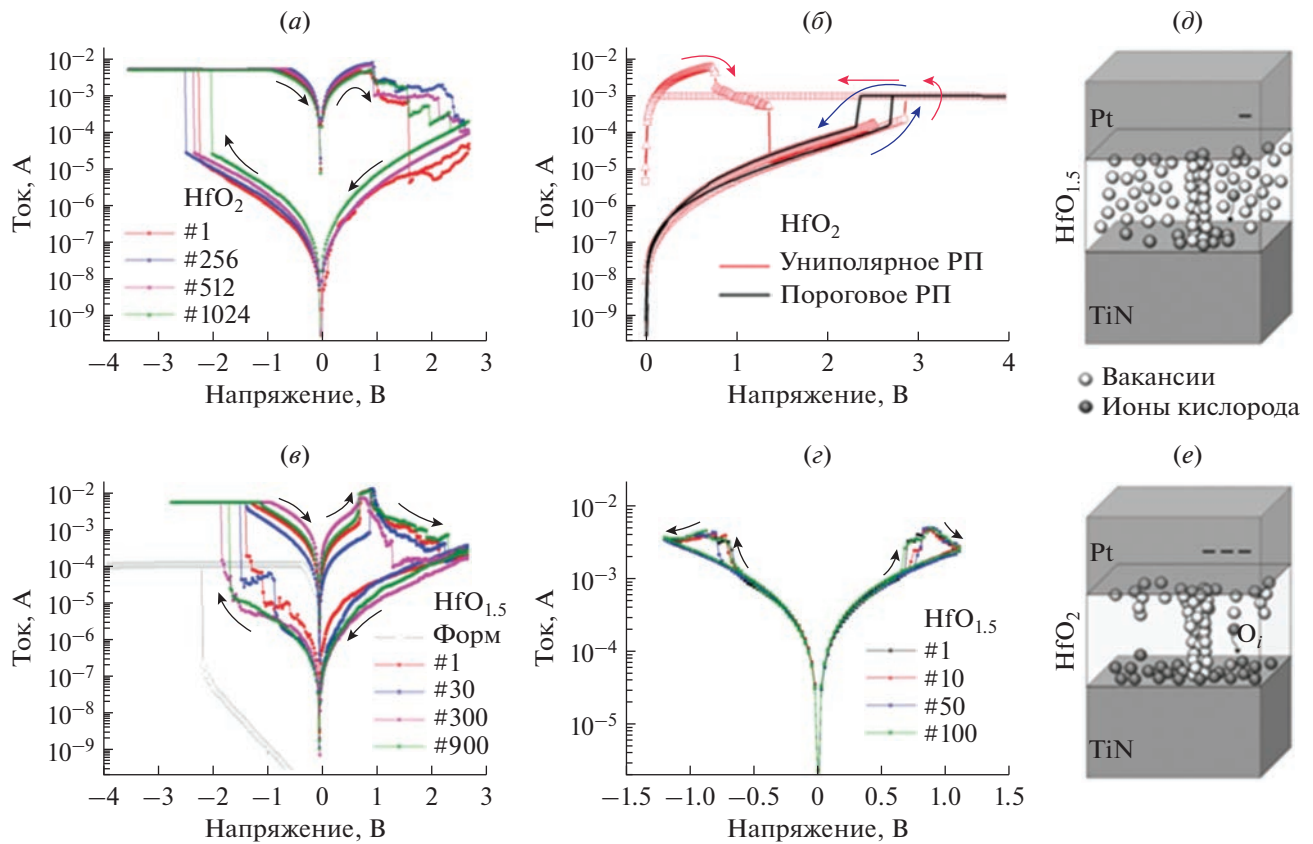


Рис. 18. (а) Биполярное, (б) униполярное и пороговое РП в Pt/HfO₂/TiN, (в) биполярное и (г) комплементарное РП в Pt/HfO_{1.5}/TiN, (д) распределение вакансий в двух структурах [27].

ненным механизмом РП в мемристорах на основе оксида гафния. Путем изменения концентрации кислородных вакансий в структурах Pt/HfO_x/TiN удалось добиться различных типов РП [27]. Слой оксида гафния толщиной 20 нм был осажден с помощью молекулярно-лучевой эпитаксией. Структуры с площадью 60 × 60 мкм² были сформированы с помощью фотолитографии. Исследовались структуры с диоксидом гафния HfO₂ и с обедненным кислородом оксидом HfO_{1.5}. В структурах с HfO₂ было получено биполярное, униполярное и пороговое РП (рис. 18а, б); а в структурах с HfO_{1.5} — биполярное и комплементарное РП (рис. 18в, г). Различия в РП двух структур обусловлены разной концентрацией вакансий в объеме активного слоя (рис. 18д).

Стехиометрия оксида может определяться выбором прекурсоров при АСО. Так в структурах Ni/HfO₂/Si при осаждении оксида гафния в качестве второго прекурсора могли использоваться озон или вода [81]. Использование озона обеспечивало меньшую шероховатость поверхности и большее отношение сопротивлений. С другой стороны, применение воды позволяло добиться меньших напряжений формовки и большего числа циклов

РП. Эти различия могут быть обусловлены наличием существенного числа атомов водорода в слое оксида в последнем случае.

Перспективных характеристик удалось достичь в структурах TiN/Hf/HfO₂/TiN [4]. Электроды из нитрида титана, а также прослойка гафния толщиной от 2 до 10 нм были осаждены с помощью магнетронного распыления. Активный слой был сформирован атомно-слоевым осаждением. Исследовались кросспoint структуры с площадью активной области от 10 × 10 нм² до 1 × 1 мкм². РП происходило в биполярном режиме с положительным напряжением на ВЭ при электроформовке и включении. Для структур 10 × 10 нм² среднее значение напряжения электроформовки составляло 5.3 и 2.3 В для структур с толщиной активного слоя 10 и 5 нм, соответственно. При толщине оксида менее 2.5 нм электроформовка не требовалась. Значения рабочих напряжений для различных структур находились в диапазоне от 0.3 до 0.6 В. Отношения сопротивлений составляло от 10 до 60. Было продемонстрировано успешное РП пяти-наносекундными импульсами и амплитудой менее 3 В. Анализ зависимости амплитуды импульса от времени переключения показал, что

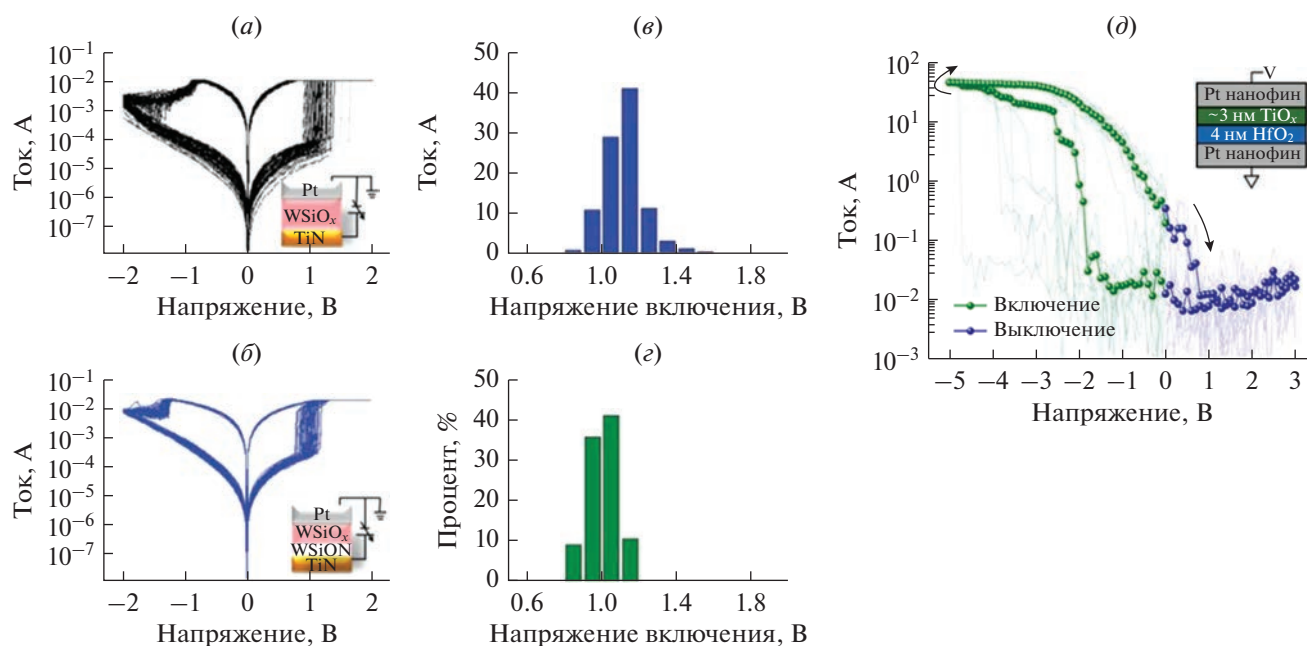


Рис. 19. РП в многослойных структурах: BAX (а) однослойной, (б) двухслойной структуры; распределение напряжений включения (в) однослойной, (г) двухслойной структуры [85]. (д) BAX структур Pt/TiO_x/HfO₂/Pt размером $2 \times 2 \text{ нм}^2$ [15].

при наносекундном переключении напряжение не будет превышать 3 В. Количество циклов переключения составило 5×10^7 , время сохранения состояния — более 10 лет при 100°C . Для структур $10 \times 10 \text{ нм}^2$ было достигнуто рекордно низкое значение энергии переключения — 0.1 пДж.

Структуры TiN/Ti/HfO_x/TiN также представляют большой интерес. Electroды в таких структурах можно осадить распылением, а активный слой — с помощью атомно-слоевого осаждения [82]. В различных работах были достигнуты следующие результаты. Субнаносекундное переключение импульсами длиной 300 пс с амплитудой 1.4 В и числом циклов РП более 10^{10} [17]. В структурах $50 \times 50 \text{ нм}^2$ были получены значения рабочих напряжений менее 1 В и достигнуто более 10^{11} циклов РП [83]. Также было получено время сохранения состояния более 10 лет, со значением отношения сопротивлений более 1000 [82].

В различных структурах на основе оксида гафния были продемонстрированы низкие значения рабочих напряжения (около 0.5 В), время сохранения состояния более 10 лет и масштабируемость до 10 нм. Также были продемонстрированы субнаносекундное РП с числом циклов переключения более 10^{11} . Поэтому наряду с мемристорами на основе оксида тантала, мемристоры на основе оксида гафния имеют наибольший потенциал использования в ReRAM.

6.5. Многослойные структуры

Добавление дополнительных слоев диэлектрика в мемристорных структурах позволяет улучшить некоторые характеристики РП, а также снизить дисперсию характеристик РП от цикла к циклу и от устройства к устройству. Например, формирование нескольких слоев из материалов с различной энергией активации электромиграции кислорода позволяет увеличить вероятность формирования филамента в определенных местах активного слоя. На сегодняшний день, наиболее популярны двух- и трехслойные структуры, однако в некоторых работах изучались структуры с большим числом слоев [84].

В структурах Pt/WSiO_x/TiN добавление дополнительного слоя WSiON привело к заметному повышению стабильности РП [85]. Все слои в структурах Pt/WSiO_x(25 нм)/TiN и Pt/WSiO_x(20 нм)/WSiON(5 нм)/TiN были осаждены распылением. Обе структуры работали в биполярном режиме с близкими рабочими напряжениями. Двухслойные структуры демонстрировали меньший разброс параметров РП (токов и напряжений) от цикла к циклу (рис. 19а, б). Гистограмма напряжений включения для двухслойной структуры также демонстрирует меньшую дисперсию (рис. 19в, г). Однослойная структура выдержала $\sim 10^6$ циклов РП, в то время как в двухслойной структуре деградация характеристик РП

не наблюдалось даже после 10^8 циклов. Время сохранения состояния — не менее 10^5 с.

Добавление слоя оксида алюминия также может способствовать улучшению однородности характеристик. На примере структуры $\text{Al}/\text{HfO}_x(22 \text{ нм})/\text{ITO}$ было продемонстрировано, что добавление слоя оксида алюминия толщиной от 7 до 12 нм на границе с НЭ позволяет значительно снизить дисперсию значений сопротивлений и рабочих напряжений от ячейки к ячейке и от цикла к циклу, а также повысить значение отношения сопротивлений с $\sim 10^2$ до $\sim 10^4$ [86]. Схожих эффектов удалось добиться и при добавлении ультратонких слоев оксида алюминия (0.5 нм) в структурах $\text{ITO}/\text{HfO}_2(3 \text{ нм})/\text{TiN}$ [87]. Активные слои были осаждены плазмостимулированным АСО. Исследовались структуры без дополнительных слоев, со слоями оксида алюминия на границе с ВЭ или НЭ и на обеих границах с электродами. Наилучшая воспроизводимость характеристик была получена в структурах с оксидом алюминия на обеих границах с электродами, однако структуры со слоем оксида алюминия у одного из электродов также демонстрировали улучшение характеристик по сравнению со структурой без дополнительных слоев. Также в структуре $\text{ITO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ были получены значения рабочих напряжений около 0.5 В, отношение сопротивлений более 10^3 и число циклов переключения более 10^6 .

В структурах $\text{Pt}/\text{TiO}_x/\text{HfO}_2/\text{Pt}$ удалось добиться рекордно низких размеров площади активной области — $2 \times 2 \text{ нм}^2$ [15]. В качестве электродов использовались платиновые нанофины шириной 2 нм и высотой ~ 1 мкм. Такая форма позволяла увеличить площадь сечения линий кроссбара и снизить сопротивление электрода. Платина осаждалась электронно-лучевым испарением. Активный слой состоял из 3 нм оксида титана и 4 нм оксида гафния. Исследовались массивы структур 3×3 ячейек. Структуры переключались в биполярном режиме (рис. 19д) в диапазоне напряжений — 1.5 и +1.5 В. Отношение сопротивлений составило более 450. Структуры обладали выпрямляющими свойствами. При этом ток при включении не превышал 50 нА, что позволяет сделать предположение о низком энергопотреблении.

В структурах $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{оксид}/\text{Pt}$ сравнивались в качестве материала активного слоя оксиды гафния, тантала и двухслойная структура $\text{HfO}_x/\text{TaO}_x$ [9] (далее структуры М1, М2 и М3 соответственно). Слои платины толщиной около 30 нм были осаждены распылением, а 50 нм титана — электронно-лучевым испарением. Слои оксида были сформированы радиочастотным распылением. Толщина оксида составляла ~ 35 и 40 нм для структур М1 и М2. Для структуры М3 толщина оксидов

гафния и тантала составила 34 и 13 нм соответственно. Структуры $100 \times 100 \text{ мкм}^2$ были сформированы с помощью фотолитографии. В структурах М1 и М2 наблюдалось биполярное и униполярное РП, в М3 — только униполярное. В двухслойной структуре выключение происходило в два этапа: сначала происходил разрыв филамента в слое оксида гафния при напряжениях ± 1 В, а затем в слое оксида тантала при напряжениях ± 2.5 В. Двухслойные структуры демонстрировали большее отношение сопротивлений (650 против 65 и 100 у М1 и М2, соответственно). Структуры М3 также показали более высокую воспроизводимость характеристик от цикла к циклу и от устройства к устройству. В ходе измерения числа циклов переключения и времени сохранения состояния двухслойные структуры продемонстрировали наилучшие значения этих параметров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе рассмотрены оксидные мемристоры для ReRAM. Приведены возможные варианты практической реализации ReRAM, а также проблема ошибочного считывания при утечке электрического тока через соседние элементы массива. Кратко описаны основные типы и механизмы резистивного переключения в мемристорах. Описаны основные характеристики РП, необходимые для ReRAM, такие как рабочие напряжения, отношения сопротивлений в различных состояниях, число циклов переключения, время сохранения состояния, время переключения, энергопотребление и т.д.; а также методы их измерения. Наконец, были рассмотрены структуры на основе некоторых оксидов.

Несмотря на множество исследований, посвященных созданию энергонезависимой памяти на основе мемристоров, массовое производство такой памяти большого объема до сих пор невозможно. Основные причины: отсутствие структуры, которая удовлетворяла бы всем требованиям по характеристикам РП, большая неоднородность характеристик от цикла к циклу и от структуры к структуре, а также проблема утечек через соседние элементы. У мемристоров в ReRAM значения рабочих напряжений должны быть менее 1 В, энергопотребление за цикл — менее 10 пДж, время переключения — менее 10 нс, число циклов переключения — более 10^9 , время сохранения состояния — более 10 лет, латеральный размер ячейки — менее 25 нм. Проблема утечек через соседние элементы может быть решена различными методами, однако эти методы усложняют производство памяти (добавление диодов, транзисторов, секторов), сокращают число потенциальных структур (использование мемристоров с самовыпрямлением) или же усложняют работу памяти (использование комплементарного переключения). Неоднород-

ность характеристик также является серьезной проблемой, которую пока решить не удалось.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pan F., Gao S., Chen C.* Recent progress in resistive random access memories: Materials, switching mechanisms, and performance // *Mater. Sci. Eng. R Rep.* 2014. V. 83. P. 1–59.
2. *Chua L.* Memristor – the missing circuit element // *IEEE Trans. Circuit Theory.* 1971. V. 18. № 5. P. 507–519.
3. *Resistive Switching: From Fundamentals of Nanoionic Redox Processes to Memristive Device Applications* / ed. Ielmini D., Waser R. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016.
4. *Govoreanu B., Kar G.S., Chen Y.-Y.* $10 \times 10 \text{ nm}^2$ Hf/HfO_x crossbar resistive RAM with excellent performance, reliability and low-energy operation // 2011 International Electron Devices Meeting. Washington, DC, USA: IEEE, 2011. P. 31.6.1–31.6.4.
5. *Kwon D.-H., Kim K.M., Jang J.H.* Atomic structure of conducting nanofilaments in TiO₂ resistive switching memory // *Nat. Nanotechnol.* 2010. V. 5. № 2. P. 148–153.
6. *Illarionov G.A., Morozova S.M., Chrishtop V.V.* Memristive TiO₂: Synthesis, Technologies, and Applications // *Front. Chem.* 2020. V. 8. P. 724.
7. *Sawa A., Fujii T., Kawasaki M.* Colossal Electro-Resistance Memory Effect at Metal/La₂CuO₄ Interfaces // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2005. V. 44. № 40. P. L1241–L1243.
8. *Yoon J.H., Zhang J., Lin P.* A Low-Current and Analog Memristor with Ru as Mobile Species // *Adv. Mater.* 2020. V. 32. № 9. P. 1904599.
9. *Park M.R., Abbas Y., Abbas H.* Resistive switching characteristics in hafnium oxide, tantalum oxide and bilayer devices // *Microelectron. Eng.* 2016. V. 159. P. 190–197.
10. *Kurnia F., Liu C., Jung C.U.* The evolution of conducting filaments in forming-free resistive switching Pt/TaO_x/Pt structures // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 102. № 15. P. 152902.
11. *Jiang H., Han L., Lin P.* Sub-10 nm Ta Channel Responsible for Superior Performance of a HfO₂ Memristor // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. № 1. P. 28525.
12. *Liu T., Yan T.H., Scheuerlein R.* A 130.7-mm² 2-Layer 32-Gb ReRAM Memory Device in 24-nm Technology // *IEEE J. Solid-State Circuits.* 2014. V. 49. № 1. P. 140–153.
13. *Fackenthal R., Kitagawa M., Otsuka W.* A 16Gb ReRAM with 200 MB/s write and 1 GB/s read in 27 nm technology // 2014 IEEE International Solid-State Circuits Conference Digest of Technical Papers (ISSCC). San Francisco, CA, USA: IEEE, 2014. P. 338–339.
14. *Li H., Wang S., Zhang X., Wang W., Yang R., Sun Z.* Memristive Crossbar Arrays for Storage and Computing Applications // *Adv. Intell. Syst.* 2021. V. 3. № 9. P. 2100017.
15. *Pi S., Li C., Jiang H.* Memristor crossbar arrays with 6-nm half-pitch and 2-nm critical dimension // *Nat. Nanotechnol.* 2019. V. 14. № 1. P. 35–39.
16. *Torrezan A.C., Strachan J.P., Medeiros-Ribeiro G.* Sub-nanosecond switching of a tantalum oxide memristor // *Nanotechnology.* 2011. V. 22. № 48. P. 485203.
17. *Lee H.Y., Chen Y.S., Chen P.S.* Evidence and solution of over-RESET problem for HfOX based resistive memory with sub-ns switching speed and high endurance // 2010 International Electron Devices Meeting. San Francisco, CA, USA: IEEE, 2010. P. 19.7.1–19.7.4.
18. *Zahoor F., Azni Zulkifli T.Z., Khanday F.A.* Resistive Random Access Memory (RRAM): an Overview of Materials, Switching Mechanism, Performance, Multi-level Cell (mlc) Storage, Modeling, and Applications // *Nanoscale Res. Lett.* 2020. V. 15. № 1. P. 90.
19. *Baek I.G., Park C.J., Ju H.* Realization of vertical resistive memory (VRRAM) using cost effective 3D process // 2011 International Electron Devices Meeting. Washington, DC, USA: IEEE, 2011. P. 31.8.1–31.8.4.
20. *Meyer R., Schloss L., Brewer J.* Oxide dual-layer memory element for scalable non-volatile cross-point memory technology // 2008 9th Annual Non-Volatile Memory Technology Symposium (NVMTS). Pacific Grove, CA, USA: IEEE, 2008. P. 1–5.
21. *Zidan M.A., Fahmy H.A.H., Hussain M.M.* Memristor-based memory: The sneak paths problem and solutions // *Microelectron. J.* 2013. V. 44. № 2. P. 176–183.
22. *Maevsky O.V., Pisarev A.D., Busygin A.N., Udovichenko S.Yu.* Complementary memristive diode cells for the memory matrix of a neuromorphic processor // *Int. J. Nanotechnol.* 2018. V. 15. № 4/5. P. 388.
23. *Son M., Lee J., Park J.* Excellent Selector Characteristics of Nanoscale VO₂ for High-Density Bipolar ReRAM Applications // *IEEE Electron Device Lett.* 2011. V. 32. № 11. P. 1579–1581.
24. *Chen A.* Analysis of Partial Bias Schemes for the Writing of Crossbar Memory Arrays // *IEEE Trans. Electron Devices.* 2015. V. 62. № 9. P. 2845–2849.
25. *Li C., Han L., Jiang H.* Three-dimensional crossbar arrays of self-rectifying Si/SiO₂/Si memristors // *Nat. Commun.* 2017. V. 8. № 1. P. 15666.
26. *Lee M.-J., Lee C.B., Lee D.* A fast, high-endurance and scalable non-volatile memory device made from asymmetric Ta₂O_{5-x}/TaO_{2-x} bilayer structures // *Nat. Mater.* 2011. V. 10. № 8. P. 625–630.
27. *Sharath S.U., Vogel S., Molina-Luna L.* Control of Switching Modes and Conductance Quantization in Oxygen Engineered HfO_x based Memristive Devices // *Adv. Funct. Mater.* 2017. V. 27. № 32. P. 1700432.
28. *Nardi F., Balatti S., Larentis S.* Complementary switching in metal oxides: Toward diode-less crossbar RRAMs // 2011 International Electron Devices Meeting. Washington, DC, USA: IEEE, 2011. P. 31.1.1–31.1.4.
29. *Lanza M., Wong H.-S.P., Pop E.* Recommended Methods to Study Resistive Switching Devices // *Adv. Electron. Mater.* 2019. V. 5. № 1. P. 1800143.
30. *Shi Y., Ji Y., Sun H., Hui F., Hu J., Wu Y., Fang J.* Nanoscale characterization of PM2.5 airborne pollutants

- reveals high adhesiveness and aggregation capability of soot particles // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. № 1. P. 11232.
31. Hsu A., Wang H., Kim K.K., Kong J., Palacios T. Impact of Graphene Interface Quality on Contact Resistance and RF Device Performance // *IEEE Electron Device Lett.* 2011. V. 32. № 8. P. 1008–1010.
 32. Sirotkin V.V. Computer Investigation of the Influence of Metal Contact Inhomogeneities on Resistive Switching in a Heterostructure Based on Bismuth Selenide // *Russ. Microelectron.* 2021. V. 50. № 5. P. 326–332.
 33. Lanza M., Bersuker G., Porti M., Miranda E., Nafria M., Aymerich X. Resistive switching in hafnium dioxide layers: Local phenomenon at grain boundaries // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 101. № 19. P. 193502.
 34. Bobylev A.N., Udovichenko S.Yu. Electrical properties of a $\text{TiN}/\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_y/\text{TiN}$ memristor device manufactured by magnetron sputtering // *Russ. Microelectron.* 2016. V. 45. № 6. P. 396–401.
 35. Lei B., Kwan W.L., Shao Y., Yang Y. Statistical characterization of the memory effect in polyfluorene based non-volatile resistive memory devices // *Org. Electron.* 2009. V. 10. № 6. P. 1048–1053.
 36. He C.L., Zhuge F., Zhou X.F., Li M., Zhou G.C., Liu Y.W., Wang J.Z. Nonvolatile resistive switching in graphene oxide thin films // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 95. № 23. P. 232101.
 37. Liu X., Biju K.P., Bourim E.M., Park S., Lee W., Shin J., Hwang H. Low programming voltage resistive switching in reactive metal/polycrystalline $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ devices // *Solid State Commun.* 2010. V. 150. № 45–46. P. 2231–2235.
 38. Yang Y.C., Chen C., Zeng F. Multilevel resistance switching in $\text{Cu}/\text{TaO}_x/\text{Pt}$ structures induced by a coupled mechanism // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 107. № 9. P. 093701.
 39. Wang T.-Y., Meng J.-L., Li Q.-X., Chen L., Zhu H., Sun Q.-Q., Ding S.-J., Zhang D.W. Forming-free flexible memristor with multilevel storage for neuromorphic computing by full PVD technique // *J. Mater. Sci. Technol.* 2021. V. 60. P. 21–26.
 40. Srivastava S., Thomas J.P., Leung K.T. Programmable, electroforming-free $\text{TiO}_x/\text{TaO}_x$ heterojunction-based non-volatile memory devices // *Nanoscale.* 2019. V. 11. № 39. P. 18159–18168.
 41. Sawa A. Resistive switching in transition metal oxides // *Mater. Today.* 2008. V. 11. № 6. P. 28–36.
 42. Fu D., Xie D., Feng T. Unipolar Resistive Switching Properties of Diamondlike Carbon-Based RRAM Devices // *IEEE Electron Device Lett.* 2011. V. 32. № 6. P. 803–805.
 43. Permyakova O.O., Rogozhin A.E. Simulation of Resistive Switching in Memristor Structures Based on Transition Metal Oxides // *Russ. Microelectron.* 2020. V. 49. № 5. P. 303–313.
 44. Nandakumar S.R., Minvielle M., Nagar S. A 250 mV $\text{Cu}/\text{SiO}_2/\text{W}$ Memristor with Half-Integer Quantum Conductance States // *Nano Lett.* 2016. V. 16. № 3. P. 1602–1608.
 45. Hirose Y., Hirose H. Polarity-dependent memory switching and behavior of Ag dendrite in Ag-photodoped amorphous As_2S_3 films // *J. Appl. Phys.* 1976. V. 47. № 6. P. 2767–2772.
 46. Yang Y., Zhang X., Gao M., Zeng F., Zhou W., Xie S., Pan F. Nonvolatile resistive switching in single crystalline ZnO nanowires // *Nanoscale.* 2011. V. 3. № 4. P. 1917.
 47. Valov I., Waser R., Jameson J.R. Electrochemical metalization memories—fundamentals, applications, prospects // *Nanotechnology.* 2011. V. 22. № 25. P. 254003.
 48. Peng S., Zhuge F., Chen X., Zhu X., Hu B., Pan L., Chen B. Mechanism for resistive switching in an oxide-based electrochemical metallization memory // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 100. № 7. P. 072101.
 49. Sakamoto T., Lister K., Banno N., Hasegawa T., Terabe K., Aono M. Electronic transport in Ta_2O_5 resistive switch // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 91. № 9. P. 092110.
 50. Jeong D.S., Thomas R., Katiyar R.S., Scott J.F., Kohlstedt H., Petraru A., Hwang C.S. Emerging memories: resistive switching mechanisms and current status // *Rep. Prog. Phys.* 2012. V. 75. № 7. P. 076502.
 51. Wang S.-Y., Lee D.-Y., Huang T.-Y., Wu J.-W., Tseng T.-Y. Controllable oxygen vacancies to enhance resistive switching performance in a ZrO_2 -based RRAM with embedded Mo layer // *Nanotechnology.* 2010. V. 21. № 49. P. 495201.
 52. Kim K.M., Jeong D.S., Hwang C.S. Nanofilamentary resistive switching in binary oxide system; a review on the present status and outlook // *Nanotechnology.* 2011. V. 22. № 25. P. 254002.
 53. Park G.-S., Li X.-S., Kim D.-C., Jung R.-J., Lee M.-J., Seo S. Observation of electric-field induced Ni filament channels in polycrystalline NiOx film // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 91. № 22. P. 222103.
 54. Dittmann R., Muenstermann R., Krug I., Park D., Menke T. Scaling Potential of Local Redox Processes in Memristive SrTiO_3 Thin-Film Devices // *Proc. IEEE.* 2012. V. 100. № 6. P. 1979–1990.
 55. Yan Z.B., Liu J.-M. Coexistence of high performance resistance and capacitance memory based on multilayered metal-oxide structures // *Sci. Rep.* 2013. V. 3. № 1. P. 2482.
 56. Orlov O.M., Gismatulin A.A., Gritsenko V.A., Mizginov D.S. Charge Transport Mechanism in a Formless Memristor Based on Silicon Nitride // *Russ. Microelectron.* 2020. V. 49. № 5. P. 372–377.
 57. Iskhakzay R.M.Kh., Kruchinin V.N., Aliev V.Sh., Gritsenko V.A., Dementieva E.V., Zamoryanskaya M.V. Charge Transport in Nonstoichiometric SiOx Obtained by Treatment of Thermal SiO_2 in Hydrogen Plasma of Electronic-Cyclotron Resonance // *Russ. Microelectron.* 2022. V. 51. № 1. P. 24–35.
 58. Wang L.-G., Qian X., Cao Y.-Q. Excellent resistive switching properties of atomic layer-deposited $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ trilayer structures for non-volatile memory applications // *Nanoscale Res. Lett.* 2015. V. 10. № 1. P. 135.
 59. Avila A., Bhushan B. Electrical Measurement Techniques in Atomic Force Microscopy // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2010. V. 35. № 1. P. 38–51.
 60. Hui F., Lanza M. Scanning probe microscopy for advanced nanoelectronics // *Nat. Electron.* 2019. V. 2. № 6. P. 221–229.
 61. Hui F., Wen C., Chen S. Emerging Scanning Probe-Based Setups for Advanced Nanoelectronic Research // *Adv. Funct. Mater.* 2020. V. 30. № 18. P. 1902776.

62. Electrical Atomic Force Microscopy for Nanoelectronics / ed. Celano U. Cham: Springer International Publishing, 2019.
63. Hui F., Grustan-Gutierrez E., Long S. Graphene and Related Materials for Resistive Random Access Memories // Adv. Electron. Mater. 2017. V. 3. № 8. P. 1600195.
64. Zuo Y. et al. Effect of the Pressure Exerted by Probe Station Tips in the Electrical Characteristics of Memristors // Adv. Electron. Mater. 2020. V. 6. № 3. P. 1901226.
65. Jiang H., Belkin D., Savel'ev S.E. A novel true random number generator based on a stochastic diffusive memristor // Nat. Commun. 2017. V. 8. № 1. P. 882.
66. Kim H., Mahmoodi M.R., Nili H. 4K-memristor analog-grade passive crossbar circuit // Nat. Commun. 2021. V. 12. № 1. P. 5198.
67. Xia Q., Yang J.J., Wu W., Williams R.S. Self-Aligned Memristor Cross-Point Arrays Fabricated with One Nanoimprint Lithography Step // Nano Lett. 2010. V. 10. № 8. P. 2909–2914.
68. Pi S., Lin P., Xia Q. Cross point arrays of 8 nm × 8 nm memristive devices fabricated with nanoimprint lithography // J. Vac. Sci. Technol. B Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom. 2013. V. 31. № 6. P. 06FA02.
69. Niu J., Zhang M., Li Y. Highly scalable resistive switching memory in metal nanowire crossbar arrays fabricated by electron beam lithography // J. Vac. Sci. Technol. B Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom. 2016. V. 34. № 2. P. 02G105.
70. Meng J., Zhao B., Xu Q., Goodwill J.M., Bain J.A., Skowronski M. Temperature overshoot as the cause of physical changes in resistive switching devices during electro-formation // J. Appl. Phys. 2020. V. 127. № 23. P. 235107.
71. Li Y., Ang K.-W. Hardware Implementation of Neuromorphic Computing Using Large-Scale Memristor Crossbar Arrays // Adv. Intell. Syst. 2021. V. 3. № 1. P. 2000137.
72. Wei Z., Kanzawa Y., Arita K. Highly reliable TaO_x ReRAM and direct evidence of redox reaction mechanism // 2008 IEEE International Electron Devices Meeting. San Francisco, CA, USA: IEEE, 2008. P. 1–4.
73. Choi B.J., Choi S., Kim K.M. Study on the resistive switching time of TiO₂ thin films // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. № 1. P. 012906.
74. Kim S., Choi S., Lu W. Comprehensive Physical Model of Dynamic Resistive Switching in an Oxide Memristor // ACS Nano. 2014. V. 8. № 3. P. 2369–2376.
75. Baeumer C., Valenta R., Schmitz C., Locatelli A., Rogers S.P., Sala A., Raab N. Subfilamentary Networks Cause Cycle-to-Cycle Variability in Memristive Devices // ACS Nano. 2017. V. 11. № 7. P. 6921–6929.
76. Zhu Y.-L., Xue K.-H., Cheng X.-M., Qiao C., Yuan J.-H., Li L.-H., Miao X.-S. Uniform and robust TiN/HfO₂/Pt memristor through interfacial Al-doping engineering // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 550. P. 149274.
77. Yoshida C., Tsunoda K., Noshiro H. High speed resistive switching in Pt/TiO₂/TiN film for nonvolatile memory application // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. № 22. P. 223510.
78. Choi B.J., Torrezan A.C., Norris K.J. Electrical Performance and Scalability of Pt Dispersed SiO₂ Nanometallic Resistance Switch // Nano Lett. 2013. V. 13. № 7. P. 3213–3217.
79. Fadeev A.V., Rudenko K.V. To the Issue of the Memristor's HRS and LRS States Degradation and Data Retention Time // Russ. Microelectron. 2021. V. 50. № 5. P. 311–325.
80. Kempen T., Waser R., Rana V. 50x Endurance Improvement in TaO_x RRAM by Extrinsic Doping // 2021 IEEE International Memory Workshop (IMW). Dresden, Germany: IEEE, 2021. P. 1–4.
81. Ryu H., Kim S. Effects of Oxygen Precursor on Resistive Switching Properties of CMOS Compatible HfO₂-Based RRAM // Metals. 2021. V. 11. № 9. P. 1350.
82. Lee H.Y., Chen P.S., Wu T.Y. Low power and high speed bipolar switching with a thin reactive Ti buffer layer in robust HfO₂ based RRAM // 2008 IEEE International Electron Devices Meeting. San Francisco, CA, USA: IEEE, 2008. P. 1–4.
83. Koveshnikov S., Matthews K., Min K. Real-time study of switching kinetics in integrated 1T/HfO_x 1R RRAM: Intrinsic tunability of set/reset voltage and trade-off with switching time // 2012 International Electron Devices Meeting. San Francisco, CA, USA: IEEE, 2012. P. 20.4.1–20.4.3.
84. Yin B., Wang Y., Xie G., Guo B., Gong J.R. Memristors based on TiO_x/HfO_x or AlO_x/HfO_x Multilayers with Gradually Varied Thickness // Phys. Status Solidi RRL – Rapid Res. Lett. 2021. V. 15, № 6. P. 2000607.
85. Syu Y.-E., Zhang R., Chang T.-C. Endurance Improvement Technology With Nitrogen Implanted in the Interface of WSiO_x Resistance Switching Device // IEEE Electron Device Lett. 2013. V. 34. № 7. P. 864–866.
86. Biswas S., Paul A.D., Das P., Tiwary P., Edwards H.J., Dhanak V.R., Mitrovic I.Z., Mahapatra R. Impact of AlO_y Interfacial Layer on Resistive Switching Performance of Flexible HfO_x/AlO_y ReRAMs // IEEE Trans. Electron Devices. 2021. V. 68. № 8. P. 3787–3793.
87. Persson K.-M., Ram M.S., Wernersson L.-E. Ultra-Scaled AlO_x Diffusion Barriers for Multibit HfO_x RRAM Operation // IEEE J. Electron Devices Soc. 2021. V. 9. P. 564–569.

УДК 537.525

ПАРАМЕТРЫ ПЛАЗМЫ И КИНЕТИКА РЕАКТИВНО-ИОННОГО ТРАВЛЕНИЯ SiO_2 и Si_3N_4 В СМЕСИ $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{Ar}$

© 2023 г. А. М. Ефремов^{1, *}, В. Б. Бетелин², К.-Н. Kwon³¹ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,
Шереметевский просп., 7, Иваново, 153000 Россия²ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН, Нахимовский просп., 36, к. 1, Москва, 117218, Россия³Korea University, Sejong, 339-700 South Korea

*E-mail: amefremov@mail.ru

Поступила в редакцию 21.11.2022 г.

После доработки 15.12.2022 г.

Принята к публикации 20.12.2022 г.

Проведено исследование параметров газовой фазы и кинетики реактивно-ионного травления SiO_2 и Si_3N_4 в условиях индукционного ВЧ (13.56 МГц) разряда при варьировании соотношения HBr/Cl_2 . Схема исследования включала диагностику плазмы зондами Ленгмюра, моделирование плазмы с целью нахождения стационарных концентраций активных частиц, а также измерение скоростей и анализ механизмов травления в приближении эффективной вероятности взаимодействия. Установлено, что замещение HBr на Cl_2 при постоянном содержании аргона: а) сопровождается заметным изменением электрофизических параметров плазмы; б) приводит к слабому росту интенсивности ионной бомбардировки обрабатываемой поверхности; и в) вызывает значительное увеличение суммарной концентрации и плотности потока химически активных частиц. Показано, что скорости травления SiO_2 и Si_3N_4 монотонно возрастают с ростом доли Cl_2 в смеси, при этом основным механизмом травления является ионно-стимулированная химическая реакция. Модельное описание кинетики такой реакции в первом приближении предполагает а) аддитивный вклад атомов брома и хлора; и б) прямо-пропорциональную зависимость их эффективных вероятностей взаимодействия от интенсивности ионной бомбардировки. Предположено существование дополнительного канала гетерогенного взаимодействия с участием молекул HCl .

Ключевые слова: HBr , Cl_2 , параметры плазмы, активные частицы, ионизация, диссоциация, травление, кинетика, механизм

DOI: 10.31857/S0544126923700217, **EDN:** PYKANE

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время кремниевая электроника все еще занимает лидирующие позиции в мировом производстве дискретных микросхем (ИМС). Важную роль в технологии кремниевых ИМС играют функциональные слои SiO_2 и/или Si_3N_4 , которые используются для формирования областей подзатворного диэлектрика в МДП-транзисторах, межэлементной изоляции, пассивирующих и изолирующих покрытий в многослойных структурах, а также неорганических масок в отдельных фотолитографических процессах [1, 2]. Очевидно, что все перечисленные области применения SiO_2 и Si_3N_4 предусматривают структурирование (размерное травление) предварительно нанесенных сплошных покрытий при а) сохранении физико-химических свойств обрабатываемого материала; и б) выполнение жестких требований к геометрии профиля травления. Поэтому разработка новых и оптимизация существующих методов травления

является актуальной задачей, обеспечивающей совершенствование технологии и функциональных характеристик конечных изделий.

Анализ литературных данных [3–5] показывает, что основным инструментом структурирования кремния и его соединений является реактивно-ионное травление (РИТ) в среде фторсодержащих газов. Характерной чертой “фторной химии” является спонтанный характер реакции $\text{Si} + x\text{F} \rightarrow \text{SiF}_x$, обуславливающий высокую скорость и близкий к изотропному профиль травления кремния [4]. В то же время, гетерогенное взаимодействие атомов фтора с SiO_2 и Si_3N_4 протекает по ионно-стимулированному механизму, инициирующей стадией которого выступает деструкция оксидных и нитридных связей ионной бомбардировкой [3, 4]. Значительно менее многочисленны исследования процессов РИТ в хлор- и бромсодержащих газах [2, 4, 6–10] формируют адекватное представление о механизме травления толь-

ко лишь для кремния. Результаты этих работ могут быть обобщены в виде следующих положений:

1) Вероятность спонтанной химической реакции в системах $\text{Si} + \text{Cl}$ и $\text{Si} + \text{Br}$ значительно ниже по сравнению с $\text{Si} + \text{F}$ [7]. Этот эффект обычно относят к большему размеру атомов хлора и брома, что затрудняет проникновение этих частиц в поверхностные слои обрабатываемого материала [7, 8]. В результате, взаимодействие Cl и Br с атомами кремния происходит лишь по ограниченному числу связей, при этом стационарный режим процесса травления обеспечивается ионно-стимулированной десорбцией труднолетучих соединений вида SiCl_x ($x < 4$) и SiBr_x ($x < 4$) [6, 7]. Такая ситуация способствует достижению анизотропного профиля травления, но характеризуется низкими значениями скоростей удаления материала с обрабатываемой поверхности [4].

2) Более высокие скорости травления кремния в плазме Cl_2 по сравнению с плазмой HBr при одинаковых условиях возбуждения разряда объективно отражают различия концентраций и плотностей потоков атомов в данных системах [8, 10, 11]. В то же время, очевидным преимуществом второго газа является лучшая анизотропия травления, достигаемая за счет меньших значений а) отношения плотности потока атомов брома к плотности потока ионов; и б) углового рассеяния ионов с большей массой [2–5].

К сожалению, аналогичные (то есть обеспечивающие сравнение кинетики РИТ в условиях хлорной и бромной химии) данные для SiO_2 и Si_3N_4 разрознены, не согласуются по исследованным диапазонам условий и, как следствие, часто противоречивы. Для исправления сложившейся ситуации в нашей предшествующей работе [12] было проведено сравнительное исследование кинетики реактивно-ионного травления SiO_2 в смесях CF_4/Ar , Cl_2/Ar и HBr/Ar при одинаковых условиях возбуждения разряда. Было найдено, что абсолютные значения скоростей травления при любом фиксированном составе смеси снижаются в последовательности $\text{CF}_4\text{—Cl}_2\text{—HBr}$, при этом варьирование состава вызывает однотипные изменения как скоростей травления, так и плотностей потоков основных активных частиц — положительных ионов и атомов галогенов. Показано также, что более высокие скорости травления SiO_2 в системе Cl_2/Ar по сравнению с HBr/Ar имеют место в условиях более низкой интенсивности ионной бомбардировки обрабатываемой поверхности, но при более высокой плотности потока атомов хлора по сравнению с атомами брома. Данный факт указывает на то, что в условиях высоких (~400 эВ) энергий бомбардирующих ионов скорость травления не лимитируется ионно-стимулированными стадиями деструкции оксидных связей и десорбции продуктов взаимодействия.

Из представленных данных можно заключить, что формально близкие механизмы, но различные скорости травления SiO_2 в плазме Cl_2 и HBr предполагают использование соотношения HBr/Cl_2 в качестве дополнительного управляющего параметра при комбинировании этих газов в одной смеси. Поэтому целью данной работы являлось сравнительное исследование кинетики и анализ механизмов реактивно-ионного травления SiO_2 и Si_3N_4 в смеси $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{Ar}$ при варьировании соотношения HBr/Cl_2 . Основное внимание было направлено на выявление взаимосвязей между характеристиками газовой фазы и гетерогенными процессами, определяющими кинетику травления. Еще одной принципиальной особенностью по сравнению с работой [12] являлось использование более низких энергий ионной бомбардировки. Последнее является весьма критичным для минимизации радиационных повреждений поверхности и деградации диэлектрических свойств обрабатываемой поверхности.

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Оборудование и техника эксперимента

Эксперименты проводились в плазмохимическом реакторе планарного типа с цилиндрической ($r = 13$ см, $l = 16$ см) рабочей камерой из анодированного алюминия [10–12]. В верхней части камеры располагался плоский спиралевидный индуктор, подключенный к ВЧ (13.56 МГц) генератору, обеспечивающему возбуждение плазмы. Второй аналогичный ВЧ генератор использовался для создания отрицательного смещения на нижнем электроде, который выполнял функцию подложкодержателя. В качестве постоянных внешних параметров плазмы выступали вкладываемая мощность $W = 800$ Вт, мощность смещения $W_{dc} = 200$ Вт и общий расход плазмообразующего газа $q = 80$ станд. см³/мин. Варьируемым параметром являлся начальный состав плазмообразующей смеси, задаваемый соотношением индивидуальных расходов ее компонентов. В частности, неизменное значение $q_{\text{Ar}} = 40$ станд. см³/мин обуславливало постоянную долю аргона $y_{\text{Ar}} = q_{\text{Ar}}/q$ на уровне 50%, при этом варьирование q_{Cl_2} в диапазоне 0–40 станд. см³/мин ($y_{\text{Cl}_2} = 0\text{—}50\%$) отвечало пропорциональному снижению y_{HBr} , вплоть до полного замещения HBr на Cl_2 .

Данные по электрофизическим параметрам плазмы получали с помощью двойного зонда Ленгмюра DLP2000 (Plasmat Inc., Korea). Обработка зондовых вольт-амперных характеристик (ВАХ) проводилась с использованием известных положений теории двойного зонда для газовых разрядов низкого давления [4, 13]. Результатом являлись данные по температуре электронов (T_e) и плотности ионного тока (J_+). Величина напряжения

смещения $-U_{dc}$ измерялась высоковольтным зондом AMN-CTR (Youngsin Eng, Korea). Отметим, что условие $W_{dc} = \text{const}$ не обеспечивало постоянства параметра $-U_{dc}$ из-за изменения концентрации и плотности потока ионов при изменении состава плазмообразующего газа. Эксперименты показали также, что варьирование W_{dc} в диапазоне 0–200 Вт не оказывает принципиального влияния на форму зондовых ВАХ и, следовательно, на параметры газовой фазы разряда. Таким образом, исследованный диапазон условий в совокупности с конфигурацией экспериментального оборудования действительно обеспечивают независимую регулировку плотности потока и энергии бомбардирующих ионов.

В качестве объектов травления использовались фрагменты пластин Si(100) покрытые слоем низкотемпературного SiO_2 (~500 нм) или Si_3N_4 (~400 нм) [14]. Образцы имели средний размер 2×2 см и располагались в центральной части нижнего электрода, температура которого поддерживалась на постоянном уровне с помощью системы водяного охлаждения. Скорость травления определяли как $R = \Delta h / \tau$, где τ – время травления и Δh – толщина удаленного слоя, определяемая по высоте ступеньки на границе маскированной и немаскированной областей обрабатываемой поверхности. Величину Δh измеряли профилометром Alpha-step D-500 (KLA-Tencor, USA). В качестве маскирующего покрытия использовался позитивный фоторезист AZ1512 толщиной ~1.5 мкм, нанесенный методом центрифугирования. По результатам предварительных экспериментов было найдено, что увеличение площади обрабатываемой поверхности (числа одновременно загружаемых образцов) не сопровождается снижением скоростей травления обоих материалов и не приводит к возмущениям зондовых ВАХ. Это свидетельствует о том, что в исследуемом диапазоне условий процессы травления SiO_2 и Si_3N_4 протекает в кинетическом режиме при пренебрежимо малом влиянии продуктов травления на параметры газовой фазы.

2.2. Моделирование плазмы

Для получения данных по стационарным концентрациям активных частиц плазмы применялась 0-мерная кинетическая модель с использованием экспериментальных данных по T_e и J_+ в качестве входных параметров [9–12]. Кинетическая схема (набор процессов и соответствующих констант скоростей) была заимствована из наших работ [11, 15]. Алгоритм моделирования базировался на типовых допущениях, применяемых для описания кинетики плазмохимических процессов в газовых разрядах при давлениях $p < 20$ мтор [4, 10–12, 14, 15]. В частности, полагалось, что:

1) Энергетическое распределение электронов в условиях высоких степеней ионизации

плазмообразующего газа ($n_+/N > 10^{-4}$, где n_+ – суммарная концентрация положительных ионов, а $N = p/k_B T_{\text{gas}}$ – плотность частиц при температуре газа T_{gas}) формируется при значительном вкладе равновесных электрон-электронных соударений. Это обуславливает применимость функции Максвелла при расчетах констант скоростей процессов под действием электронного удара.

2) Рекомбинация атомов на стенках разрядной камеры протекает по первому кинетическому порядку (механизм Или-Ридила) с постоянной вероятностью γ [16, 17]. Константы скоростей (частоты) рекомбинации могут быть определены как $k \approx \gamma v_T (r + l) / 2rl$, где $v_T = (8k_B T_{\text{gas}} / \pi m)^{1/2}$. Величина T_{gas} в условиях $p, W = \text{const}$ может полагаться независимой от состава плазмообразующей смеси [15].

3) Суммарная концентрация положительных ионов связана с экспериментально измеренной плотностью ионного тока соотношением вида:

$$n_+ \approx \frac{J_+}{0.61 e \sqrt{e T_e / m_+}}, \quad (1)$$

где m_+ – эффективная масса ионов, определяемая составом ионной компоненты плазмы [9, 11]. В первом приближении можно полагать, что $y_+ \sim k_{iz} y_x / \sqrt{1/m_x}$ [9], где y_+ – относительная концентрация (доля) данного положительного иона внутри n_+ , а k_{iz} и y_x – константа скорости ионизации и мольная доля соответствующей нейтральной частицы с массой m_x .

4) Концентрация электронов n_e при известной величине n_+ может быть найдена из кинетического уравнения для отрицательных ионов, устанавливающего равенство суммарных скоростей диссоциативного прилипания и ион-ионной рекомбинации в объеме плазмы. Простейшим решением этого уравнения является

$$n_e = \frac{k_{1,2} n_+^2}{v_{da} + k_{1,2} n_+}, \quad (2)$$

где $k_{1,2}$ – среднее значение константы скорости гибели ионов по R1: $\text{Br}^- + \text{X}^+ \rightarrow \text{Br} + \text{X}$ и R2: $\text{Cl}^- + \text{X}^+ \rightarrow \text{Cl} + \text{X}$, где X^+ – любой положительный ион, а $v_{da} \approx k_3 n_{\text{HBr}} + k_4 n_{\text{Br}_2} + k_5 n_{\text{Cl}_2} + k_6 n_{\text{HCl}}$ – эффективная частота гибели электронов и образования отрицательных ионов в реакциях R3: $\text{HBr} + e \rightarrow \text{H} + \text{Br}^-$, R4: $\text{Br}_2 + e \rightarrow \text{Br} + \text{Br}^-$, R5: $\text{Cl}_2 + e \rightarrow \text{Cl} + \text{Cl}^-$ и R6: $\text{HCl} + e \rightarrow \text{H} + \text{Cl}^-$. Константы скоростей всех процессов, входящих в уравнение (2), хорошо известны по литературным данным [9, 11, 15]. Соответственно, самосогласованное моделирование плазмы в смесях Cl_2/Ar [18] и HBr/Ar [19] показало удовлетворительное согласие расчетных и измеренных концентраций заряженных частиц.

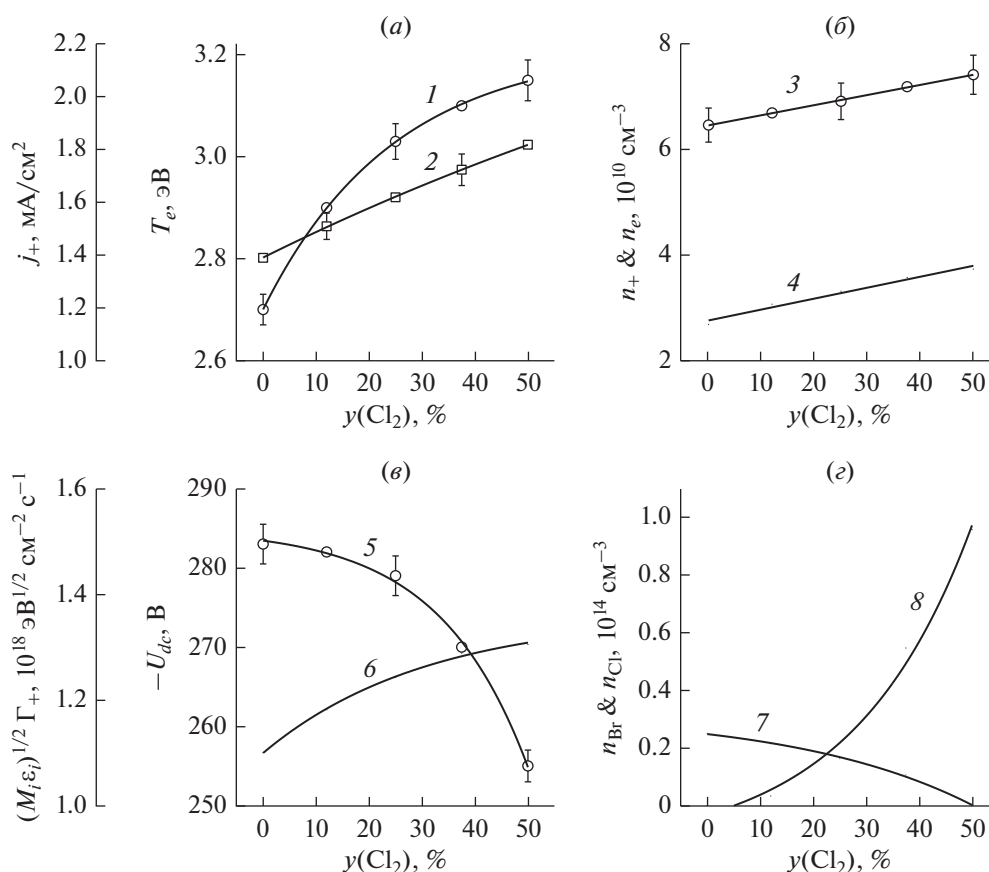


Рис. 1. Характеристики газовой фазы в плазме $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{Ag}$ при $p = 10$ мтор, $W = 700$ Вт и $W_{dc} = 200$ Вт: (1) температура электронов (T_e); (2) плотность ионного тока (j_+); (3) суммарная концентрация положительных ионов (n_+); (4) концентрация электронов (n_e); (5) отрицательное смещение на нижнем электроде ($-U_{dc}$); (6) параметр $\sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+$, отслеживающий интенсивность ионной бомбардировки; (7) концентрация атомов брома (n_{Br}); и (8) концентрация атомов хлора (n_{Cl}). Линии с символами — эксперимент, линии без символов — расчет.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кинетика и механизмы плазмохимических процессов, определяющих стационарные электрофизические параметры плазмы в бинарной смеси HBr/Cl_2 при варьировании соотношения ее компонентов были подробно рассмотрены нами в работе [15]. Так как результаты аналогичных исследований для трехкомпонентной смеси $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{Ag}$ при $y_{\text{Ag}} = \text{const}$ (рис. 1а–г) не имеют принципиальных отличий, ниже мы ограничимся лишь кратким обсуждением основных моментов применительно к актуальному набору входных параметров. В частности, увеличение температуры (средней энергии) электронов (рис. 1а) при замещении HBr на Cl_2 однозначно обусловлено снижением потерь энергии в неупругих столкновениях электронов с частицами газа. Причиной последнего эффекта являются высокие степени диссоциации молекул Cl_2 , обеспечивающие доминирование атомарных частиц в смесях с высоким содержанием хлора (рис. 2). Аналогичное поведение суммарной

концентрации положительных ионов (рис. 1б) является следствием роста скорости ионизации по причинам а) более высоких значений константы скорости $R7: \text{Cl}_2 + e \rightarrow \text{Cl}_2^+ + 2e$ ($k_7 \sim 1.3 \times 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{c}$ при $T_e = 3 \text{ эВ}$) по сравнению с $R8: \text{HBr} + e \rightarrow \text{HBr}^+ + 2e$ ($k_8 \sim 6.7 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{c}$ при $T_e = 3 \text{ эВ}$) и $R9: \text{Br} + e \rightarrow \text{Br}^+ + 2e$ ($k_9 \sim 6.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{c}$ при $T_e = 3 \text{ эВ}$); и б) увеличения констант скоростей ионизации всех нейтральных частиц из-за роста T_e . Очевидно, что такое изменение величины n_+ влечет за собой рост плотности ионного тока J_+ (рис. 1а) и потока ионов на обрабатываемую поверхность $\Gamma_+ \approx J_+/e$ ($8.7 \times 10^{15} - 1.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ при $y_{\text{Cl}_2} = 0 - 50\%$). Последний эффект с избытком компенсирует противоположную тенденцию напряжения смещения $-U_{dc}$ (рис. 1в) и энергии бомбардирующих ионов ($\epsilon_i = 300 - 274 \text{ эВ}$ при $y_{\text{Cl}_2} = 0 - 50\%$), поэтому имеет место монотонное увеличение интенсивности ионной бомбардировки с ростом доли Cl_2 в исходной смеси. Данный вывод наглядно

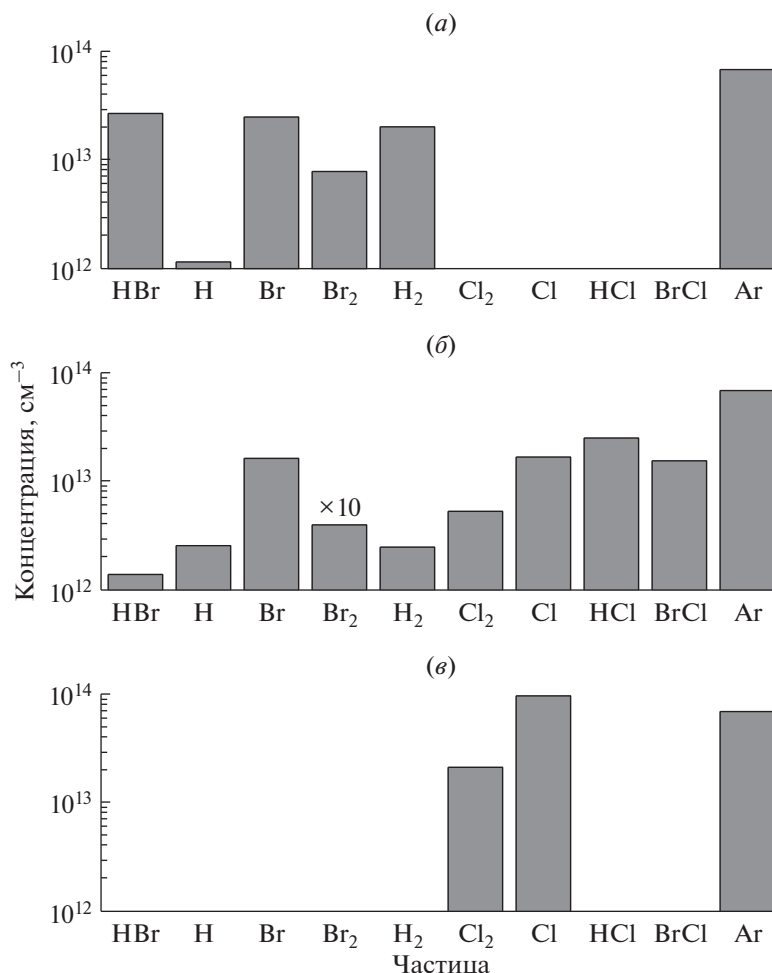


Рис. 2. Состав плазмы в плазме HBr/Cl₂/Ar при (а) $y_{\text{Cl}_2} = 0$ (смесь 50% HBr + 50% Ar); (б) $y_{\text{Cl}_2} = y_{\text{HBr}}$ (смесь 25% HBr + 25% Cl₂ + 50% Ar); и (в) $y_{\text{HBr}} = 0$ (смесь 50% Cl₂ + 50% Ar).

иллюстрируется характером изменения отслеживаемого параметра $\sqrt{M_i \varepsilon_i \Gamma_+}$ [9, 11] (рис. 1в). Концентрация электронов (рис. 1б) также следует изменению скорости ионизации, но демонстрирует чуть более резкий рост (в ~ 1.4 раза при $y_{\text{Cl}_2} = 0$ –50%) по сравнению с n_+ (в ~ 1.2 раза при $y_{\text{Cl}_2} = 0$ –50%). Данный эффект обусловлен снижением суммарной скорости гибели электронов в реакциях R3–R6 по причинам а) $k_6 \ll k_3, k_4$ из-за порогового характера прилипания электронов к молекулам HCl; и б) снижения суммарной концентрации электроотрицательных частиц из-за высоких степеней диссоциации молекул Cl₂, что обеспечивает $k_3 n_{\text{HBr}} + k_4 n_{\text{Br}_2} > k_5 n_{\text{Cl}_2}$.

При анализе кинетики нейтральных частиц было найдено, что основными источниками атомов брома в плазме 50% HBr + 50% Ar являются реакции R10: $\text{HBr} + e \rightarrow \text{H} + \text{Br} + e$ и R11: $\text{Br}_2 + e \rightarrow 2\text{Br} + e$. Заметный вклад второго процесса является следствием высокой вероятности (~ 0.5 [11])

и, как следствие, скорости гетерогенной рекомбинации R12: $2\text{Br} \rightarrow \text{Br}_2$. В то же время, выполнение условия $n_{\text{Br}} \gg n_{\text{H}}$ (рис. 2а) обеспечивается а) более высокой скоростью образования атомов брома в процессах электронного удара по причине $k_{10} \gg k_{12}$, где R12: $\text{H}_2 + e \rightarrow 2\text{H} + e$; и б) эффективной гибелью атомов водорода в объемных процессах R13: $\text{H} + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}$ ($k_{13} \sim 6.5 \times 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$ при $T_{\text{gas}} \sim 600 \text{ К}$ [20]) и R14: $\text{H} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{Br}$ ($k_{14} \sim 6.0 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ при $T_{\text{gas}} \sim 600 \text{ К}$ [20]). Так как продуктами R13 и R14 являются молекулы H₂ и HBr, особенностями состава плазмы в условиях $y_{\text{Cl}_2} = 0$ являются относительно низкие степени диссоциации молекул HBr и $n_{\text{H}_2} > n_{\text{Br}_2}$ (рис. 2а). Отметим, что качественно аналогичные результаты для плазмы смеси HBr/Ar были получены ранее в работах [11, 12, 15, 21, 22], в том числе – в условиях тлеющего разряда постоянного тока, возбуждаемого при давлениях ~ 1000 мтор. Очевидно, что “универсальность” свойств нейтральной ком-

поненты плазмы HBr по относительным концентрациям частиц обусловлена фундаментальными физико-химическими характеристиками молекул HBr, а также отсутствием принципиальных различий основных механизмов их химических превращений разрядах различной природы. Замещение HBr на Cl₂ снижает скорости образования атомов брома в процессах R10 и R11, но приводит к появлению альтернативных механизмов диссоциации бромсодержащих молекул при их взаимодействии с атомами хлора по реакциям R15: HBr + Cl → HCl + Br ($k_{15} \sim 2.0 \times 10^{-11}$ см³/с при $T_{\text{gas}} \sim 600$ K [20]) и R16: Br₂ + Cl → BrCl + Cl ($k_{16} \sim 1.0 \times 10^{-10}$ см³/с при $T_{\text{gas}} \sim 600$ K [20]). Это является причиной медленного (по сравнению с линейной зависимостью, отражающей изменение y_{Cl_2}) роста концентрации атомов хлора (рис. 1з), а также обеспечивает эффективную конверсию соответствующих реагентов в HCl и BrCl. В результате, доминирующими частицами газовой фазы при $y_{\text{Cl}_2} = 25\%$ (то есть при равных содержаниях Cl₂ и HBr в плазмообразующей смеси) становятся молекулы HCl (рис. 2б), при этом генерация атомов брома получает дополнительную поддержку со стороны R17: BrCl + H → HCl + Br ($k_{17} \sim 5.0 \times 10^{-12}$ см³/с при $T_{\text{gas}} \sim 600$ K [20]) и R18: BrCl + Cl → Cl₂ + Br ($k_{18} \sim 4.0 \times 10^{-12}$ см³/с при $T_{\text{gas}} \sim 600$ K [20]). Следствием этого является медленное (по сравнению с линейной зависимостью, отражающей изменение y_{HBr}) снижение концентрации атомов брома в плазме (рис. 1з). Отметим также, что высокие скорости образования атомов хлора по R19: Cl₂ + e → 2Cl + e ($k_{19} = 9.2 \times 10^{-9} - 1.1 \times 10^{-8}$ см³/с при $y_{\text{Cl}_2} = 0-50\%$) в сочетании с относительно (по сравнению с атомами брома) низкими вероятностями гетерогенной рекомбинации R20: 2Cl → Cl₂ обеспечивают $n_{\text{Cl}}/n_{\text{Cl}_2} > 1$ во всем исследованном диапазоне состава смеси (рис. 2б, в). Данный факт хорошо согласуется с результатами работ по экспериментальному исследованию и моделированию плазмы Cl₂ [18, 23, 24] для близких диапазонов условий по давлению газа и величине удельной вкладываемой мощности. Очевидно также, что выполнение условия $n_{\text{Cl}} > n_{\text{Br}}$ в крайних точках исследованного диапазона состава смеси означает увеличение концентрации химически активных частиц с ростом параметра y_{Cl_2} . Соответственно, суммарная плотность потока атомов галогенов $\Gamma_{\text{Br}} + \Gamma_{\text{Cl}}$ также увеличивается в диапазоне $2.7 \times 10^{17} - 1.6 \times 10^{18}$ см⁻² с⁻¹ при $y_{\text{Cl}_2} = 0-50\%$.

Эксперименты показали, что скорости травления SiO₂ и Si₃N₄ монотонно возрастают с увеличением содержания хлора в плазмообразующей смеси, при этом при качественно близком характере

обеих зависимостей стабильно выполняется условие $R_{\text{Si}_3\text{N}_4} > R_{\text{SiO}_2}$ (рис. 3а). Тем не менее, при пересчете на плотность потока продуктов с обрабатываемой поверхности эти различия становятся менее существенными ($1.1 \times 10^{15} - 3.8 \times 10^{15}$ см⁻² с⁻¹ для SiO₂ vs. $8.3 \times 10^{14} - 4.1 \times 10^{15}$ см⁻² с⁻¹ для Si₃N₄ при $y_{\text{Cl}_2} = 0-50\%$) из-за значительно большей молярной массы нитрида кремния. Ранее в работах [6, 25] было показано, что наблюдаемая скорость реактивно-ионного травления представляет сумму скоростей физического распыления (R_{phys}) и ионно-стимулированной химической реакции (R_{chem}). Для оценки вклада первого слагаемого были измерены скорости травления SiO₂ и Si₃N₄ в плазме чистого аргона $R_{\text{phys,Ar}}$, которые составили ~ 7 нм/мин ($\sim 3.1 \times 10^{14}$ см⁻² с⁻¹) и ~ 15 нм/мин ($\sim 3.6 \times 10^{15}$ см⁻² с⁻¹), соответственно. Это позволило определить коэффициенты распыления исследуемых материалов ионами аргона: $Y_{\text{S,Ar}^+} = R_{\text{phys,Ar}}/\Gamma_+$ (~ 0.06 для Si₃N₄ и ~ 0.05 для SiO₂ при энергиях бомбардирующих ионов ~ 300 эВ), оценить актуальные коэффициенты распыления для смесей переменного начального состава: $Y_{\text{S}} = Y_{\text{S,Ar}^+} \sqrt{m_+/m_{\text{Ar}^+}}$ и разделитьклады физической ($R_{\text{phys}} = Y_{\text{S}}\Gamma_+$) и химической ($R_{\text{chem}} = R - R_{\text{phys}}$) компонент скоростей травления. Отметим, что найденная нами величина $Y_{\text{S,Ar}^+}$ для диоксида кремния примерно в два раза ниже по сравнению с экспериментальными данными из работы [26]. По нашему мнению, такая ситуация отражает специфику свойств поверхности SiO₂, полученного методом осаждения из газовой фазы (малая дефектность, низкая шероховатость и высокая плотность упаковки частиц).

Из данных рис. 3а однозначно следует, что доминирующим механизмом травления SiO₂ и Si₃N₄ во всем исследованном диапазоне состава смеси является ионно-стимулированная химическая реакция, изменение скорости которой и определяет характер зависимостей $R = f(y_{\text{Cl}_2})$. В количественном плане, изменение R_{chem} при варьировании соотношения HBr/Cl₂ в исходной смеси (в ~ 4.5 раза для SiO₂ и в ~ 7.5 раза для Si₃N₄ при $y_{\text{Cl}_2} = 0-50\%$) является значительно более резким по сравнению с аналогичной зависимостью Γ_+ , но в целом соответствует поведению параметра $\Gamma_{\text{Br}} + \Gamma_{\text{Cl}}$. Это позволяет предположить, что реакция протекает в режиме лимитирования потоком нейтральных частиц, когда деструкция оксидных или нитридных связей под действием ионной бомбардировки генерирует достаточно центров адсорбции для атомов галогенов. Принимая во внимание тот факт, что травление SiO₂ и Si₃N₄ в системах 50% HBr + 50% Ar и 50% Cl₂ + 50% Ar обеспечивается только атомами брома или хлора, отношение соответствующих скоростей травления к плотности потока атомов дает эффективные вероятности взаимодействия

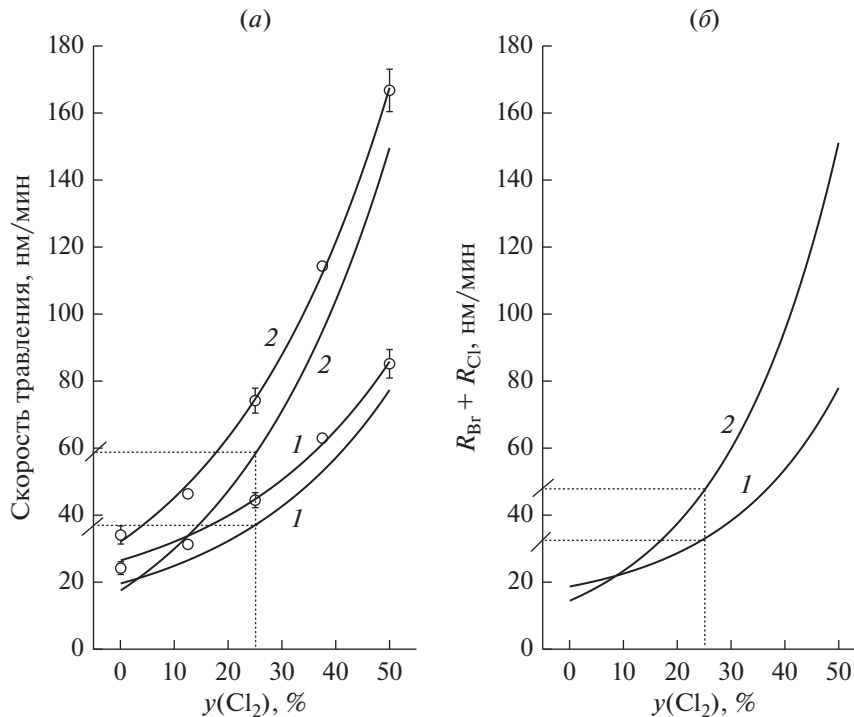


Рис. 3. Кинетика травления SiO₂ (1) и Si₃N₄ (2) в плазме HBr/Cl₂/Ar. На рис. (а): измеренная скорость травления (R , линия + символы) и скорость ионно-стимулированной химической реакции (R_{chem} , линия), определенная как $R - R_{\text{phys}}$, где R_{phys} – скорость физического распыления. На рис. (б): скорость ионно-стимулированной химической реакции, определенная как сумма скоростей взаимодействия атомов брома (R_{Br}) и хлора (R_{Cl}).

$\gamma_{\text{R,Br}} = R_{\text{chem}}/\Gamma_{\text{Br}}$ (~ 0.0025 для SiO₂ и ~ 0.0019 для Si₃N₄ при $y_{\text{Cl}_2} = 0$) и $\gamma_{\text{R,Cl}} = R_{\text{chem}}/\Gamma_{\text{Cl}}$ (~ 0.0022 для SiO₂ и ~ 0.0023 для Si₃N₄ при $y_{\text{Cl}_2} = 50\%$). Близкие значения $\gamma_{\text{R,Br}}$ и $\gamma_{\text{R,Cl}}$ для каждого из исследуемых материалов хорошо согласуются с результатами экспериментальных исследований для кремния [6–8]. По нашему мнению, это подтверждает сделанное выше предположение о том, что наблюдаемая кинетика травления в обоих случаях отражает изменение совокупной скорости гетерогенных реакций $\text{Si} + x\text{Br} \rightarrow \text{SiBr}_x$ (R_{Br}) и $\text{Si} + x\text{Cl} \rightarrow \text{SiCl}_x$ (R_{Cl}). В то же время, расчеты суммарной скорости химического взаимодействия $R_{\text{Br}} + R_{\text{Cl}} = \gamma_{\text{R,Br}}\Gamma_{\text{Br}} + \gamma_{\text{R,Cl}}\Gamma_{\text{Cl}}$ (рис. 3б) показали, что для смесей, в которых присутствуют оба активных компонента, получаемые значения заметно ниже по сравнению с R_{chem} . Несколько улучшает, но не меняет принципиально ситуацию и предположение о том, что эффективные вероятности взаимодействия, найденные в индивидуальных газах-компонентах смеси, возрастают пропорционально параметру $\sqrt{M_i \epsilon_i} \Gamma_+$. Таким образом, можно предположить существование дополнительного канала химического взаимодействия, вклад которого близок к максимальному в условиях $y_{\text{Cl}_2} \approx y_{\text{HBr}}$. По нашему мнению, в качестве такого канала может выступать взаимодействие с молекулами HCl, возможность

которого неоднократно отмечалась в работах по газовому (без возбуждения плазмы) травлению кремния [27, 28]. Однако точное выяснение данного вопроса требует дальнейших исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияния соотношения HBr/Cl₂ на параметры газовой фазы и кинетику реактивно-ионного травления SiO₂ и Si₃N₄ в плазме HBr/Cl₂/Ar. Найдено, что замещение HBr на Cl₂ в условиях $p, W = \text{const}$ сопровождается увеличением а) температуры электронов (из-за снижения потерь энергии на колебательное и электронное возбуждение); б) плотности плазмы (из-за роста скорости ионизации и снижения электроотрицательности); в) интенсивности ионной бомбардировки (из-за роста плотности потока ионов) и г) суммарной концентрации атомов галогенов (из-за высоких степеней диссоциации молекул Cl₂, обеспечивающих $n_{\text{Cl}} \gg n_{\text{Br}}$ при $y_{\text{Cl}_2} > 25\%$). Установлено, что вклад физического распыления в общую скорость травления SiO₂ и Si₃N₄ не превышает ~ 25 и $\sim 40\%$, соответственно, при этом основным механизмом процесса является ионно-стимулированная химическая реакция. Показано, что удовлетворительное модельное описание кинетики такой реакции обеспечивается предпо-

сылками об аддитивном эффекте атомов брома и хлора, а также прямо-пропорциональных зависимостях соответствующих вероятностей взаимодействия от интенсивности ионной бомбардировки обрабатываемой поверхности. Предположено, что максимальное расхождение экспериментальной и расчетной скоростей в области 20–40% Cl_2 может быть обусловлено химической активностью молекул HCl .

Публикация выполнена в рамках государственного задания ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН (Проведение фундаментальных научных исследований (47 ГП)) по теме НИР “11021060909091-4-1.2.1 Фундаментальные и прикладные исследования в области литографических пределов полупроводниковых технологий и физико-химических процессов травления 3D нанометровых диэлектрических структур для развития критических технологий производства ЭКБ. Исследование и построение моделей и конструкций элементов микроэлектроники в расширенном диапазоне температур (от –60 до +300°C) (FNEF-2022-0006)”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Advanced plasma processing technology. New York: John Wiley & Sons Inc., 2008. 479 p.
2. Wolf S., Tauber R.N. Silicon Processing for the VLSI Era. Volume 1. Process Technology. New York: Lattice Press, 2000. 416 p.
3. Nojiri K. Dry etching technology for semiconductors. Tokyo: Springer International Publishing, 2015. 116 p.
4. Lieberman M.A., Lichtenberg A.J. Principles of plasma discharges and materials processing. New York: John Wiley & Sons Inc., 2005. 730 p.
5. Roosmalen J., Baggerman J.A.G., H. Brader S.J. Dry etching for VLSI, New-York: Plenum Press, 1991. 345 p.
6. Jin W., Vitale S.A., Sawin H.H. Plasma-surface kinetics and simulation of feature profile evolution in Cl_2 + HBr etching of polysilicon // J. Vac. Sci. Technol. 2002. V. 20. P. 2106–2114.
7. Vitale S.A., Chae H., Sawin H.H. Silicon etching yields in F_2 , Cl_2 , Br_2 , and HBr high density plasmas // J. Vac. Sci. Technol. 2001. V. 19. P. 2197–2206.
8. Cheng C.C., Guinn K.V., Herman I.P., Donnelly V.M. Competitive halogenation of silicon surfaces in HBr/ Cl_2 plasmas studied with xray photoelectron spectroscopy and in situ, realtime, pulsed laserinduced thermal desorption // J. Vac. Sci. Technol. A. 1995. V. 13. P. 1970–1976.
9. Lim N., Efremov A., Kwon K.-H. Comparative Study of Cl_2 + O_2 and HBr + O_2 Plasma Chemistries in Respect to Silicon Reactive-Ion Etching Process // Vacuum. 2021. V. 186. P. 110043(1–10).
10. Efremov A.M., Betelin V.B., Kwon K.-H. Kinetics and Mechanisms of Reactive-Ion Etching of Si and SiO_2 in a Plasma of a Mixture of HBr + O_2 // Russian Microelectronics. 2020. V. 49. № 6. P. 403–408.
11. Efremov A., Lee J., Kwon K.-H. A comparative study of CF_4 , Cl_2 and HBr + Ar inductively coupled plasmas for dry etching applications // Thin Solid Films. 2017. V. 629. P. 39–48.
12. Efremov A.M., Murin D.B., Betelin V.B., Kwon K.-H. Special Aspects of the Kinetics of Reactive Ion Etching of SiO_2 in Fluorine-, Chlorine-, and Bromine-Containing Plasma // Russian Microelectronics. 2020. V. 49. № 2. P. 94–102.
13. Shun'ko E.V. Langmuir Probe in Theory and Practice, Boca Raton: Universal Publishers, 2008. 230 p.
14. Efremov A., Lee B.J., Kwon K.-H. On Relationships Between Gas-Phase Chemistry and Reactive-Ion Etching Kinetics for Silicon-Based Thin Films (SiC , SiO_2 and Si_xN_y) in Multi-Component Fluorocarbon Gas Mixtures // Materials. 2021. V. 14. P. 1432(1–27).
15. Efremov A., Kim Y., Lee H.W., Kwon K.H. A comparative study of HBr-Ar and HBr- Cl_2 plasma chemistries for dry etch applications // Plasma Chem. Plasma Proc. 2011. V. 31. № 2. P. 259–271.
16. Kota G.P., Coburn J.W., Graves D.B. Heterogeneous recombination of atomic bromine and fluorine // J. Vac. Sci. Technol. A. 1999. V. 17. № 1. P. 282–290.
17. Kota G.P., Coburn J.W., Graves D.B. The recombination of chlorine atoms at surfaces // J. Vac. Sci. Technol. A. 1998. V. 16. № 1. P. 270–277.
18. Efremov A.M., Kim G.H., Kim J.G., Bogomolov A.V., Kim C.I. On the applicability of self-consistent global model for the characterization of Cl_2 /Ar inductively coupled plasma // Microelectron. Eng. 2007. V. 84. P. 136–143.
19. Efremov A., Choi B.-G., Nahm S., Lee H.W., Min N.-K., Kwon K.-H. Plasma Parameters and Active Species Kinetics in an Inductively Coupled HBr Plasma // J. Korean Phys. Soc. 2008. V. 52. P. 48–55.
20. NIST Chemical Kinetics Database. <http://kinetics.nist.gov/kinetics/> (20.11.2022)
21. Kwon K.-H., Efremov A., Kim M., Min N.K., Jeong J., Kim K. A Model-Based Analysis of Plasma Parameters and Composition in HBr/X ($\text{X}=\text{Ar}$, He , N_2) Inductively Coupled Plasmas // J. Electrochem. Soc. 2010. V. 157. № 5. P. H574–H579.
22. Smirnov A.A., Efremov A.M., Svetsov V.I. Effect of Additions of Ar and He on the Parameters and Composition of the HBr Plasma // Russian Microelectronics. 2010. V. 39. № 5. P. 366–375.
23. Efremov A., Min N.K., Choi B.G., Baek K.H., Kwon K.-H. Model-Based Analysis of Plasma Parameters and Active Species Kinetics in Cl_2 /X ($\text{X}=\text{Ar}$, He , N_2) Inductively Coupled Plasmas // J. Electrochem. Soc. 2008. V. 155. № 12. P. D777–D782.
24. Malyshev M.V., Donnelly V.M., Kornblit A., Ciampa N.A. Percent dissociation of Cl_2 in inductively coupled chlorine-containing plasmas // J. Appl. Phys. 1998. V. 84. P. 137–141.
25. 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. № 4. P. 1243–1257.
26. Seah M.P., Nunney T.S. Sputtering yields of compounds using argon ions // J. Phys. D: Appl. Phys. 2010. V. 43. № 25. P. 253001(1–24).
27. Dominguez C., Pastor G., Dominguez E. Low pressure chemical etching of silicon by HCl/Cl_2 gas mixture // J. Electrochem. Soc. 1987. V. 143. № 1. P. 199–202.
28. Isheden C., Hellstrom P.-E., Radamson H.H., Zhang S.-L., Ostling M. Selective Si Etching Using HCl Vapor // Physica Scripta. 2004. V. T114. P. 107–109.

УДК 621.383.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СВЕРХТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ СИЛИЦИДА МЕТАЛЛОВ

© 2023 г. Э. А. Керимов*

Азербайджанский государственный технический университет, пр. Г. Джавида 35, Баку, AZ 1073 Азербайджан

*E-mail: E_Kerimov.fizik@mail.ru

Поступила в редакцию 14.12.2022 г.

После доработки 21.12.2022 г.

Принята к публикации 22.12.2022 г.

При исследовании оптических свойств тонких пленок для получения достоверных сведений о величине их оптических постоянных необходимо точно измерять толщины металла. Измерение толщины $600 < d < 1500 \text{ \AA}$ проводилось методом многолучевой интерферометрии и резонансно-частотным методом.

Ключевые слова: резонансно-частотный метод, оптические постоянные, метод многолучевой интерферометрии, кварцевый элемент

DOI: 10.31857/S0544126923700229, **EDN:** PYLCTO

1. ВВЕДЕНИЕ

При контакте металла и полупроводника в зависимости от соотношения между величинами работы выхода электрона в металле Φ_m и в полупроводнике $X + V_n$ электроны в результате внутренней эмиссии могут переходить из металла в полупроводник или наоборот. На рис. 1 приведена зонная диаграмма контакта силицид металла – кремний p -типа для случая $\Phi_m < X + V_n$.

В этом случае часть электронов из металла (роль металла выполняет силицид иридия) переходит в кремневый полупроводник (Si) до тех пор, пока не наступит термодинамическое равновесие и уровни Ферми в металле и полупроводнике не выровняются. Вблизи границы раздела в полупроводнике образуется область обедненная носителями заряда, возникает область объемного заряда некомпенсированных отрицательных ионов акцепторов, электрическое поле которых препятствует дальнейшей эмиссии электронов из металла в полупроводник, энергетические зоны полупроводника искривляются вниз [1, 2]. Если толщина промежуточного слоя сравнима между атомными расстояниями, то величина искривления – высота потенциального барьера равна контактной разности потенциалов:

$$\psi_{ms} = \phi_s - \phi_m + (E_f - E_v) = X + E_g - \phi_m,$$

где, второй член представляет собой разность между работой выхода металла и электронным сродством полупроводника.

Под воздействием ИК-излучения в такой структуре могут иметь место электронные переходы двух типов. Если энергии падающего фотона $h\nu \geq E_g$, то при его поглощении в полупроводнике происходит генерация электронно-дырочных пар. В этом случае, как и в обычном фотодиоде на p - n -переходе, происходит разделение носителей разного знака полем перехода и возникает фото э.д.с. очевидно, что длинноволновая граница та-

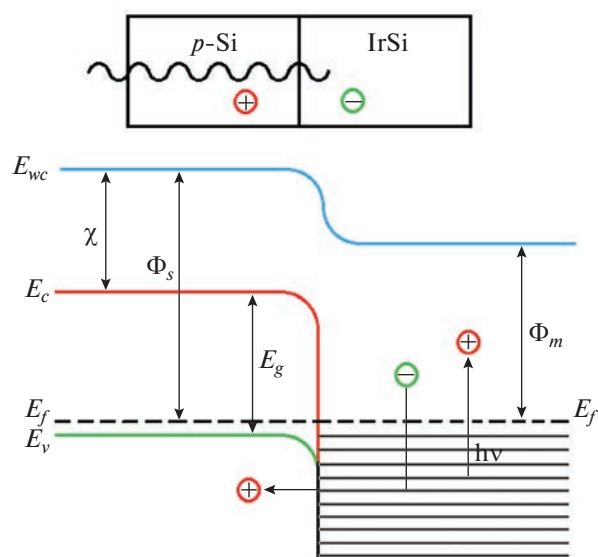


Рис. 1. Энергетическая диаграмма демонстрирующая работу Шоттки фотодиодов на основе IrSi– p -Si.

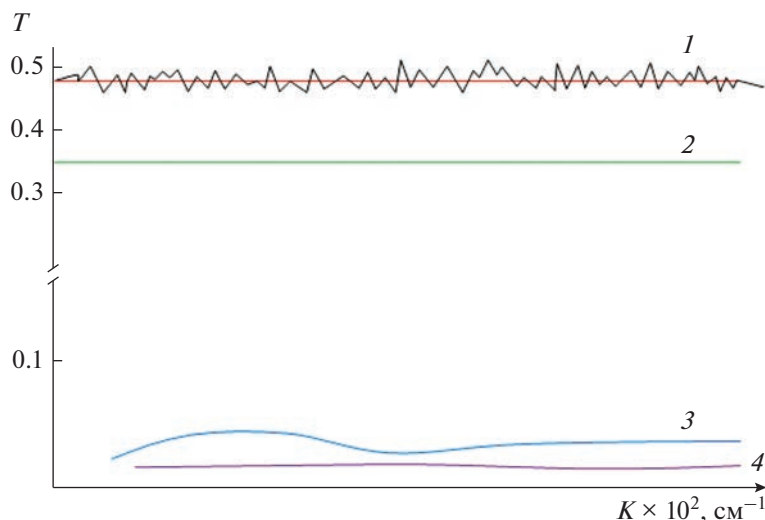


Рис. 2. Спектр пропускания пленки IrSi различной толщины: 1 – 160 Å, 2 – 210 Å, 3 – 620 Å, 4 – 1000 Å. $T = 300$ К.

кого процесса не может быть меньше ширины запрещенной зоны полупроводника, и с этой точки ФДБШ не отличается от p - n -фотодиодов или собственных фоторезисторов. Если $h\nu < E_g$ то поглощение ИК-излучения в пленке металла возбуждает валентные электроны в состоянии выше уровня Ферми, приводят к появлению дырок, некоторые из которых имеют энергию больше высоты барьера Ψ_{ms} . Затем либо дырка эмитируется из металла в полупроводник, либо электрон переходит из полупроводника в металл, заполняя пустое состояние [4].

Для преодоления барьера при переходе из металла в полупроводник энергия возбужденной дырки должна быть больше высоты барьера. Длинноволновую границу такого процесса можно менять, подбирая соответствующий металл. Поэтому, с точки зрения создания фотоприемников ИК-излучения на кремний наибольший интерес представляет фотоэмиссии из металла в полупроводник.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Перед измерением методом фотолитографии получали резкую боковую границу пленки на подложке. Измеряя с помощью микроинтерферометра МИИ-4 смещение какой-либо определенной полосы, рассчитывали толщину пленки по формуле

$$d = \frac{\lambda l}{2L},$$

где λ – длина волны монохроматического света, $L = \lambda/2$ – шаг между соседними интерференционными полосами, l – смещение интерференционной полосы. Точность этого метода измерения толщины пленки составляет 15–30 нм. При измерении толщины пленки металла резонансно-ча-

стотным методом в качестве датчика использовались выключенный в контур генератора частоты кварцевый элемент. Принцип действия кварцевого датчика основан на зависимости частоты генерируемых сигналов от изменения массы кварцевого элемента при нанесении на его поверхность пленки. С увеличением массы кварцевого элемента его резонансная частота падает. Для линейного участка зависимости частоты от массы нанесенной пленки справедливо следующее соотношение:

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{\Delta m}{m_0},$$

где m_0 и f_0 – масса и резонансная частота кварцевого элемента до нанесения пленки, Δm и Δf – изменение массы кварцевого элемента и резонансной частоты после нанесения пленки. С учетом геометрических размеров кварцевого элемента и массы нанесенной пленки можно измерять толщину используя следующую формулу:

$$d = \frac{m_0 \Delta f}{\rho S f_0},$$

где S – площадь кварцевого кристалла, покрытая пленкой наносимого вещества, ρ – плотность наносимой пленки.

Спектры пропускания (рис. 2) образцов IrSi, снимались спектрофотометре ИКС-14А в диапазоне длин волн 1–5 мкм.

Влияние подложки исключалось ее поглощением по двулучевой схеме (в первом канале пленка на подложке, во втором – одна подложка). В этой же области спектра измерялась зависимость коэффициента отражения от длины волны (рис. 3) с помощью отражательной приставки, разработанной к данному типу спектрофотометров.

3. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Точность измерения толщины тонких металлических пленок в интервале от 100 Å до 5 мкм составляет $\pm 10\%$. Для определения толщины пленки металла в области $< 500 \text{ Å}$ использовалась расчетная кривая зависимости величины поглощения света от толщины пленки металла. В табл. 1 даны численные значения поглощения от толщины IrSi при различных длинах волн.

Коэффициент отражения для падающего света

$$R_n = \left| \frac{(n_i - n_m)}{(n_i + n_m)} - \frac{4n_i n_m (n_f - n_m) t^2}{(n_i + n_m)^2 (n_f + n_m) 1 - \phi} \right|^2, \quad (1)$$

где $t = \exp\left(\frac{in_m \omega d}{c}\right)$, $\phi = t^2 \frac{(n_i - n_m)(n_f - n_m)}{(n_i + n_m)(n_f + n_m)}$, n_i и n_m — показатели преломления соответственно для Si и Pt. Пропускания для тонких пленок:

$$T = 16n_i \frac{|t|^2}{k^2} [1 + 0(t^2)]. \quad (2)$$

$$A_d = A_d + 8|t|^2 n_i \left(\frac{n}{k^2}\right) \left[1 + \frac{2k\omega d}{c} + 0(t^4)\right], \quad (4)$$

$$|t| = \exp\left(-\frac{\omega k d}{c}\right). \quad (5)$$

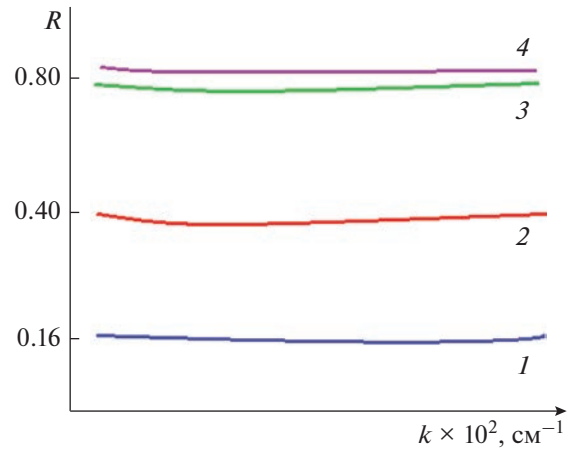


Рис. 3. Спектр отражения пленки IrSi различной толщины: 1 – 160 Å, 2 – 210 Å, 3 – 620 Å, 4 – 1000 Å. $T = 300 \text{ K}$.

Поглощения для толстых пленок

$$A_d = 1 - R_d = 1 - \left| \frac{(n_i - n_m)}{(n_i + n_m)} \right|^2. \quad (3)$$

Поглощение тонких пленок можно представить в виде степенного ряда по t^2 :

Таблица 1. Численные значения зависимости поглощения от толщины IrSi

Толщина, Å	Поглощение			
	$\lambda = 3 \text{ мкм}$	$\lambda = 3.5 \text{ мкм}$	$\lambda = 4 \text{ мкм}$	$\lambda = 5 \text{ мкм}$
80	37.5	38.4	39.04	39.72
120	34.52	35.94	36.96	38.26
160	31.01	33.04	34.52	36.49
200	27.45	29.99	31.90	34.52
240	24.04	26.96	29.22	32.43
280	20.85	24.04	26.58	30.29
300	19.37	22.64	25.29	29.22
320	17.97	21.29	24.04	28.16
360	16.64	20.00	22.81	27.10
380	15.39	18.76	21.62	26.04
400	14.22	17.58	20.48	25.04
420	13.12	16.46	19.37	24.04
440	12.10	15.39	18.31	23.05
460	11.15	14.38	17.29	22.09
480	10.27	13.43	16.32	21.16
500	9.46	12.53	15.39	20.25

Таблица 2. Численные значения зависимости поглощения от толщины IrSi при различных длинах волн

Толщина, A^0	Поглощение			
	$\lambda = 3$ мкм	$\lambda = 3.5$ мкм	$\lambda = 4$ мкм	$\lambda = 5$ мкм
80	35.73	36.31	37.15	37.84
100	35.14	35.84	36.91	36.98
120	34.84	35.62	36.48	36.51
140	33.71	34.55	35.34	36.47
160	32.24	34.50	34.33	35.61
180	31.58	34.43	33.73	35.04
200	29.83	33.77	32.98	35.23
220	28.35	32.85	32.85	34.66
240	27.21	31.94	31.97	33.76
260	2658	31.87	30.99	33.67
280	25.46	30.10	30.43	32.41
300	24.93	29.31	29.87	31.44
320	23.23	28.45	28.67	31.55
360	22.64	27.63	27.94	30.50
380	21.57	26.79	26.90	29.28
400	20.51	25.89	25.91	28.36
420	19.47	24.99	24.88	27.75
440	18.43	23.87	23.91	26.83
460	16.56	20.76	21.86	25.39
480	15.66	19.49	20.78	24.49
500	15.79	18.38	19.67	23.21

ИК-поглощение в пленке PtSi растет с уменьшением ее толщины, что согласуется с предсказаниями классической оптики (модель Друде). В модели Друде множители $(n/k)^2$ и $(k\omega/c)$ не зависят от частоты, поэтому и второй член в (5) не зависит от частоты в ИК-области. Как видно из

формулы (5) с уменьшением d поглощение будет увеличиваться.

Степень поглощения излучения в фоточувствительной структуре PtSi-Si зависит от толщины PtSi и от толщины диэлектрика. По формулам Френеля, коэффициент пропускания, через показатели преломления равен

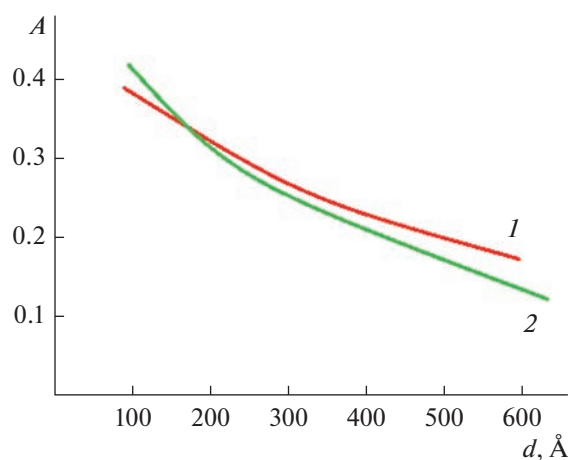
$$T = \frac{4n_s}{(1 + n_s)^2 + (n^2 - 1)[1 - (n_s/n)^2] \sin^2 k_0 n d}.$$

Так как $1 < n < n_s$, то второй член в знаменателе всегда отрицателен. Чтобы T было максимальным, второй член должен быть минимальным, т.е. значение $\sin k_0 n d$ должно быть максимальным.

На рис. 4 представлена теоретическая и экспериментальная зависимость поглощения от толщины PtSi.

При расчете для оптических констант использован $n_f = 1$, $n_i = 3.45$ для Si и $n_m = (n + ik) = 3.04 + i14.4$ для Pt.

Максимум поглощения наблюдается при толщине PtSi около $100A^0$, достигая значения 0.34. Отметим что, поглощение ИК-излучения зависит так же от толщины SiO_x и SiO_2 соответственно равна 0.56 и 0.75 мкм.

**Рис. 4.** Поглощение пленки PtSi: 1 — теоретическая; 2 — экспериментальная.

В табл. 2 даны численные значения зависимости поглощения от толщины IrSi при различных длинах волн.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Путем нанесения единственной пленки нельзя получить идеального просветляющего покрытия, но можно добиться лишь хорошего приближения к нему. Пленки PtSi с покрытием ведут себя идеально неотражающими, если толщина и показатель преломления удовлетворят условиям:

$$nd = \frac{\lambda}{4}, \quad n = \sqrt{n_s}.$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трищенко М.А. Фотоприемные устройства и ПЗС. М.: Радио и связь, 1992. 400 с.
2. Elliott C.T. Future infrared detector technologies // Fourth Int. Conf. on Advanced Infrared Detectors and Systems. 1990. P. 61–66.
3. Byrne C.F., Knowles P. Infrared formed in mercury cadmium telluride grown by MOCVD // Semicond. Sci. Technol. 1988. № 3. P. 377–381.
4. Иевлев В.М., Солдатенко С.А., Куцев С.Б. и др. Эффект фотонной активации синтеза пленок силицидов в гетеросистеме (111) Si–Ni–Pt // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 9. № 3. С. 216–227.