

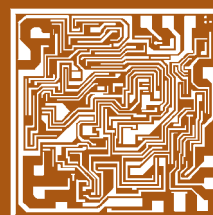
ISSN 0544-1269

Том 52, Номер 3

Май - Июнь 2023



МИКРОЭЛЕКТРОНИКА



www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 52, номер 3, 2023

ДИАГНОСТИКА

Морфология поверхности и спектры фотолуминесценции псевдоморфных сверхрешеток {InGaAs/GaAs} на подложках GaAs (100), (110) и (111)A

Е. А. Климов, С. С. Пушкарёв, А. Н. Клочков, М. О. Можаяева

167

КВАНТОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Прецизионная томография кудитов

Ю. И. Богданов, Н. А. Богданова, Ю. А. Кузнецов, К. Б. Кокшаров, В. Ф. Лукичёв

174

Запись поляризационного состояния фотона в коррелированные электронные состояния массива квантовых точек

А. В. Цуканов, И. Ю. Катеев

183

МОДЕЛИРОВАНИЕ

Разработка нелинейной модели псевдоморфного 0.15 мкм pHEMT AlGaAs/InGaAs/GaAs транзистора

Д. Цунваза, Р. В. Рыжук, И. С. Васильевский, Н. И. Каргин, В. А. Клоков

200

Моделирование адсорбции и диффузии атомов лития на дефектном графене для Li-ионной батареи

М. М. Асадов, С. О. Маммадова, С. С. Гусейнова, С. Н. Мустафаева, В. Ф. Лукичев

207

МЭМС–УСТРОЙСТВА

Быстрый электрохимический микронасос для портативного модуля доставки лекарств

И. В. Уваров, П. С. Шлепаков, А. М. Абрамичев, В. Б. Световой

227

ТЕХНОЛОГИИ

Плазма водорода в условиях электрон-циклотронного резонанса в технологии микроэлектроники

*Е. А. Полушкин, С. В. Нефедьев, А. В. Ковальчук,
О. А. Солтанович, С. Ю. Шаповал*

236

УСТРОЙСТВА

Моделирование системы наноантенн, расположенных в канале TSV, в качестве системы приема-передачи данных

Д. А. Серов, И. А. Хорин

240

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ И СПЕКТРЫ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПСЕВДОМОРФНЫХ СВЕРХРЕШЕТОК {InGaAs/GaAs} НА ПОДЛОЖКАХ GaAs (100), (110) И (111)А

© 2023 г. Е. А. Климов^{1, 2}, С. С. Пушкарёв^{1, *}, А. Н. Клочков³, М. О. Можаяева²

¹Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники
имени В.Г. Мокерова РАН, Нагорный проезд, 7, стр. 5, Москва, 117105 Россия

²Государственный научный центр Российской Федерации Акционерное общество “НПО “Орион”,
ул. Косинская, 9, Москва, 111538 Россия

³Научно-исследовательский ядерный университет “МИФИ”,
Каширское шоссе, 31, Москва, 115409 Россия

*E-mail: s_s_e_r_p@mail.ru

Поступила в редакцию 29.11.2022 г.

После доработки 15.12.2022 г.

Принята к публикации 25.12.2022 г.

Сообщается о получении сверхрешеток с псевдоморфно напряженными квантовыми ямами {In_xGa_{1-x}As/GaAs}, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках GaAs с кристаллографической ориентацией поверхности (100), (110) и (111)А. Качество кристаллической структуры эпитаксиальных образцов оценивается с помощью атомно-силовой микроскопии их поверхности. Сообщается о проявлении пьезоэлектрического поля в спектрах фотолюминесценции.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, поперечно-полосатый рельеф, молекулярно-лучевая эпитаксия, GaAs, InGaAs, (110), (111)А, псевдоморфная квантовая яма, пьезоэлектрический эффект, спектроскопия фотолюминесценции

DOI: 10.31857/S054412692370031X, EDN: UDRWAA

1. ВВЕДЕНИЕ

Полупроводники GaAs и InGaAs имеют структуру цинковой обманки и нецентросимметричны. Им присущ пьезоэлектрический эффект, заключающийся в возникновении электрической поляризации у деформированных слоев. Поскольку параметр решетки In_xGa_{1-x}As больше, чем GaAs, эпитаксиально выращенные слои In_xGa_{1-x}As на подложке GaAs оказываются упруго напряженными (если толщина слоя не превышает критическое значение, при котором начинается релаксация через образование дислокаций). В упруго напряженных слоях In_xGa_{1-x}As на подложке GaAs со стандартной ориентацией (100) пьезоэффект не возникает из-за симметрии тензора пьезоэлектрических модулей, в то время как выращенный на подложках GaAs с любыми другими ориентациями слой In_xGa_{1-x}As становится электрически поляризованным. Амплитуда вектора поляризации в пленке In_xGa_{1-x}As зависит от рассогласования параметров решетки, т.е. от молярной доли индия x . Направление поляризации зависит от ориентации подложки: для подложек типа (111) вектор поляризации направлен перпендикулярно плос-

кости роста, для подложек (110) — в плоскости роста, для прочих подложек — под некоторым углом к поверхности. На границе упруго напряженного слоя In_xGa_{1-x}As и ненапряженного слоя GaAs происходит скачок вектора поляризации, приводящий к формированию поверхностного заряда, который является источником встроенного электрического поля. Но если поперечное поле возникает за счет пьезоэффекта без дополнительных условий, то для возникновения латерального поля необходимо наличие гетерограниц, перпендикулярных плоскости роста. В идеальной квантовой яме In_xGa_{1-x}As с продольным вектором поляризации не возникает электрического поля в плоскости роста; для его появления требуются неидеальности либо в виде ступеней на гетерограницах In_xGa_{1-x}As/GaAs, либо в виде трехмерных островков [1].

Амплитуда электрических полей в таких структурах была оценена в работе [2]: в гетероструктурах InGaAs/GaAs с молярной долей индия $x \sim 0.2$ пьезоэлектрический заряд, формирующийся на гетерограницах InGaAs/GaAs, может создавать электрические поля порядка 10^5 В/см. Мотивацией к данному исследованию является попытка ис-

Таблица 1. Параметры эпитаксиального роста гетероструктур (T_g – температура роста, γ – отношение давления As_4 к давлению Ga)

№ образца	Мольная доля индия в КЯ (x)	Ориентация подложки	$T_g, ^\circ\text{C}$			Скорость роста, Å/мин	γ
			буфера	КЯ	барьера		
105	0.1	(100)	590	480	590	120	33
103		(110)	480	430	480	90	38
104		(111)A	480	430	480	90	39
106	0.2	(100)	590	480	590	120	37
102		(110)	480	430	480	90	38
102		(111)A	480	430	480	90	38

пользования этих электрических полей для усиления генерации терагерцевых электромагнитных волн полупроводниковыми гетероструктурами и фотопроводящими антеннами под действием фемтосекундной накачки. Так, амплитуда встроенных электрических полей сравнима с полем в зоне терагерцевой фотопроводящей антенны.

При взаимодействии фемтосекундных оптических лазерных импульсов с поверхностью полупроводников происходит генерация терагерцевых электромагнитных волн с широким частотным спектром (от субТГц до нескольких ТГц) [3]. Роль встроенного электрического поля в протекающих при этом процессах фотовозбуждения, релаксации и рекомбинации неравновесных носителей нуждается в исследовании, поскольку наличие такого поля может повлиять на величину и направление неравновесного переходного фототока и, следовательно, увеличивать терагерцевый отклик полупроводника. В частности, ранее нами было показано, что полупроводниковые сверхрешеточные структуры $\{i\text{-LTG-GaAs/GaAs:Si}\}$, выращенные на подложках GaAs (111)A, генерируют более интенсивные импульсы ТГц-излучения, чем такие же структуры на стандартных подложках GaAs (100) [4, 5]. Аналогичный эффект наблюдался нами в пленках $i\text{-LTG-In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$, выращенных на подложках InP (100) и (411) [6]. Здесь LTG – low-temperature-grown – обозначение пленок, выращенных при пониженной температуре относительно стандартной температуры эпитаксиального роста данного материала; пониженная температура роста лежит в диапазоне 160–350°C.

Известно, что электрическое поле, перпендикулярное плоскости полупроводниковой квантовой ямы (КЯ), приводит к уменьшению энергии перехода между уровнями размерного квантования электронов и дырок вследствие квантово-размерного эффекта Штарка. Это обстоятельство может привести к сдвигу пика от КЯ на спектре фотолюминесценции в красную сторону, который неоднократно

наблюдался, например, в работах [7–9]. Таким образом, в данной работе анализируется положение оптических линий в спектрах фотолюминесценции гетероструктур InGaAs/GaAs, выращенных на подложках (100), (110) и (111)A, с целью обнаружения в них пьезоэлектрического поля.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследуемые образцы были выращены на установке молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) ЦНА-24 на полуизолирующих подложках GaAs с кристаллографическими ориентациями поверхностей (110), (111)A и (100). Перед каждым процессом в камере роста проводилась предростовая подготовка подложек в потоке As_4 при температуре 620°C. После этого выращивался нелегированный буферный слой GaAs толщиной 200 нм и 10-периодная сверхрешетка $\{\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As/GaAs}\}$ общей толщиной 1100 нм с мольной долей индия $x = 0.1$ и 0.2. Толщина слоев InGaAs выбрана такой, чтобы она не превосходила критической толщины решеточно-рассогласованного слоя данного состава, благодаря чему упругие напряжения в слое не релаксируют и слой остается псевдоморфным, аналогично квантовой яме в р-НЕМТ [10]. Значение температуры роста T_g измерялось и контролировалось с помощью термопары, вмонтированной в держатель образца, а значения парциальных давлений P_{As_4} , P_{Ga} и P_{In} – с помощью датчика Альперта–Байярда в зоне роста. Конкретные значения γ – отношения потоков элементов V группы (As) и III группы (Ga), также приведенные в табл. 1, были выбраны нами эмпирически, исходя из усредненных значений γ , оптимальных для роста на подложках с данной ориентацией. Дизайн образцов показан на рис. 1, параметры роста образцов указаны в табл. 1.

Исследование морфологии поверхности образцов выполнялось методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопе NT-MTD Ntegra

10 периодов	i -GaAs (барьер)	84 нм
	i -GaAs (пристенки)	1 нм
	i -In _{0.1} Ga _{0.9} As (КЯ)	25 нм
i -GaAs (буфер)		200 нм
GaAs (подложка)		

10 периодов	i -GaAs (барьер)	99 нм
	i -GaAs (пристенки)	1 нм
	i -In _{0.2} Ga _{0.8} As (КЯ)	10 нм
i -GaAs (буфер)		200 нм
GaAs (подложка)		

Рис. 1. Дизайн гетероструктур.

Maximus в контактном режиме, сканировались площади размером 5×5 , 10×10 и 30×30 мкм.

Измерения спектров фотолюминесценции (ФЛ) выполнялись в оптическом криостате при температуре 77 К. Для возбуждения ФЛ использовалось излучение твердотельного лазера с длиной волны 532 нм, сфокусированное на поверхности образца в пятно размером ~ 150 мкм и плотностью мощности ~ 1900 Вт/см². Сигнал ФЛ в области 1.2–2.0 эВ детектировался фотоэлектронным умножителем ФЭУ-62, охлаждаемый жидким азотом, а в области 0.6–1.2 эВ — неохлаждаемым InGaAs pin-фотодиодом Hamamatsu с использованием техники синхронного детектирования.

3. МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ

Морфология поверхности выращенных сверхрешеток, исследованная с помощью АСМ, свидетельствует о релаксации упругих напряжений в In_xGa_{1-x}As слоях посредством образования равномерной сетки однородно распределенных дислокаций. Такая релаксация, которую можно назвать “регулируемой”, происходит, например, в метаморфном буфере. Она вызывает образование характерного поперечно-полосатого рельефа поверхности, когда в двух взаимно перпендикулярных направлениях расположены прямолинейные чередующиеся впадины и гребни (“cross-hatch” в англоязычной литературе) [11, 12]. Такая релаксация упругих напряжений сохраняет монокристалличность и относительную гладкость поверхности эпитаксиальных слоев и обеспечивается оптималь-

ным режимом эпитаксиального роста. Если же условия МЛЭ роста не являются оптимальными, то происходит нерегулируемая релаксация, при которой на поверхности развивается изотропный хаотичный рельеф с гораздо большими неровностями.

Значения среднеквадратичной шероховатости R_q поверхности выращенных сверхрешеток представлены в табл. 2. Наиболее гладкими поверхностями обладают образцы на стандартных подложках GaAs (100), при этом увеличение мольной доли In в квантовых ямах (а значит, и возрастание рассогласования по параметру решетки с подложкой) приводит к некоторому увеличению R_q . На поверхностях этих образцов виден поперечно-полосатый рельеф с преобладанием одного из направлений, как видно из рис. 2а, 2б.

Также черты поперечно-полосатого рельефа выявлены на поверхности остальных образцов с мольной долей индия $x = 0.2$. Образец на подложке GaAs (110) демонстрирует очень отчетливые гребни в одном из направлений (рис. 2в), в то время как поверхность образца на подложке (111)А состоит из мелких вытянутых зерен размерами 0.2×0.4 мкм, одинаково ориентированных и выстроившихся в прямолинейные ряды (рис. 2г).

Рельеф поверхности остальных образцов с мольной долей индия $x = 0.1$ выглядит хаотичным и изотропным. Поверхность образца на подложке GaAs (110) покрыта углублениями и бугорками, а поверхность образца на подложке GaAs (111)А — высокими отдельными островками угловатой формы (не показаны на рис. 2). Поверхности этих об-

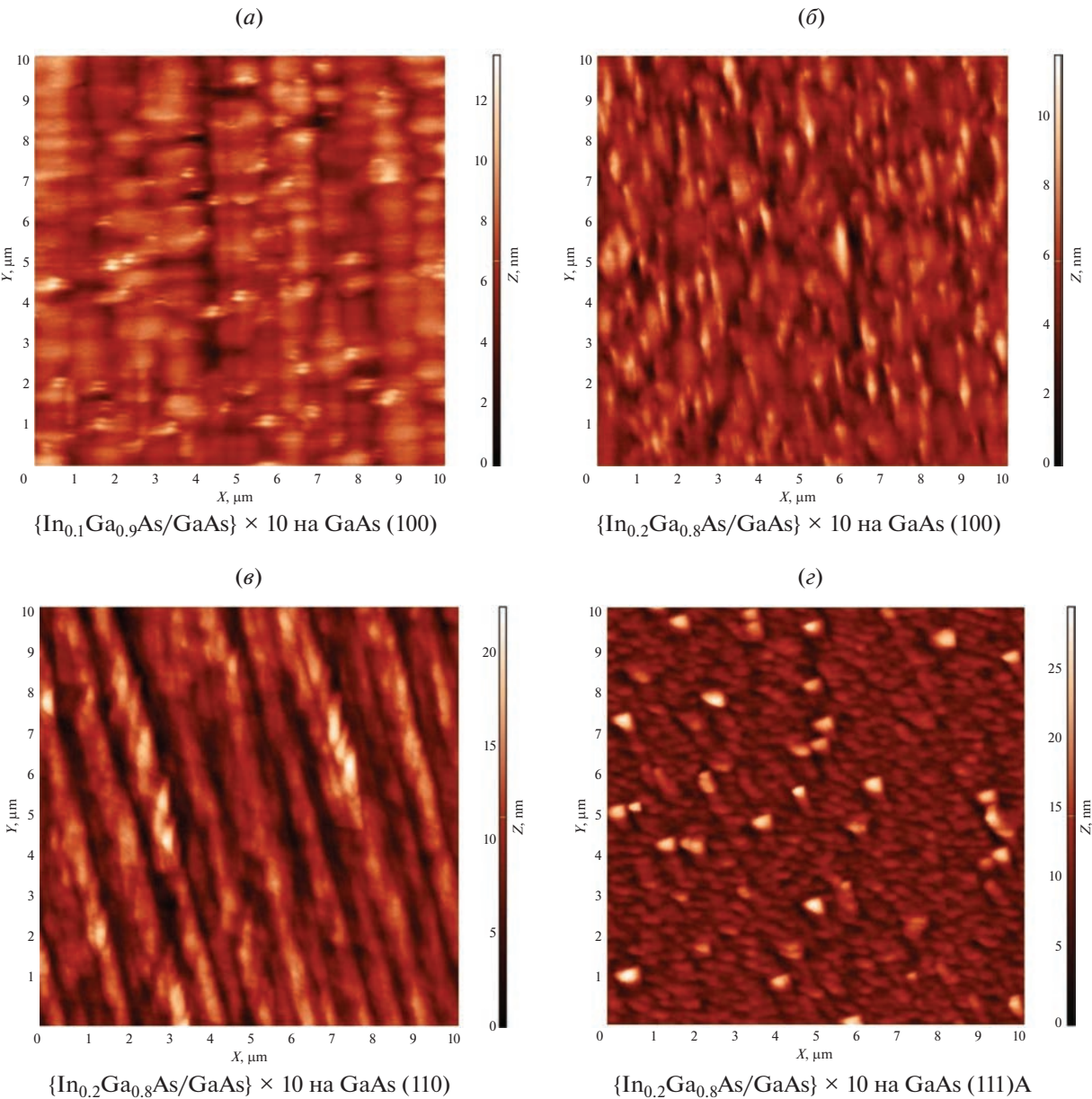


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности исследуемых гетероструктур, размер скана 10 × 10 мкм.

Таблица 2. Параметры морфологии поверхности выращенных сверхрешеток (тип рельефа и среднеквадратичная шероховатость R_q , измеренная по областям различной площади)

№ образца	x	Ориентация подложки	Рельеф поверхности	R_q , нм		
				5 × 5 мкм	10 × 10 мкм	30 × 30 мкм
105	0.1	(100)	Поперечно-полосатый	1.2	1.3	1.5
103		(110)	Хаотичный, однородно распределенные бугорки и углубления 0.4 × 0.5 мкм	10.5	12.2	13.7
104		(111)A	Хаотичный, отдельные высокие островки 0.5 × 1.0 мкм	20.9	21.1	25.8
106	0.2	(100)	Поперечно-полосатый	1.4	1.2	1.9
102		(110)	Параллельные прямолинейные гребни	3.1	3.2	3.4
102		(111)A	Анизотропный, ориентированные удлиненные зерна 0.2 × 0.4 мкм	2.8	3.0	8.2

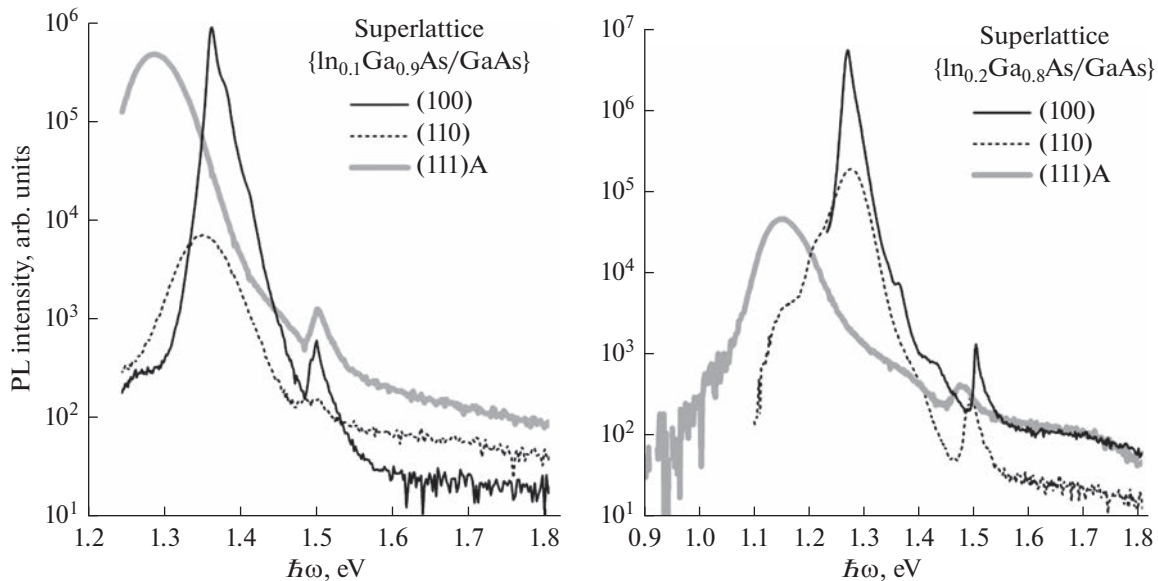


Рис. 3. Спектры ФЛ исследуемых гетероструктур, измеренные при температуре 77 К.

разцов самые шероховатые во всей серии исследованных образцов.

Несмотря на то, что толщина каждого отдельного слоя $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ была меньше критической для данного состава, упругие напряжения, тем не менее, релаксировали (судя по рельефу поверхностей гетероструктур). Причина заключается в большом числе псевдоморфных слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ в каждой гетероструктуре, а также в том, что они отделены друг от друга достаточно тонкими слоями GaAs. В результате суммарная упругая энергия слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, заключенная в единице объема сверхрешетки, превысила некоторое пороговое значение, и произошла релаксация (возможно, частичная).

4. СПЕКТРЫ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Спектры ФЛ исследуемых сверхрешеток показаны на рис. 3. На спектрах ФЛ всех образцов наблюдаются два пика. Слабый пик с максимумом вблизи 1.50 эВ соответствует слоям GaAs. Второй, более интенсивный пик соответствует оптическим межзонным переходам в КЯ InGaAs/GaAs . Его положение зависит от содержания индия x в слое $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, а также от ориентации подложки. Видно, что выращенная на подложке (111)А сверхрешетка демонстрирует пик, сдвинутый в сторону меньших энергий по сравнению со сверхрешеткой на стандартной подложке (100), в то время как пик сверхрешетки на подложке (110) либо мало смещен ($x = 0.1$), либо вовсе не смещен ($x = 0.2$) по энергии относительно пика сверхрешетки на подложке (100). Замеченная закономерность может свидетельствовать о существовании встроенного поперечного поля в сверхрешетках на

подложках (111)А. Однако сдвиг пика ФЛ также мог быть вызван неодинаковым реальным содержанием индия в КЯ из-за различного поведения атомов In на поверхностях (100), (110) и (111)А.

Дополнительное подтверждение того, что причиной красного смещения пика ФЛ является встроенное поперечное пьезоэлектрическое поле, заключается в изменении положения пика в зависимости от мощности лазерного излучения, возбуждающего ФЛ. Пик сверхрешетки на (110) не меняет своего положения при уменьшении мощности фотовозбуждения, а пик сверхрешетки на (111)А смещается в сторону меньших энергий, как видно из рис. 4. Данное наблюдение объясняется тем, что электрическое поле экранируется фотовозбужденными носителями заряда, и при их малой концентрации красное смещение пика сверхрешетки, вызванное квантово-размерным эффектом Штарка в случае поперечного поля, проявляется сильнее, чем при большой концентрации [7, 8] (заметим, что пик от слоев GaAs при 1.50 эВ при этом не смещается, поскольку слои GaAs не напряжены и в них не образуется пьезоэлектрическое поле). В случае же латерального поля квантово-размерного эффекта Штарка нет, поэтому экранирование латерального поля не отражается на энергии электронных переходов в сверхрешетке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом молекулярно-лучевой эпитаксии выращены 10-периодные сверхрешетки с псевдоморфными квантовыми ямами $\{\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As/GaAs}\}$ с мольной долей индия $x = 0.1$ и 0.2 , каждая из них —

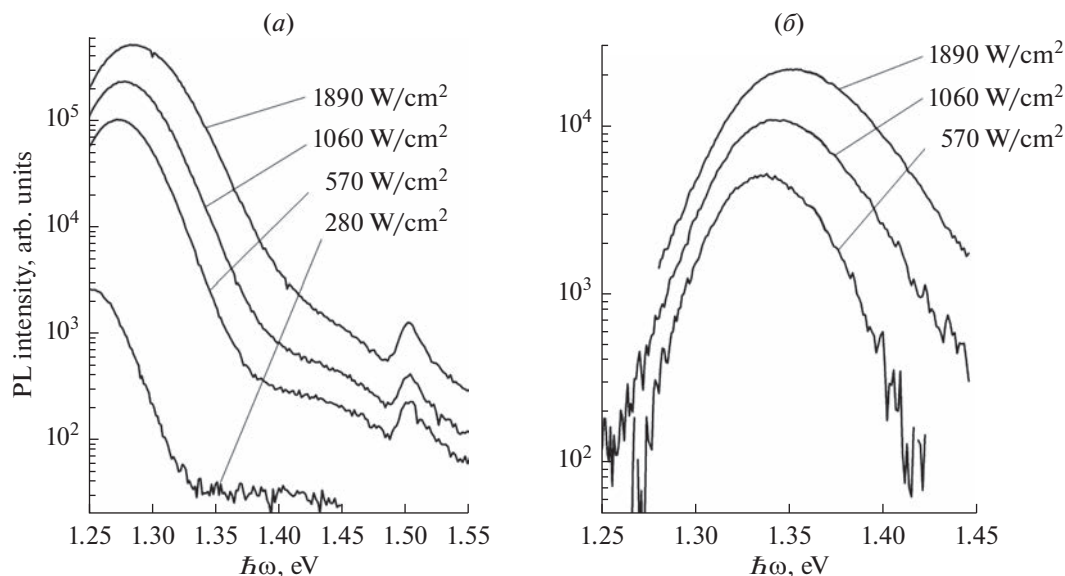


Рис. 4. Смещение пика ФЛ от гетероструктур, выращенных на подложках GaAs (111)A, в зависимости от плотности мощности лазерного возбуждения: *a* – $\{\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}/\text{GaAs}\} \times 10$; *б* – $\{\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}/\text{GaAs}\} \times 10$.

на подложках GaAs (100), (110) и (111)A. На поверхности сверхрешеток с помощью АСМ наблюдается поперечно-полосатый рельеф либо его отдельные черты, что свидетельствует о регулируемой релаксации упругих напряжений в $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ слоях. Такая релаксация происходит посредством образования равномерной сетки однородно распределенных дислокаций и обеспечивается оптимально выбранным режимом эпитаксиального роста. В квантовых ямах сверхрешеток на подложках GaAs (111)A образовалось встроенное пьезоэлектрическое поле, направленное перпендикулярно плоскости слоев, которое проявилось в форме красного смещения пика на спектре ФЛ по сравнению со спектрами ФЛ сверхрешеток на стандартных подложках (100), причем это смещение увеличивается при уменьшении мощности фотовозбуждения. Пик на спектрах ФЛ от сверхрешеток на подложках GaAs (110) по сравнению со спектрами ФЛ сверхрешеток на стандартных подложках (100) не сдвинут, а также не смещается при изменении мощности фотовозбуждения.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00656, <https://rscf.ru/project/22-19-00656/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ilg M., Ploog K.H., Trampert A.* Lateral piezoelectric fields in strained semiconductor heterostructures // *Physical Review B*. 1994. V. 50. I. 23. P. 17111. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17111>
2. *Smith D.L., Mailhot C.* Theory of semiconductor superlattice electronic structure // *Reviews of Modern Physics*. 1990. V. 62. № 1. P. 173–234. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.62.173>
3. *Takeuchi H., Yanagisawa J., Hasegawa T., Nakayama M.* Enhancement of terahertz electromagnetic wave emission from an undoped GaAs/n-type GaAs epitaxial layer structure // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 93. P. 081916. <https://doi.org/10.1063/1.2976436>
4. *Галиев Г.Б., Пушкарёв С.С., Буряков А.М., Билык В.Р., Мишина Е.Д., Климов Е.А., Васильевский И.С., Мальцев П.П.* Генерация и детектирование терагерцового излучения в низкотемпературных эпитаксиальных пленках GaAs на подложках GaAs с ориентациями (100) и (111)A // *Физика и техника полупроводников*. 2017. Т. 51. Вып. 4. С. 529–534. <https://doi.org/10.21883/FTP.2017.04.44347.8408>
5. *Буряков А.М., Билык В.Р., Мишина Е.Д., Галиев Г.Б., Климов Е.А., Мальцев П.П., Пушкарёв С.С.* Генерация терагерцового излучения низкотемпературными мультислойными эпитаксиальными пленками *i*-LT-GaAs/n-GaAs на подложках GaAs с ориентациями (100) и (111)A // *Нано- и микросистемная техника*. 2017. Т. 19. № 2. С. 77–84. <https://doi.org/10.17587/nmst.19.77-84>
6. *Галиев Г.Б., Грехов М.М., Китаева Г.Х., Климов Е.А., Ключков А.Н., Коленцова О.С., Корниенко В.В., Кузнецов К.А., Мальцев П.П., Пушкарёв С.С.* Генерация терагерцового излучения в низкотемпературных эпитаксиальных пленках InGaAs на подложках InP с ориентациями (100) и (411)A // *Физика и техника полупроводников*. 2017. Т. 51. Вып. 3. С. 322–330. <https://doi.org/10.21883/FTP.2017.03.44201.8312>
7. *Vaccaro P.O., Takahashi M., Fujita K., Watanabe T.* Growth by molecular beam epitaxy and photoluminescence of InGaAs/GaAs quantum wells on GaAs (111)A

- substrates // *Journal of Applied Physics*. 1994. V. 76. P. 8037–8041.
<https://doi.org/10.1063/1.357923>
8. *Khoo E.A., David J.P.R., Woodhead J., Grey R., Rees G.* Photoluminescence linewidths of piezoelectric quantum wells // *Applied Physics Letters*. 1999. V. 75. P. 1929–1931.
<https://doi.org/10.1063/1.124874>
9. *Chin A., Lee K.* High quality Al(Ga)As/GaAs/Al(Ga)As quantum wells grown on (111)A GaAs substrates // *Applied Physics Letters*. 1996. V. 68. P. 3437–3439.
<https://doi.org/10.1063/1.115785>
10. *Галиев Г.Б., Васильевский И.С., Климов Е.А., Моке-ров В.Г., Черечукин А.А.* Влияние температуры роста спейсерного слоя на подвижность двумерного электронного газа в РНЕМТ-структурах // *ФТП*. 2006. Вып. 12. С. 1479–1483.
11. *Romanato F., Napolitani E., Carnera A., Drigo A.V., Lazzarini L., Salviati G., Ferrari C., Bosacchi A., Franchi S.* Strain relaxation in graded composition $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ buffer layers // *J. Appl. Phys.* 1999. V. 86. P. 4748–4755.
<https://doi.org/10.1063/1.371439>
12. *Choi H., Jeong Y., Cho J., Jeon M.H.* Effectiveness of non-linear graded buffers for In(Ga,Al)As metamorphic layers grown on GaAs (001) // *J. Cryst. Growth*. 2009. V. 311. P. 1091–1095.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.10.116>

ПРЕЦИЗИОННАЯ ТОМОГРАФИЯ КУДИТОВ

© 2023 г. Ю. И. Богданов¹, *, Н. А. Богданова¹, Ю. А. Кузнецов¹,
К. Б. Кокшаров¹, В. Ф. Лукичёв¹

¹ФТИАН им. К.А. Валиева РАН, Москва, Россия

*E-mail: bogdanov_yurii@inbox.ru

Поступила в редакцию 09.12.2022 г.

После доработки 20.12.2022 г.

Принята к публикации 22.12.2022 г.

Многоуровневые квантовые состояния (кудиты) представляют собой перспективную платформу для масштабируемых квантовых вычислений. В настоящей работе представлен метод высокоточного контроля таких систем с помощью нечетких квантовых измерений. Разработанный метод применяется для прецизионной реконструкции квантовых состояний в условиях существенного влияния декогерентизации и квантовых шумов. Рассмотрены протоколы квантовых измерений на основе взаимно- несмещенных базисов различных размерностей. Исследованы характеристики точности наборов случайных состояний, равномерно распределенных по мере Хаара.

Ключевые слова: кубиты, кудиты, нечеткие квантовые измерения, квантовая томография, декогерентизация

DOI: 10.31857/S0544126923700308, **EDN:** UDMMYA

1. ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что перспективность квантовых компьютеров обусловлена тем, что некоторые вычислительные задачи могут выполняться экспоненциально быстрее на квантовом процессоре по сравнению с любым современным или перспективным классическим суперкомпьютером [1, 2]. Фундаментальная проблема заключается в создании высокопроизводительного процессора, способного выполнять квантовые алгоритмы в экспоненциально большом вычислительном пространстве. В настоящее время предложены многие десятки различных физических платформ, на которых могут быть реализованы квантовые вычисления. Среди наиболее перспективных платформ можно выделить некоторые, в том числе системы на основе ионов в ловушках, системы на основе атомов в ловушках, сверхпроводниковые процессоры и фотонные чипы.

Несмотря на интенсивное развитие квантового компьютеринга в течение более, чем четверть века, создание полномасштабного квантового компьютера все еще остается недостижимой мечтой для современных технологий. Вместе с тем, исследования, выполненные в последние годы, показали, что квантовое ускорение достижимо в реальной системе и не запрещено никакими скрытыми физическими законами. Можно констатировать, что существенный прогресс в области экспериментальных и технологических исследований вселяет реальную

надежду на создание в среднесрочной перспективе квантовых вычислительных устройств, способных решать практически важные задачи.

Достигнутый уровень квантовых информационных разработок провозглашает новую эру NISQ (Noisy Intermediate Scale Quantum) — технологий. Такие технологии, сами по себе, еще до создания полномасштабных квантовых компьютеров, открывают новые довольно широкие вычислительные возможности, которые включают в себя методы оптимизации, машинное обучение, материаловедение, химию, а также ряд других научных и практических областей.

Необходимо обеспечить непрерывное совершенствование NISQ-технологий с тем, чтобы с течением времени открывались бы возможности для решения все более сложных задач. Для решения поставленных задач критически важно разработать систему непрерывного мониторинга и прогнозирования характеристик точности и эффективности квантовых информационных устройств в зависимости от степени их интеграции для вычислительных задач различной сложности и для различных уровней декогерентизации и квантовых шумов [3–6].

Наряду с математическим моделированием квантовых операций и алгоритмов необходимо осуществлять их контроль в условиях реального эксперимента. Основным инструментом для этих целей служит томография квантовых состояний

и процессов [7–11], которая призвана обеспечить интерфейс между разработкой элементной базы квантовых компьютеров и симуляторов и ее практическим воплощением. Методы численного анализа и статистического моделирования с учетом влияния квантовых шумов, а также результатов технологических и экспериментальных исследований позволяют дать исчерпывающую оценку качеству и эффективности проектируемых квантовых регистров, сформулировать требования к экспериментальному оборудованию и технологии, посредством обратной связи развиваемый подход позволяет наилучшим образом распорядиться имеющимися ресурсами для оптимизации процесса разработки квантовых информационных технологий.

В настоящем исследовании акцент сделан на кудиты, которые представляют собой перспективную платформу для масштабируемых квантовых вычислений [12, 13]. Квантовая томография и прецизионный контроль многоуровневых систем представляют собой актуальную задачу квантовых информационных технологий [14, 15]. С математической точки зрения измерение квантовых состояний кудитов произвольных размерностей связано с измерением квантовых состояний частиц с произвольным спином [16]. Высокая точность измерений состояний кудитов может быть обеспечена посредством реализации высокосимметричных протоколов квантовых измерений [17, 18].

2. ПРОТОКОЛЫ КВАНТОВЫХ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ТОЧНОСТЬ

В соответствии с основными принципами квантовой механики, вероятность обнаружить квантовую систему в состоянии $|\phi\rangle$ при условии, что она была приготовлена в состоянии $|\psi\rangle$, может быть записана в следующем виде:

$$P = |\langle\phi|\psi\rangle|^2. \quad (1)$$

Согласно принципу дополнительности Н. Бора, различные проекционные измерения образуют совокупность взаимно-дополнительных измерений. Рассматриваемая совокупность, в свою очередь, образует протокол квантовых измерений. Вся совокупность квантовых измерений протокола может быть компактно представлена в матричном виде [9–11]:

$$M_j = X_{jl}c_l, \quad j = 1, 2, \dots, m. \quad (2)$$

Здесь c_l , $l = 1, 2, \dots, s$ — компоненты вектора состояния в гильбертовом пространстве размерности s . По повторяющемуся индексу l в формуле (2) предполагается суммирование. Протокол описывает m проекций квантового состояния (поэтому имеет m строк). M_j есть амплитуда вероятности j -ой кван-

товой проекции. Вероятности λ_j соответствующих измерений задаются квадратами модулей амплитуд:

$$\lambda_j = |M_j|^2. \quad (3)$$

Матрица с компонентами X_{jl} , имеющая m строк и s столбцов задает так называемую аппаратную матрицу протокола квантовых измерений [9–11].

Именно эта матрица описывает формально математически всю совокупность взаимно-дополнительных измерений (j -ая строка матрицы X задает бра-вектор $\langle\phi_j|$ соответствующего проекционного измерения в формуле (2)).

Для смешанного состояния с матрицей плотности ρ соответствующая вероятность регистрации событий, отвечающих j -ой строке протокола, есть:

$$\lambda_j = \text{tr}(\Lambda_j \rho). \quad (4)$$

Здесь $\Lambda_j = X_j^+ X_j$ — оператор измерения, X_j есть j -ая строка аппаратной матрицы X .

Пусть матрица, отвечающая сумме всех операторов измерения Λ_j и равная $X^+ X$, пропорциональна единичной матрице I :

$$\sum_{j=1}^m \Lambda_j = aI, \quad (5)$$

где a — некоторая положительная постоянная.

Протокол, удовлетворяющий условию (5), отвечает так называемому неортогональному разложению единицы. Оказывается, что путем перехода в пространство более высокой размерности такой протокол может быть сведен к традиционным измерениям фон Неймана, основанным на ортогональном разложении единицы [19].

Рассматриваемый переход в пространство более высокой размерности основан на стандартной процедуре ортогонального (унитарного) дополнения. Для этого осуществим перенормировку аппаратной матрицы X согласно следующему

правилу: $X \rightarrow \frac{1}{\sqrt{a}} X$. В результате указанного пре-

образования столбцы новой матрицы X будут образовывать совокупность (набор) из s ортонормированных векторов размерности m ($s < m$). Теперь посредством стандартной процедуры ортогонального (унитарного) дополнения, путем добавления еще $m - s$ столбцов справа, мы сможем расширить нашу прямоугольную аппаратную матрицу X размерности $m \times s$ до квадратной унитарной матрицы U размерности $m \times m$. Заметим, что процедура ортогонального дополнения определена с точностью до широкого произвола, но это обстоятельство не имеет существенного значения, по-

скольку все возможные унитарные матрицы, которые можно получить в рамках рассматриваемой процедуры, соответствуют эквивалентным допустимым решениям поставленной задачи.

С физической точки зрения мы можем наглядно представить себе, что имеем дело с m -уровневой квантовой системой (атомной, ионной, молекулярной и пр.), в которой s уровней (например, низших) отвечают кудиту, а остальные $m - s$ уровней являются вспомогательными. Вектор состояния в такой расширенной m -уровневой системе представляет собой столбец из m комплексных амплитуд вероятности $c_0, c_1, \dots, c_{m-1}$. При этом, при приготовлению кудита отвечает такая ситуация, когда первые s амплитуд $c_0, c_1, \dots, c_{s-1}$, вообще говоря, ненулевые, а остальные — строго равны нулю. Реализация протокола квантовых измерений сводится к унитарному преобразованию U , построенному в рамках процедуры ортогонального дополнения, с последующим считыванием населенностей всех m уровней. Важно заметить, что физическая реализация такого рода протоколов квантовых измерений, безусловно, является весьма трудной задачей, особенно когда размерность m велика. Однако, для нас важна скорее принципиальная возможность такого рода квантовых измерений, а не их технологическая реализация. Заметим также, что в реальных экспериментах, вероятности, отвечающие различным строкам протокола, часто измеряются по отдельности, независимо друг от друга (смотри, например, работы [20–22]).

Точность восстановления (Fidelity) для чистых квантовых состояний определяется следующей формулой:

$$F = |\langle c_0 | c \rangle|^2. \quad (6)$$

Здесь $|c\rangle$ является вектором столбцом, состоящим из s комплексных амплитуд вероятностей $c_0, \dots, c_{s-1}$. В общем случае точность вычисляется по следующему выражению

$$F = \left(\text{Tr} \sqrt{\rho_0^{1/2} \rho \rho_0^{1/2}} \right)^2, \quad (7)$$

где ρ_0 теоретическая матрица плотности квантового состояния, а ρ — реконструированная матрица плотности.

Если томография выполняется по методу максимального правдоподобия, то в асимптотическом пределе, при больших объемах выборки, возникает статистическое распределение потерь точности для величины $dF = 1 - F$, которая оказывается распределенной согласно обобщенному χ^2 -распределению [9–11].

Распределение потерь точности можно получить при помощи матрицы полной информации H [9]. Пусть r — ранг квантового состояния (число нену-

левых собственных значений матрицы плотности). При этом оказывается, что наибольшее собственное значение матрицы H отвечает за нормировку квантового состояния. Оказывается также, что в случае томографически полного протокола имеется ровно r^2 несущественных нулевых собственных значений, которые необходимо отбросить. Оставшиеся $v_p = (2s - r)r - 1$ ненулевых собственных значений обозначим как h_j ($j = 1, \dots, v_p$) и введем вектор d согласно формуле:

$$d_j = \frac{1}{2h_j}, \quad j = 1, \dots, v_p. \quad (8)$$

Искомое теоретическое распределение потерь точности будет

$$1 - F = \sum_{j=1}^{v_p} d_j \xi_j^2, \quad (9)$$

где $\xi_j \sim N(0, 1)$ — независимые нормально распределенные случайные величины с нулевым средним и единичной дисперсией.

Удобно ввести среднюю функцию потерь точности, которая асимптотически не зависит от объема выборки n [9–11, 23].

$$L = n \langle 1 - F \rangle \quad (10)$$

Можно показать [23], что для протоколов POVM, сводящихся к разложению единицы, минимальные возможные потери точности определяются формулой:

$$L_{\min} = \frac{v_p^2}{4(s-1)}. \quad (11)$$

В случае чистых состояний, когда $r = 1$, формула (11) принимает более простой вид:

$$L_{\min} = s - 1. \quad (12)$$

Эффективность квантового протокола есть отношения средних потерь точности к теоретическому минимуму.

$$\eta = \frac{\langle 1 - F \rangle_{\min}}{\langle 1 - F \rangle} = \frac{v_p^2}{4L(s-1)}. \quad (13)$$

В настоящем исследовании рассматривались проекционные измерения во взаимно-несмещенных базисах (MUB — *mutually unbiased bases*) [24–28]. Пусть векторы $|e_i\rangle$ и $|f_j\rangle$ образуют два различных ортонормированных базиса. Данные базисы называют взаимно-несмещенными, если выполняются следующие соотношения:

$$|\langle e_i | f_j \rangle|^2 = \frac{1}{s}, \quad i, j = 0, \dots, s-1. \quad (14)$$

В настоящей работе рассматривались MUB-протоколы в пространствах размерностей $s = 2, 3, 4, 5, 8$.

Таблица 1. Потери точности для протоколов на основе взаимно-несмещенных базисов для различных размерностей. Представлены средние значения для случайных состояний, равномерно распределенных по мере Хаара

s	L	$L_{\min}$
2	1.08333 ± 0.00037	1
3	2.20440 ± 0.00091	2
4	3.27362 ± 0.00082	3
5	4.3245 ± 0.0011	4
8	7.39304 ± 0.00062	7

Число взаимно-несмещенных базисов в этих случаях есть $s + 1$, поэтому общее число строк протокола есть $m = s(s + 1)$. Заметим, что измерения во всех $s + 1$ взаимно-несмещенных базисах обеспечивают информационную полноту, которая дает возможность реконструкции произвольного состояния (чистого или смешанного).

Для рассматриваемых MUB-протоколов в табл. 1 представлена точность реконструкции чистых случайных квантовых состояний, равномерно распределенных по мере Хаара. Результаты получены методом моделирования с использованием матрицы полной информации. Мы видим из таблицы, что MUB-протоколы способны обеспечить точность, которая довольно близка к максимально возможной точности, которая может быть достигнута согласно формуле (12).

$$U = \exp(-iH\theta) = \exp(-i\theta(b + b^\dagger) \otimes a^\dagger a). \quad (17)$$

Здесь θ — параметр преобразования (фиктивное время).

Операторы преобразования Крауса E_k могут быть вычислены как матричные элементы блочной матрицы U

$$E_k = \langle k | U | 0 \rangle. \quad (18)$$

Здесь m — число операторов Крауса, $|0\rangle, \dots, |m\rangle$ — ортонормированные состояния среды (столбцы длины m). Отметим, что формула (18) записана в блочном представлении матриц. В развернутой записи под $|0\rangle$ нужно понимать $|0\rangle \otimes I_s$, где I_s — единичная матрица размерности $s \times s$. Аналогично, вместо $\langle k |$ нужно брать $\langle k | \otimes I_s$ и т.д.

В случае кубитов операторы Крауса (18) эквивалентны операторам (15) при условии [29]:

$$\gamma = \sin^2 \theta. \quad (19)$$

На основе элементов преобразования Крауса может быть построена хитрая матрица, играющая ключевую роль в томографии квантовых процес-

3. ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОЙ РЕЛАКСАЦИИ НА ТОЧНОСТЬ ТОМОГРАФИИ КУДИТОВ

Рассмотрим теперь влияние фазовой релаксации на квантовые состояния кудитов. Предлагаемая модель представляет собой обобщение на случай релаксации кудитов результатов работы [29], нацеленной на исследование релаксации кубитов.

Операторы Крауса для фазовой релаксации отдельного кубита можно представить в виде:

$$E_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \sqrt{1-\gamma} \end{pmatrix}, \quad E_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{\gamma} \end{pmatrix}. \quad (15)$$

Параметр $0 \leq \gamma \leq 1$ определяет интенсивность фазовой релаксации.

Для моделирования фазовой релаксации будем рассматривать следующий гамильтониан взаимодействия

$$H = (b + b^\dagger) \otimes a^\dagger a. \quad (16)$$

Здесь операторы уничтожения и рождения b и $b^\dagger$ относятся к кудиту окружения, a и $a^\dagger$ — к физическому кудиту. В качестве таких операторов будем использовать операторы уничтожения и рождения осциллятора, урезанные до размерности кудита s . Унитарное преобразование, задаваемое данным гамильтонианом есть:

сов. Возьмем матрицу E_1 размерности $s \times s$ и вытянем ее в столбец e_1 длины s^2 (при вытягивании второй столбец поместим под первым и т.д.). Полученный столбец e_1 будет первым столбцом некоторой матрицы e . Аналогичным образом матрица E_2 задаст второй столбец матрицы e и т.д.

На основе полученной матрицы e определим теперь матрицу χ размерности $s^2 \times s^2$ по формуле:

$$\chi = ee^\dagger. \quad (20)$$

Важно, что матрицу χ можно интерпретировать как некоторую матрицу плотности в гильбертовом пространстве размерности s^2 . Тем самым, любое квантовое преобразование сводится к некоторому состоянию в гильбертовом пространстве большей размерности — так называемый изоморфизм Чоя—Ямилковского (Choi—Jamolkowski).

Введем оператор эволюции G . Пусть матрицы плотности ρ_{in} и ρ_{out} вытянуты в столбцы длины s^2 .

Тогда, в силу линейности квантовой операции, можно записать:

$$\rho_{out} = G\rho_{in}. \quad (21)$$

Здесь G задает соответствующую матрицу эволюции размерности $s^2 \times s^2$.

Важно отметить, что матрицы G и χ составлены из одних и тех же элементов (однако, порядок следования этих элементов различен).

Можно показать, что соответствие между индексами рассматриваемых матриц задается следующим правилом:

$$G_{m+s(n-1), j+s(k-1)} = \chi_{(j-1)s+m, (k-1)s+n} \quad (22)$$

$$j, k, m, n = 1, 2, \dots, s$$

Важный частный случай представляют собой однородные во времени марковские процессы. Пусть $G_0 = G(\Delta t)$ – матрица эволюции системы за время Δt . Тогда N шагов такой эволюции, т.е. эволюция за время $t = N\Delta t$ будет определяться оператором G , который имеет следующий простой вид:

$$G = (G_0)^N \quad (23)$$

Формулу (9) можно переписать в следующем эквивалентном виде:

$$G = \exp(N \ln G_0). \quad (24)$$

Условие марковости квантовой операции означает, что время, в течение которого среда “помнит”

о своих корреляциях с системой, пренебрежимо мало. На языке унитарного представления квантовой операции это можно пояснить следующим образом. Предположим, как обычно, что на входе совместное состояние среды и системы не запутано и дается тензорным произведением $|0\rangle\langle 0| \otimes \rho_{in}$. В результате унитарной эволюции, задаваемой матрицей U , на выходе возникает запутанное совместное состояние $U|0\rangle\langle 0| \otimes \rho_{in}U^\dagger$. Процесс “забывания” корреляций между системой и средой характеризуется тем, что через небольшое время Δt их совместное состояние снова становится несцепленным и определяется тензорным произведением $|0\rangle\langle 0| \otimes \rho_{out}$, т.е.:

$$U|0\rangle\langle 0| \otimes \rho_{in}U^\dagger \xrightarrow{\text{decoherence}} |0\rangle\langle 0| \otimes \rho_{out}. \quad (25)$$

Рассмотрим инфинитезимальное преобразование, отвечающее малому фиктивному времени $\theta_0 \ll 1$. Пусть $\gamma_0 = \sin^2 \theta_0$, тогда $\gamma_0 \ll 1$. Тогда, если число шагов N эволюции не слишком велико, то $\gamma_0 N \ll 1$ и имеет место слабая декогерентизация. Напротив, при достаточно больших N получим $\gamma_0 N \gg 1$ и будем иметь сильную декогерентизацию.

Пусть $0 \leq \gamma \leq 1$ – исходный феноменологический параметр, описывающий фазовую релаксацию. Возьмем инфинитезимальный параметр γ_0 согласно формуле:

$$\gamma_0 = \frac{-\ln(1-\gamma)}{N}. \quad (26)$$

Если параметр $N \gg 1$ взять достаточно большим, то итоговая эволюция не будет зависеть от N .

Из (26) следует, что $\gamma_0 N = -\ln(1-\gamma)$. Тогда, если $\gamma \ll 1$, то $\gamma_0 N = -\ln(1-\gamma) \approx \gamma$ и будем иметь слабую фазовую релаксацию. Напротив, если $\gamma \rightarrow 1$, то $\gamma_0 N = -\ln(1-\gamma) \rightarrow \infty$ и будем иметь сильную фазовую релаксацию. В пределе $\gamma \rightarrow 1$ все

недиагональные элементы матрицы плотности (когерентности) стремятся к нулю и матрица плотности становится диагональной, при этом диагональные элементы (населенности) не изменяются в процессе эволюции.

4. НЕЧЕТКИЕ КВАНТОВЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Рассмотрим открытую квантовую систему, состояние которой в начальный момент времени задается с помощью матрицы плотности ρ_{in} . Будучи открытой, система находится в процессе неконтролируемого обмена информацией со своим окружением, что приводит к декогерентизации рассматриваемого состояния. Данный процесс может быть описан операторной суммой, когда состояние на выходе канала определяется формулой $\rho_{out} = \sum_k E_k \rho_{in} E_k^\dagger$ [1]. Здесь E_k – элементы преобразования, или операторы Крауса.

Вероятность регистрации события j при томографии состояния ρ_{out} , определяемая по формуле (4), есть

$$\lambda_j = \text{Tr}(\Lambda_j \rho_{out}) = \text{Tr}\left(\Lambda_j \sum_k E_k \rho_{in} E_k^\dagger\right) = \text{Tr}\left(\Lambda_j^{\text{mixed}} \rho_{in}\right). \quad (27)$$

Таблица 2. Сравнение модели нечетких квантовых измерений со стандартной моделью в приложении к сверхпроводниковым кубитам на облачном квантовом процессоре IBM

Состояние	Fidelity (стандартная модель)	Fidelity (модель нечетких измерений)	Превосходство (фактор уменьшения потерь точности)
$c=[1;-1]/\sqrt{2}$	0.96640	0.999765	142.7
$c=[1;1]/\sqrt{2}$	0.99171	0.999275	11.44
$c=[1, 1]/\sqrt{2}$	0.99646	0.999782	16.26
$c=[1;-1]/\sqrt{2}$	0.96463	0.998001	17.69

Здесь введены операторы смешанных (нечетких) измерений:

$$\Lambda_j^{mixed} = \sum_k E_k^+ \Lambda_j E_k. \quad (28)$$

С точки зрения вероятности регистрации событий томография состояния ρ_{out} протоколом с операторами измерения Λ_j эквивалентна томографии состояния ρ_{in} протоколом с операторами измерения Λ_j^{mixed} . Это позволяет нам реконструировать начальное состояние системы таким, какое оно было до того, как начало деградировать из-за взаимодействия со своим окружением. Другими словами, канал с декогерентизацией становится частью обобщенной измерительной установки, которая работает непосредственно с начальным состоянием. В то же время, как будет показано ниже, наличие декогерентизации приводит к определенной деградации точности восстановления. Эта деградация возрастает с увеличением уровня квантовых шумов. Для компенсации рассматриваемого эффекта необходимо увеличивать количество представителей статистического ансамбля. Другим условием применимости разрабатываемого метода является необходимость обладания полной информацией о характеристиках шума в канале (например, нужно знать вид операторов E_k или состояния Чоя–Ямилковского [1]). Для получения этой информации в реальных экспериментах, следует предварительно провести томографию квантового процесса в рассматриваемом канале [30–35].

В табл. 2 ниже представлены результаты квантовой томографии в рамках процедуры нечетких измерений для некоторых состояний на квантовом процессоре IBM.

На первом этапе были оценены вероятности ошибок p_{01} (регистрация “ноля”, когда на самом деле “единица”) и p_{10} (регистрация “единицы”, когда на самом деле “ноль”). Из 1024 состояний “0” 16 были зарегистрированы как “1”, поэтому вероятность ошибочной регистрации 1, когда на самом деле 0 есть: $p_{10} = 16/1024 = 0.0156$. Аналогично, из 1024 состояний “1” 85 были зарегистри-

рованы как “0”, поэтому вероятность ошибочной регистрации 0, когда на самом деле 1 есть: $p_{01} = 85/1024 = 0.0830$.

На втором этапе модель нечетких измерений была применена к оценке 4-х состояний, представлявших собой собственные векторы матриц Паули σ_x и σ_y . Объем выборки составлял $3 \cdot 1024 = 3072$ представителей (здесь множитель 3 отвечает трем взаимно-дополнительным распределениям вероятностей в протоколе квантовых измерений с симметрией куба [23]).

Из представленной таблицы мы видим, что использование модели нечетких измерений позволяет снизить потери точности в десятки, а иногда и в сотни раз.

На рис. 1 представлено исследование точности томографии 8-ми уровневого кудита ($s = 8$) в условиях фазовой релаксации ($\gamma = 0.05$) в рамках модели нечетких измерений в сравнении со стандартной моделью. Рассматривается томография чистых состояний, распределенных по мере Хара. Был применен протокол на основе 9-ти взаимно несмещенных базисов (MUB), объем выборки в каждом эксперименте составил 10^6 , число экспериментов 200, уровень фазовой релаксации $\gamma = 0.05$. При оценке влияния фазовой релаксации на квантовые состояния мы использовали модель, которая детально описана в нашей работе [34]. Полученные данные показывают, что фактор уменьшения потерь точности при использовании модели нечетких измерений по сравнению со стандартной составил 2200, что говорит о радикальном преимуществе модели нечетких измерений.

5. РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ КВАНТОВЫХ ИЗМЕРЕНИЙ С УЧЕТОМ ФАЗОВОЙ РЕЛАКСАЦИИ

В табл. 3 ниже представлены результаты проведенного исследования, направленного на изучение влияния фазовой релаксации на точность томографии кудитов. В качестве протоколов квантовых измерений рассматриваются совокупности взаим-

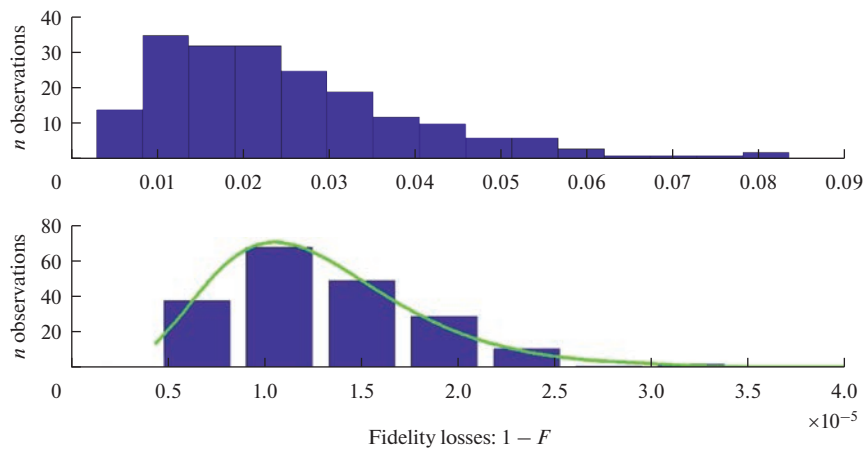


Рис. 1. Исследование точности томографии 8-ми уровневого кудита ($s = 8$) в условиях фазовой релаксации. Представлено сравнение стандартной томографии (вверху) с томографией в рамках модели нечетких измерений (внизу).

но-несмещенных базисов. Выполненное исследование базируется на матрице полной информации и универсальном распределении точности [9–11], а также на концепции нечетких измерений [36, 37].

Представлены результаты численных экспериментов (в каждом эксперименте 10 тысяч случайных состояний, равномерно распределенных по мере Хаара [38, 39]). В качестве меры качества квантовых измерений выбрана функция потерь L , определяемая формулой $L = \langle 1 - F \rangle n$ [9–11]. Здесь $\langle 1 - F \rangle$ – средние потери точности (потери

Fidelity), n – объем выборки (число представителей квантового статистического ансамбля). В первом столбце таблицы представлена размерность гильбертова пространства s , во втором – параметр фазовой релаксации γ , в третьем – средние потери точности для модели нечетких измерений, в четвертом – средние потери точности для стандартной модели при объеме выборки $n = 10000$, в пятом – фактор превосходства модели нечетких измерений над стандартными измерениями, в шестом – фактор превосходства гипотетических идеальных измерений над нечеткими.

Таблица 3. Влияние фазовой релаксации на точность томографии кудитов

s	γ	L_{fuzzy}	L	Фактор превосходства (fuzzy)	Фактор превосходства (ideal)
2	0	1.0833	1.0833	1	1
2	0.001	1.0850	1.6685	1.5378	1.0018
2	0.01	1.1014	16.849	15.298	1.016
2	0.1	1.2214	171.22	140.18	1.1266
3	0	2.205	2.205	1	1
3	0.001	2.211	4.956	2.2414	1.0041
3	0.01	2.277	50.112	22.011	1.0327
3	0.1	2.779	488.03	175.59	1.261
4	0	3.274	3.2743	1	1
4	0.001	3.301	9.9693	3.0201	1.0079
4	0.01	3.462	98.481	28.45	1.0568
4	0.1	4.740	913.86	192.8	1.4473
8	0	7.393	7.393	1	1
8	0.001	7.597	46.375	6.1039	1.0277
8	0.01	8.788	441.07	50.191	1.1886
8	0.1	18.527	2902.6	156.67	2.5059

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем исследовании разработан метод высокоточного контроля многоуровневых квантовых состояний (кудитов) с помощью нечетких квантовых измерений. Разработанный метод применяется для прецизионной реконструкции квантовых состояний в условиях существенного влияния декогерентизации и квантовых шумов. Рассмотрены протоколы квантовых измерений на основе взаимно-несмещенных базисов различных размерностей. Были выполнены исследования процессов декогерентизации, обусловленных фазовой релаксацией, для кудитов различных размерностей и для различных уровней квантовых шумов применительно к набору случайных состояний, равномерно распределенных по мере Хаара. Исследования показали радикальное превосходство модели нечетких квантовых измерений по сравнению со стандартной квантовой томографией.

Результаты исследования имеют практическое значение для задач обеспечения качества и эффективности квантовых информационных технологий на основе многоуровневых систем (кудитов).

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 22-12-00263. Раздел 2 “Протоколы квантовых измерений и их точность” выполнен при поддержке Фонда развития теоретической физики и математики “БАЗИС” (грант № 20-1-1-34-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nielsen Michael A., Chuang Isaac L. (2010). Quantum Computation and Quantum Information: 10th Anniversary Edition. Cambridge: Cambridge University Press.
2. Bogdanov Yu.I., Valiev K.A., Kokin A.A. Quantum computers: Achievements, implementation difficulties, and prospects // Russian Microelectronics, 2011. V. 40. № 4. PP. 225–236.
3. Богданов Ю.И., Фастовец Д.В., Бантыш Б.И., Черняский А.Ю., Семенихин И.А., Богданова Н.А., Катамадзе К.Г., Кузнецов Ю.А., Кокин А.А., Лукичев В.Ф. Методы анализа качества элементной базы квантовых информационных технологий // Квантовая электроника. 48 (11), 1016–1022 (2018).
4. Bogdanov Yu.I., Bantysh B.I., Chernyavskiy A.Yu., Lukichev V.F., and Orlikovsky A.A. Investigating the Effect of Amplitude and Phase Relaxation on the Quality of Quantum Information Technologies // Russian Microelectronics. 2015. V. 44. № 4. P. 225–230.
5. Богданов Ю.И., Богданова Н.А., Фастовец Д.В., Лукичев В.Ф. Решение уравнения Шредингера на квантовом компьютере методом Залки-Визнера с учетом квантовых шумов // Письма в ЖЭТФ. 2021. Т. 114. Выпуск 6. С. 391–399.
6. Bogdanov Yu.I. Quantum measurements and high-precision control of quantum states // Proc. of SPIE. V. 12157. 121571V (2022).
7. Banaszek K., Cramer M., Gross D. (ed.) 2012–2013 Focus on quantum tomography // New J. Phys. (focus issue) <http://iopscience.iop.org/1367-2630/page/Focus%20on%20Quantum%20Tomography>
8. D'Ariano G.M., Paris M.G.A., Sacchi M.F. Quantum State Estimation // Lecture Notes in Physics / ed. Paris M., Řeháček J. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004. V. 649. 519 p.
9. Bogdanov Yu.I. Unified statistical method for reconstructing quantum states by purification, JETP 135, 6, 1068 (2009).
10. Bogdanov Yu.I., Brida G., Genovese M., Kulik S.P., Moreva E.V., and Shurupov A.P. Statistical Estimation of the Efficiency of Quantum State Tomography Protocols // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 105. 010404. 4 p.
11. Bogdanov Yu.I., Brida G., Bukeev I.D., Genovese M., Kravtsov K.S., Kulik S.P., Moreva E.V., Soloviev A.A., Shurupov A.P. Statistical Estimation of Quantum Tomography Protocols Quality // Phys. Rev. A. 2011. V. 84. 042108. 19 p.
12. Kiktenko E.O., Fedorov A.K., Strakhov A.A., Man'ko V.I. Single qudit realization of the Deutsch algorithm using superconducting many-level quantum circuits // Phys. Lett. A. 379:22 (2015). 1409–1413
13. Kiktenko E.O., Nikolaeva A.S., Peng Xu, Shlyapnikov G.V., Fedorov A.K. Scalable quantum computing with qudits on a graph // J. Phys. A. 101:2 (2020), 22304. 7 pp. arXiv: 1909.08973.
14. Бантыш Б.И., Богданов Ю.И., Фастовец Д.В., Кузнецов Ю.А. Квантовая томография ионных кудитов // Наноиндустрия. 2020. Т. 13. № S5-3 (102). С. 790–793. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2020.13.5s.790.793>
15. Bantysh B.I., Bogdanov Yu.I. Quantum tomography of noisy ion-based qudits // Laser Phys. Lett. 2021. 18 015203 (Published 18 December 2020).
16. Bogdanov Yu.I. Quantum tomography of arbitrary spin states of particles: root approach // Proceedings of SPIE. 2006. V. 6264. 626403. 10 p.
17. Bogdanov Yu.I., Belinsky L.V. Finite frames constructed by solving Fekete problem and accuracy of quantum tomography protocols based on them // Proceedings of SPIE V.9440, International Conference on Micro- and Nano-Electronics 2014. 94401L
18. Богданов Ю.И., Белинский Л.В. Оптимизация протоколов томографии квантовых состояний на основе решения задачи Томсона // Труды ФТИАН. М. Наука. 2015. Т. 25. С. 90–98.
19. Holevo A.S. [Quantum Systems, Channels, Information], De Gruyter Studies in Mathematical Physics 16 (2012).
20. Bogdanov Y.I. et al. Qutrit State Engineering with Biphotons // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. № 23. P. 230503.
21. Bogdanov Y.I. et al. Statistical reconstruction of qutrits // Phys. Rev. A. 2004. V. 70. № 4. P. 042303.
22. Bogdanov Y.I., Krivitsky L.A., Kulik S.P. Statistical reconstruction of the quantum states of three-level optical systems // JETP Lett. 2003. V. 78. P. 352.

23. Bogdanov Y.I., Bukeyev I.D., Gavrichenko A.K. Studying Adequacy, Completeness, and Accuracy of Quantum Measurement // *Opt. Spectroscopy*. 2011. V. 111. № 4. P. 647–655.
24. Planat M., Rosu H.C., Perrine S. A Survey of Finite Algebraic Geometrical Structures Underlying Mutually Unbiased Quantum Measurements // *Foundations of Physics*. 2006. V. 36. P. 1662–1680. eprint: quant-ph/0409081.
25. Wootters W.K., Fields B.D. Optimal state-determination by mutually unbiased measurements // *Annals of Physics*. 1989. V. 191. № 2. P. 363–381.
26. Bengtsson I. Three Ways to Look at Mutually Unbiased Bases // *AIP Conference Proceedings*. AIP, 2007. V. 889. P. 40–51.
27. Durt T., Englert B.G., Bengtsson I., and Yczkowski K. On mutually unbiased bases // *Int. J. Quantum Inf.*, V. 8. № 4 PP. 535–640. 2010.
28. Klappenecker A., Rötteler M. Constructions of mutually unbiased bases // *International Conference on Finite Fields and Applications*. Springer, 2003. P. 137–144.
29. Богданов Ю.И., Лукичев В.Ф., Нуязин С.А., Орликовский А.А., Холево А.С., Чернявский А.Ю. Математическое моделирование влияния квантовых шумов на качество элементной базы квантовых компьютеров // *Труды ФТИАН. М. Наука*. 2012. Т. 22. С. 39–77.
30. Bogdanov Yu.I., Kalinkin A.A., Kulik S.P., Moreva E.V., Shershulin V.A. Quantum polarization transformations in anisotropic dispersive medium // *New Journal of Physics*. 2013. V. 15. 035012. 24 p.
31. Chuang I.L., Nielsen M.A. Prescription for experimental determination of the dynamics of a quantum black box // *J. Mod. Opt.* 44. 2455 (1997); arXiv: quant-ph/9610001.
32. Mohseni M., Reza khani A.T., Lidar D.A. Quantum-process tomography: Resource analysis of different strategies // *Phys. Rev. A* 77. 032322 (2008).
33. Bogdanov Yu.I., Nuyanzin S.A. Accuracy features for quantum process tomography using superconductor phase qubits // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics*, 2012. V. 76. № 2. PP. 139–142; arXiv: quant-ph/1106.2906.
34. Bogdanov Yu.I., Chernyavskiy A.Yu., Holevo A.S., Lukichev V.F., Orlikovsky A.A. Mathematical models of quantum noise // *Proc. SPIE* 8700, 870019 (2013).
35. Bogdanov Yu.I., Bantysh B.I., Kalinkin A.A., Kulik S.P., Moreva E.V., Shershulin V.A. Optical polarization echo: Manifestation and study by methods of quantum tomography of states and processes // *JETP* 118. 6. 845–855 (2014).
36. Bogdanov Yu.I., Bantysh B.I., Bogdanova N.A., Kvasnyu A.B., Lukichev V.F. Quantum states tomography with noisy measurement channels // *Proceedings of SPIE* 10224, International Conference on Micro- and Nano-Electronics 2016, 102242O (December 30, 2016).
37. Бантыш Б.И., Богданов Ю.И., Богданова Н.А., Кузнецов Ю.А. Прецизионная томография квантовых состояний в условиях нечетких квантовых измерений // *Труды ФТИАН. М. Наука*. 2020. Т. 29. С. 18–42.
38. Życzkowski K., Sommers H.-J. Induced measures in the space of mixed quantum states // *J. Phys. A. Math. Gen.* 2001. V. 34. № 35. P. 7111–7125.
39. Hayden P., Leung D., Shor P.W., Winter A. Randomizing quantum states: Constructions and applications, *Communications in Mathematical Physics*, 250(2), 371–391. (2004).

УДК 530.145

ЗАПИСЬ ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО СОСТОЯНИЯ ФОТОНА В КОРРЕЛИРОВАННЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ МАССИВА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

© 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 15.02.2023 г.

После доработки 01.03.2023 г.

Принята к публикации 02.03.2023 г.

Предложена схема преобразования транспортного фотонного кубита в стационарный кубит, представленный электронными состояниями квантовых точек. Выбор базисных состояний кубита в виде антисимметричных комбинаций возбужденных состояний массива квантовых точек обеспечивает их устойчивость по отношению к процессам фотонной/фононной релаксации. Формирование данных состояний обусловлено взаимодействиями Штарка и Ферстера между электронами, локализованными в квантовых точках. Рассмотрен алгоритм контролируемой трансформации (записи) фотонного состояния в электронные состояния квантовых точек с использованием оптических и электростатических полей. Исследована возможность подстройки частоты электронных переходов в квантовых точках в арсенид-галлиевой наноструктуре с помощью металлических затворов и заряженной иглы кантилевера.

Ключевые слова: квантовая точка, зарядовый кубит, эффект Ферстера, микрорезонатор, уравнение Пуассона

DOI: 10.31857/S054412692370028X, **EDN:** UCJOGB

1. ВВЕДЕНИЕ

Как известно, для создания квантового компьютера требуется набор двухуровневых физических систем (кубитов) и контролирующих полей, выполняющих одно- и двухкубитные квантовые вентили [1, 2]. Кроме того, необходимо обеспечить высокую надежность инициализации и измерения кубитов, а также хранения квантовой информации. Это подразумевает устойчивость состояния квантового компьютера по отношению к внешним шумам, представляющим собой источники вычислительных ошибок. Один из способов подавления шумов заключается в выборе в качестве логических состояний кубита 0 и 1 таких комбинаций векторов состояний физической системы, которые в силу своей симметрии сохраняют когерентность. Они формируют подпространство состояний, не подверженных распаду (decoherence free subspace, DFS [3]). Недостаток данного подхода заключается в том, что, как правило, DFS-состояния устойчивы лишь к одному из диссипативных каналов (или к релаксации, или к дефазировке) [4]. К тому же сама генерация этих состояний, зачастую имеющих сложное внутреннее строение, требует специального алгоритма. Тем не ме-

нее, если кодировка в логические состояния такого типа была успешно проведена, то применения других коррекционных процедур к кубитам в отношении данного канала ошибок не требуется. Оптимальная стратегия подавления внешних шумов заключается в выборе DFS-базиса относительно наиболее мощного канала распада и применению активных (импульсных) схем коррекции для остальных каналов.

Мы рассматриваем пассивную схему коррекции ошибок применительно к совокупности твердотельных зарядовых кубитов на квантовых точках (КТ) [5–8]. Кодировка фоковской суперпозиции вектора состояния фотона в электронные DFS-состояния КТ, устойчивые к релаксации, осуществляется с помощью комбинации лазерного импульса и пространственно-неоднородного электрического поля. Как будет показано, выбор в качестве логического состояния антисимметричной комбинации возбужденных состояний массива КТ делает его устойчивым к процессам распада в основное состояние. Трансформируя одиночный фотон в данное состояние массива КТ, можно значительно увеличить время хранения такого кубита. Эта транс-

формация осуществляется за счет ферстеровского обмена энергией между КТ [9–12].

Как правило, формирование КТ происходит двумя путями: за счет механизма роста Странско–Крастанова или с помощью системы металлических затворов, расположенных на поверхности образца. Затворы создают электростатическое поле, локализирующее электроны в некоторой области полупроводниковой пластины [13]. Подбирая форму и расположение затворов, а также напряжение на них, можно менять геометрические параметры КТ в широком диапазоне, тем самым контролируя энергию ее электронных состояний. Расчет энергетического спектра электрона в потенциале КТ осуществляется с помощью решения самосогласованных уравнений Шредингера и Пуассона [14]. Затворы позволяют управлять электронными состояниями КТ, образованных дефектами кристаллической решетки [15, 16] благодаря эффекту Штарка. Кроме того, в работе [17] исследовалась возможность создания квантового компьютера на основе атомов фосфора в кремнии, где контроль электронных спиновых состояний предлагалось осуществлять металлическими затворами. Недостаток такого подхода состоит в невозможности изменения расположения затворов после напыления.

В нашей работе исследуются два варианта контроля над частотами перехода электрона между состояниями полупроводниковых КТ. Первый способ подразумевает использование мобильной заряженной иглы кантилевера, расположенного над поверхностью GaAs-подложки. Другой подход связан с напылением на ее поверхность металлических затворов, находящихся под напряжением. Горизонтальное и вертикальное перемещение иглы или подбор определенным образом напряжения на затворах позволяет изменять желаемым образом электрическое поле, действующее на КТ, сформированную в подложке, что приводит к сдвигу энергетических уровней электрона. На основе рассчитанного распределения электрического поля, создаваемого иглой или затворами, в рамках теории возмущения вычислены поправки к частотам перехода электрона между основным s -состоянием и двумя возбужденными p_x - и p_z -состояниями в зоне проводимости прямоугольной КТ в зависимости от положения иглы и конфигурации напряжения на затворах.

2. ТРОЙНАЯ КВАНТОВАЯ ТОЧКА В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕМЕНТА КВАНТОВОЙ ПАМЯТИ

Рассмотрим алгоритм записи фотонного состояния в электронное DFS-состояние искусственной молекулы из трех КТ (далее – ТКТ). Он состоит из двух этапов. Во-первых, необходимо трансформировать однофотонное состояние в возбужденное состояние ТКТ, используя резонансное взаимо-

действие центральной КТ (далее – КТ 2) и фотона с частотой ω_c (оптический переход). Каждая КТ содержит два локализованных состояния, основное $|g_k\rangle$ и возбужденное $|e_k\rangle$ ($k = 1-3$). Частота перехода между ними в КТ 2 соответствует частоте фотона, $\omega_2 \approx \omega_c$. Во-вторых, с помощью инженерии ферстеровского обмена энергией между КТ данное состояние преобразуется в антисимметричную комбинацию возбужденных состояний двух крайних КТ. Это возможно при соблюдении требований к симметрии ТКТ, обеспечивающей баланс скоростей обмена между центральной КТ 2 и крайними КТ 1 и КТ 3.

Если ТКТ формируется из трех “почти” одинаковых КТ, каждая из которых содержит электрон в основном состоянии, то штарковские сдвиги G_k частот переходов КТ ω_k ($k = 1-3$), обусловленные кулоновским взаимодействием электронов, будут зависеть от конфигурации ТКТ, а также от взаимной ориентации осей симметрии КТ [18]. Будем считать, что расстояние между КТ и энергия кулоновского взаимодействия двух электронов в одной КТ велики настолько, что туннелирование между соседними КТ оказывается неэффективным. Это значит, что все электроны остаются локализованными в своих КТ. Однако их возбужденное состояние оказывается коррелированным благодаря эффекту Ферстера, обеспечивающему резонансный обмен квантом энергии между КТ со скоростью V_F при условии близости их частот. Как было показано в работе [20], энергии Штарка и Ферстера имеют примерно одинаковую величину и зависят от расстояния L между двумя КТ как $1/L^3$. Отметим, что электронная энергия Ферстера гораздо больше, чем экситонная энергия, характеризуемая зависимостью $1/L^6$ [20]. Поэтому в данном случае спектр и структура электронных состояний ТКТ зависят от обеих энергий. Вместе с тем, существует дополнительный механизм контроля спектра ТКТ за счет регулировки потенциального профиля КТ. Варьируя внешнее квазистатическое электрическое поле, можно изменять частоту перехода КТ, компенсируя или усиливая штарковский сдвиг, обусловленный кулоновским взаимодействием электронов. Частота перехода изолированной КТ задается путем выбора ее формы, размеров и химического состава на стадии изготовления. При этом разность частот соседних КТ будет постоянной в отсутствие внешнего поля благодаря линейной конфигурации ТКТ. Согласно расчетам, проведенным в работе [19], энергии Штарка и Ферстера при фиксированном расстоянии L между КТ могут меняться и при повороте одной из КТ вокруг своей оси.

Для реализации описанного алгоритма нам потребуется инструмент управления штарковским

сдвигом частоты перехода в центральной КТ, который был бы способен генерировать дополнительный сдвиг, значительно превосходящий и энергию Раби оптического перехода, и энергию ферстеровского обмена. При этом частоты крайних КТ не должны существенно меняться. Это значит, что внешнее поле должно обладать большим градиентом на расстоянии порядка L . Такие поля могут быть созданы металлическим затвором определенной формы или заряженной иглой кантилевера, сканируемой над поверхностью кристалла, в котором расположена ТКТ. Расстояние между иглой и поверхностью, как и размеры ТКТ, должны быть больше радиуса иг-

лы кантилевера. Данное условие накладывает ограничение и на погрешность пространственного положения иглы, которая не должна превышать радиус самой иглы. Используя такое электромеханическое устройство, можно эффективно подавлять или усиливать взаимодействие электрона в центральной КТ с фотоном или с электронами в крайних КТ.

Предположим для простоты, что ввод частоты КТ 2 в резонанс с однофотонным полем происходит мгновенно. Тогда гамильтониан электрон-фотонной системы в приближении вращающейся волны имеет вид

$$H_{c,2} = \delta_{c,2} |e_2\rangle\langle e_2| + \Omega_{c,2} (|e_2\rangle\langle g_2|a + |g_2\rangle\langle e_2|a^\dagger). \quad (1)$$

Здесь $\delta_{c,2} = \omega_2 - \omega_c$ — отстройка частот электронного перехода в КТ 2 и фотона, $\Omega_{c,2}$ — энергия (частота) Раби обмена квантом между полем и КТ 2, a — оператор уничтожения фотона. Волновой вектор системы представляется в виде суммы двух компонент: $|\Psi(t)\rangle = [c_{1,g,2}|1\rangle_c|g_2\rangle + c_{0,e,2}|0\rangle_c|e_2\rangle]|g_1\rangle|g_3\rangle$. Если $\delta_{c,2} = 0$ (строгий резонанс), а начальное состояние системы $|1\rangle_c|g_1\rangle|g_2\rangle|g_3\rangle$, то решение уравнения Шредингера описывает вакуумные осцилляции Раби:

$$c_{1,g,2} = \cos(\Omega_{c,2}t), \quad c_{0,e,2} = i\sin(\Omega_{c,2}t). \quad (2)$$

При этом первая и третья КТ остаются в основных состояниях, поскольку их частоты значительно

отличаются от частоты фотона, $|\delta_{c,l(3)}| \gg \Omega_{c,l(3)}$. Таким образом, в момент времени $T = \pi/2\Omega_{c,2}$ фотон полностью поглощается ТКТ, трансформируясь в электронное возбуждение КТ 2, $|0\rangle_c|g_1\rangle|e_2\rangle|g_3\rangle$.

После того как поглощение произошло, необходимо изменить потенциал иглы так, чтобы вывести КТ 2 из резонанса с фотонной модой и восстановить резонансную ферстеровскую связь между всеми КТ. Переход в данный режим предполагает выполнение условий $\delta_{c,1} = \delta_{c,2} = \delta_{c,3}$ и $|\delta_{c,k}| \gg \Omega_{c,k}$ ($k = 1-3$). В этом случае гамильтониан системы представляется в виде

$$H_F = V_{1,2}(|e_1\rangle\langle e_2| + |e_2\rangle\langle e_1|) + V_{2,3}(|e_2\rangle\langle e_3| + |e_3\rangle\langle e_2|) + V_{1,3}(|e_1\rangle\langle e_3| + |e_3\rangle\langle e_1|). \quad (3)$$

Энергии обмена Ферстера между соседними КТ значительно больше, чем между крайними КТ: $|V_{1,2}| \approx |V_{2,3}| \gg |V_{1,3}|$. Волновой вектор системы есть суперпозиция трех компонент, соответствующих электронному возбуждению в одной из трех КТ: $|\Psi(t)\rangle = c_{0,e,1}|0\rangle_c|e_1\rangle|g_2\rangle|g_3\rangle + c_{0,e,2}|0\rangle_c|g_1\rangle|e_2\rangle|g_3\rangle + c_{0,e,3}|0\rangle_c|g_1\rangle|g_2\rangle|e_3\rangle$. Пренебрегая $V_{1,3}$, получим решение уравнения Шредингера для начального состояния $|0\rangle_c|g_1\rangle|e_2\rangle|g_3\rangle$:

$$\begin{aligned} c_{0,e,2} &= \cos(\Omega_F t), \\ c_{0,e,1} &= -i(V_{1,2}/\Omega_F)\sin(\Omega_F t), \\ c_{0,e,3} &= -i(V_{2,3}/\Omega_F)\sin(\Omega_F t), \end{aligned} \quad (4)$$

где $\Omega_F = \sqrt{V_{1,2}^2 + V_{2,3}^2}$. В момент времени $T = \pi/2\Omega_F$ энергия кванта локализуется в КТ1 и КТ3. Если вы-

полняется соотношение $V_{1,2} = -V_{2,3}$, то результирующее состояние представляется антисимметричной суперпозицией $|\Psi\rangle_{DFS} = i\frac{|e_1\rangle|g_3\rangle - |g_1\rangle|e_3\rangle}{\sqrt{2}}|0\rangle_c|g_2\rangle$. Чтобы сохранить данное состояние, требуется нарушить условия резонансного обмена энергией между КТ. Для этого нужно выбрать потенциал иглы так, чтобы выполнялись неравенства $|\omega_k - \omega_n| \gg \max(|V_{k,n}|)$.

Данное состояние будет устойчиво по отношению к электронной релаксации, описываемой неэрмитовым оператором

$$H_{rel} = -i\sum_k \gamma_k (|g_1\rangle\langle e_1| + |g_3\rangle\langle e_3|)b_k^\dagger, \quad (5)$$

где $b_k^\dagger$ — оператор рождения кванта в k -ой моде резервуара, а γ_k — скорость ухода кванта из КТ 1(3) в

данную моду. В самом деле, результат его действия на DFS-состояние дает ноль, $H_{rel}|\Psi\rangle_{DFS} \equiv 0$. Следовательно, выбор логических состояний ТКТ-кубита $|0\rangle = |g_1\rangle|g_2\rangle|g_3\rangle$, $|1\rangle = |\Psi\rangle_{DFS}$ позволяет подавить (во всяком случае, существенно ослабить) диссипативные процессы, сопровождаемые необратимым уходом энергии из системы в резервуар. Это свойство базируется на деструктивной интерференции путей распада возбужденных электронных состояний КТ 1 и КТ 3, обусловленной антисимметрией состояния $|\Psi\rangle_{DFS}$. Кроме того, необходимо, чтобы скорости распада были одинаковы (или достаточно близки) для обеих КТ, что предполагает пространственную однородность гамильтониана (одинаковые КТ, слабо меняющееся поле). Управление шарковскими сдвигами уровней КТ, генерирующими отстройки их частот, предполагает высокий уровень контроля внешнего электростатического поля в области КТ. Кроме того, данное поле должно обладать градиентом, достаточным для индивидуальной настройки частоты каждой КТ.

3. МОДЕЛЬ ТРЕХМЕРНОГО МАССИВА ОДНОЭЛЕКТРОННЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК В СЛУЧАЕ ЕГО ОДНОКВАНТОВОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ

Рассмотрим трехмерный массив “почти” кубических одноэлектронных КТ с размерами $a_x \approx a_y \approx a_z$, центры которых формируют прямоугольную решетку, а нормали к их граням параллельны декартовым направлениям x , y и z . В каждой из КТ присутствуют основное s -состояние $|g\rangle$ и три возбужденных p -состояния $|x\rangle$, $|y\rangle$ и $|z\rangle$ с энергиями ε_g и $\varepsilon_{x(y,z)}$, соответственно. Расстояние между центрами соседних КТ вдоль направления x (y , z) равно b_x (b_y , b_z) $\geq a_x$ (a_y , a_z), а их количество — $N_{x(y,z)}$. Следовательно, полное число КТ составляет $N = N_x N_y N_z$. Мы ограничимся случаем, когда в массиве присутствует не более одного кванта возбуждения произвольной частоты. Это значит, что только одна из КТ может находиться в возбужденном электронном состоянии. Нумерация КТ в массиве осуществляется следующим образом. Вначале индексируются КТ первой цепочки вдоль направления x в первой xy -плоскости от 1 до N_x , затем — КТ второй цепочки от $N_x + 1$ до $2N_x$ и так далее до последней цепочки данной плоскости, от $N_x(N_y - 1) + 1$ до $N_x N_y$. После этого происходит сдвиг по оси z и переход ко второй xy -плоскости, содержащей КТ с номерами от $N_x N_y + 1$ до $2N_x N_y$. В последнюю xy -плоскость входят КТ с номерами от $N_x N_y(N_z - 1) + 1$ до N . Гамильтониан кулоновского взаимодействия двух электронов в произвольных КТ равен $U(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_m) = 2/|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m|$, где $\mathbf{r}_{n(m)}$ — радиус-вектор электрона в КТ $n(m)$. Ниже мы будем пользоваться эффективными атомными еди-

ницами: $1 \text{ э.а.е.} = Ry^* = m^* Ry / m_e \varepsilon^2$ для энергии и $1 \text{ э.а.е.} = a_B^* = a_B m_e \varepsilon / m^*$ для длины, где $Ry = 13.6 \text{ эВ}$ — энергия Ридберга, $a_B = 0.52 \times 10^{-10} \text{ м}$ — радиус Бора, m_e — масса свободного электрона, m^* — эффективная масса электрона, ε — диэлектрическая проницаемость полупроводника. Для арсенида галлия GaAs ($\varepsilon = 12$ и $m^* = 0.067 m_e$) имеем $Ry^* = 6 \text{ мэВ}$ и $a_B^* = 10 \text{ нм}$.

Удобно выбрать в качестве начала отсчета энергию основного состояния массива

$$\varepsilon_0 = N\varepsilon_g + \sum_{m>n} V(g_m, g_n), \quad (6)$$

где $V(g_m, g_n) = \langle g_m, g_n | U(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_n) | g_m, g_n \rangle$ — энергия кулоновского взаимодействия электронов в основных состояниях КТ с номерами m и n . Обозначим возбужденное состояние КТ с номером n как $|e_n\rangle$ ($e = x, y, z$). Тогда сдвиг частоты $\omega_n = \varepsilon_{e,n} - \varepsilon_{g,n}$ перехода электрона между состояниями данной КТ, обусловленный его взаимодействием с электронами других КТ (эффект Штарка), которые находятся в основных состояниях, будет равен

$$\Delta V_n = \sum_{m \neq n} [V(e_n, g_m) - V(g_n, g_m)]. \quad (7)$$

Помимо шарковских сдвигов частот, кулоновское взаимодействие может вызывать резонансный перенос кванта возбуждения между КТ без переноса электрона (эффект Ферстера): $|e_n, g_m\rangle \rightleftharpoons |g_n, e_m\rangle$, скорость которого характеризуется матричным элементом (энергией Ферстера)

$$V_{n,m}^F = \langle e_n, g_m | U(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_m) | g_n, e_m \rangle. \quad (8)$$

Данный процесс будет эффективным, если отстройка частот КТ оказывается существенно меньше, чем энергия Ферстера: $|\omega_n - \omega_m| \ll |V_{n,m}^F|$. В упорядоченном линейном массиве КТ ферстеровский перенос происходит с сохранением поляризации, поэтому спектры подрешеток с возбужденными состояниями одного типа можно рассматривать по отдельности.

Пусть нумерация векторов узельного базиса для p_x -возбуждений совпадает с нумерацией КТ, введенной выше. То есть, возбужденному состоянию n -ой КТ соответствует вектор, на n -ой позиции которого находится 1, а остальные элементы равны нулю. Связь между номером n базисного вектора и координатами (i, j, k) КТ в решетке да-

ется выражением $n = (k-1)N_x N_y + (j-1)N_y + i$. В этом случае матрица гамильтониана для однократно возбужденного массива одноэлектронных КТ имеет вид

$$H_x = \begin{pmatrix} A_1 & A_{12} & 0 & \dots & 0 & 0 \\ A_{21} & A_2 & A_{23} & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & A_{N_z-1} & A_{N_z-1, N_z} \\ 0 & 0 & 0 & \dots & A_{N_z, N_z-1} & A_{N_z} \end{pmatrix}. \quad (9)$$

Здесь на каждой позиции располагается матрица размером $N_x N_y$. Матрицы A_k ($k = 1 - N_z$) на главной диагонали описывают связь между КТ в k -ой плоскости массива, а матрицы $A_{k,k\pm 1} = A_{k\pm 1,k}$, занимающие смежные диагонали, задают ферстеровскую связь КТ в k -ой плоскости с КТ, имеющими те же ху-координаты центров в соседних плоскостях. Все ненулевые элементы матрицы $A_{k,k\pm 1}$ находятся на ее главной диагонали и равны скоростям V_z^F ферстеровского переноса в вертикальном направлении:

$$A_{k,k\pm 1} = \begin{pmatrix} V_z^F & 0 & \dots & 0 \\ 0 & V_z^F & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & V_z^F \end{pmatrix}. \quad (10)$$

Каждая матрица A_k имеет ту же структуру, что и матрица H_x :

$$A_k = \begin{pmatrix} B_{k,1} & B_{k,1,2} & 0 & \dots & 0 & 0 \\ B_{k,2,1} & B_{k,2} & B_{k,1} & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & B_{k,N_y-1} & B_{k,N_y-1, N_y} \\ 0 & 0 & 0 & \dots & B_{k,N_y, N_y-1} & B_{k,N_y} \end{pmatrix}. \quad (11)$$

На ее главной диагонали расположены матрицы $B_{k,j}$ ($j = 1 - N_y$), задающие одномерный перенос энергии в направлении x со скоростью $V_{k,x}^F$ между соседними КТ в j -ой цепочке, которая входит в k -ую плоскость. Смежные диагонали содержат матрицы $B_{k,j,j\pm 1}$, описывающие перенос энергии со скоростью $V_{k,y}^F$ между КТ с одинаковыми ху-координатами центров из соседних цепочек. Обе матрицы представляются в виде

$$B_{k,j} = \begin{pmatrix} W & V_{k,x}^F & 0 & \dots & 0 & 0 \\ V_{k,x}^F & W & V_{k,x}^F & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & W & V_{k,x}^F \\ 0 & 0 & 0 & \dots & V_{k,x}^F & W \end{pmatrix}, \quad (12)$$

$$B_{k,j,j\pm 1} = \begin{pmatrix} V_{k,y}^F & 0 & \dots & 0 \\ 0 & V_{k,y}^F & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & V_{k,y}^F \end{pmatrix}.$$

Главная диагональ матрицы $B_{k,j}$ сформирована набором частот КТ с учетом штарковских сдвигов:

$$W_{n,x} = \omega_{n,x} + \Delta V_{n,x}. \quad (13)$$

Чтобы учесть взаимодействие Ферстера произвольных (не только соседних) КТ с номерами n и m , следует воспользоваться формулой (12) и подставить этот матричный элемент на пересечение $n(m)$ -ой строки и $m(n)$ -ого столбца. Несложно видеть, что, например, взаимодействие двух КТ “через одну” КТ в цепочке вдоль направления x учитывается путем заполнения диагоналей матрицы $B_{k,j}$, смещенных относительно главной диагонали на две позиции вверх и вниз.

Мы не рассматриваем процессы электронного туннелирования между КТ, которые предполагают заселение КТ двумя электронами. Соответствующая добавка к энергии возбужденного уровня будет больше, чем энергия ионизации. Кроме того, возбужденные уровни КТ расположены достаточно глубоко. В данных условиях туннелирование оказывается неэффективным. Матрица гамильтониана для трех независимых подрешеток записывается как прямая сумма трех матриц, $H_{QD} = H_x \oplus H_y \oplus H_z$ (матрицы H_y и H_z формируются аналогично матрице H_x), а размерность пространства базисных векторов увеличивается в три раза.

4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОНОВ МАССИВА КТ С ВНЕШНИМИ РЕЗОНАНСНЫМИ ПОЛЯМИ ЛАЗЕРА И МИКРОРЕЗОНАТОРА

Если КТ находится во внешнем электромагнитном поле $\mathbf{E} = \mathbf{E}_{L,p} \cos(\omega_{L,p} t)$, частота $\omega_{L,p}$ которого близка к одной из частот $\omega_{n,p}$ n -ой КТ ($p = x, y, z$), а энергия взаимодействия $\Omega_{n,L,p} = \langle e_{n,p} | -e \mathbf{E}_{L,p} \mathbf{r}_n | g_n \rangle$ не равна нулю, то становятся возможными переходы между ее основным и возбужденным электронными состояниями. Для организации оптической связи между состояниями разной симмет-

рии необходимо, чтобы поле имело несколько ортогональных компонент (поляризаций p). В этом

случае гамильтониан, описывающий переходы в массиве КТ, имеет вид

$$H_{L+QD} = \sum_{p=x,y,z} \sum_n 2\Omega_{n,L,p} (|e_{n,p}\rangle \langle g_n| + |g_n\rangle \langle e_{n,p}|) \cos(\omega_{L,p}t). \quad (14)$$

Для усиления взаимодействия между полем лазера и КТ обычно используются микрорезонаторы (МР) или волноводы, поддерживающие од-

ну или несколько мод. Тогда гамильтониан в приближении Джайнса–Каммингса, не учитывающем виртуальные процессы, представляется в виде

$$H_{L+QD+c} = \sum_{p=x,y,z} \omega_{c,p} a_p^\dagger a_p + \sum_{p=x,y,z} 2\Omega_{L,p} (a_p + a_p^\dagger) \cos(\omega_{L,p}t) + \sum_{p=x,y,z} \sum_n \Omega_{n,c,p} (a_p |e_{n,p}\rangle \langle g_n| + |g_n\rangle \langle e_{n,p}| a_p^\dagger). \quad (15)$$

Здесь $\omega_{c,p}$ – частоты мод МР, a_p – оператор уничтожения фотона в моде p , $\Omega_{L,p} = \langle \mathbf{E}_{L,p} | \mathbf{E}_{c,p} \rangle$ – энергия взаимодействия моды МР и лазера (интеграл перекрытия полей $\mathbf{E}_{c,p}$ и $\mathbf{E}_{L,p}$), $\Omega_{n,c,p} = \langle e_{n,p} | -e \mathbf{E}_{c,p} \mathbf{r}_n | g_n \rangle$ – энергия взаимодействия моды МР и КТ. Напомним, что приближение Джайнса–Каммингса предполагает выполнение условий $|\Omega_{n,p,c}| \ll \omega_{c,p}$.

Удобно перейти в систему отчета, вращающуюся с частотой лазера, с помощью унитарного преобразования

$$T = \exp \left[-i\omega_L t \left(\sum_p a_p^\dagger a_p + \sum_{n,p} |e_{n,p}\rangle \langle e_{n,p}| \right) \right]. \quad (16)$$

Если справедливо приближение вращающейся волны $|\Omega_{n,L,p}|, |\Omega_{L,p}| \ll \omega_L$, то данный переход позволяет устранить временную зависимость в выражениях (14) и (15). При этом частоты переходов КТ и частоты мод МР заменяются их отстройками от частоты лазера, $\delta_{n,p} = \omega_{n,p} - \omega_{L,p}$ и $\delta_{c,p} = \omega_{c,p} - \omega_{L,p}$, соответственно. Необходимо также включить вектор основного состояния всех КТ, а при наличии МР – и однофотонные состояния его мод, в набор базисных векторов (добавляются в начало набора). Окончательно, матрица гамильтониана системы с прямым лазерным возбуждением массива КТ приобретает вид

$$H = \begin{pmatrix} 0 & H_{L+QD} \\ H_{L+QD} & H_{QD} \end{pmatrix}, \quad H_{L+QD} = \Omega_{L,x} \oplus \Omega_{L,y} \oplus \Omega_{L,z}, \quad (17)$$

а матрица гамильтониана системы, в которой КТ возбуждаются через МР, выглядит как

$$H = \begin{pmatrix} H_{L+c} & H_{JC} \\ H_{JC} & H_{QD} \end{pmatrix}, \quad H_{L+c} = \begin{pmatrix} 0 & \Omega_{L,c,x} & \Omega_{L,c,y} & \Omega_{L,c,z} \\ \Omega_{L,c,x} & \delta_{c,x} & 0 & 0 \\ \Omega_{L,c,y} & 0 & \delta_{c,y} & 0 \\ \Omega_{L,c,z} & 0 & 0 & \delta_{c,z} \end{pmatrix}, \quad H_{JC} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \Omega_{c,x} & 0 & 0 \\ 0 & \Omega_{c,y} & 0 \\ 0 & 0 & \Omega_{c,z} \end{pmatrix}. \quad (18)$$

Здесь $\Omega_{L,p}$ ($p = x, y, z$) – векторы-строки, составленные из элементов $\Omega_{n,L,p}$, а $\Omega_{c,p}$ – векторы-строки, составленные из элементов $\Omega_{n,c,p}$ ($n = 1 - N$). Чтобы учесть и возможные переходы в КТ под действием лазера, следует заменить в формуле (18) нулевые матрицы в первой строке и в первом столбце H (кроме первого элемента) параметрами $\Omega_{L,p}$.

Однофотонное поле, представленное квантом в моде резонатора, может взаимодействовать с каждой КТ массива. Будем рассматривать случай, когда фотонный кубит уже находится в моде МР. Волновой вектор системы “МР + массив КТ” представлен суперпозицией

$$|\Psi\rangle = (C_{0,g} |0\rangle_c + C_{1,g} |1\rangle_c) \prod_{n=1}^N |g_n\rangle + |0\rangle_c \sum_{m=1}^N C_{0,m} |e_m\rangle \prod_{n \neq m}^N |g_n\rangle. \quad (19)$$

Его эволюция во времени описывается уравнением Шредингера с гамильтонианом (18), где следует положить энергии взаимодействия МР и лазера равными нулю:

$$i \frac{\partial |\Psi\rangle}{\partial t} = H |\Psi\rangle. \quad (20)$$

Амплитуды вероятностей в выражении (19) зависят от времени. Начальное состояние соот-

ветствует нахождению фотона в МР и отсутствию электронных возбуждений массива КТ, $C_{0,g}(0) = c_0, C_{1,g}(0) = c_1, C_{0,m}(0) = 0$. Наша цель — получить конечное состояние, в котором энергия кванта полностью переходит в массив КТ ($C_{1,g} = 0$), а набор амплитуд $C_{0,m}$ удовлетворяет критерию DFS-состояния по отношению к процессам электронной релаксации КТ. Пусть электрон-фононное взаимодействие представляется в виде неэрмитового оператора (5), а линейный массив (с компенсацией штарковских сдвигов) содержит нечетное число N КТ. Тогда условие $H_{rel}|\Psi_{DFS}\rangle = 0$ будет выполнено для собственного состояния $|\Psi_{DFS}\rangle = \sum_{k=1}^N C_k |g_1 \dots e_k \dots g_N\rangle$ гамильтониана системы, если $C_{2k-1} = -C_{N-2k+1}, C_{2k} = 0$, а скорости распада одинаковы для всех КТ массива (случай с $N = 3$ рассмотрен в п. 2). Оно является антисимметричным по отношению к инверсии относительно центра цепочки. Двух- и трехмерные массивы с определенной симметрией координат КТ также могут иметь собственные состояния с похожей структурой. Если частота фотона МР будет равна частоте перехода из основного состояния массива в DFS-состояние, то его поглощение будет означать запись кубита. Отметим, что для планарных и объемных структур локальная электрическая настройка ферстеровского взаимодействия может быть неэффективной из-за высокой плотности КТ. Поэтому в произвольном случае наиболее практичным подходом следует считать прямое оптическое заселение DFS-состояния. При этом частота ферстеровского взаимодействия должна быть значительно выше, чем частота Раби.

5. ФОРМИРОВАНИЕ DFS-СОСТОЯНИЯ ДВУМЕРНОГО МАССИВА КТ

В отличие от линейного массива КТ с ферстеровской связью [19], в двумерном прямоугольном массиве КТ правило отбора по поляризации не выполняется. В самом деле, матричные элементы ферстеровского взаимодействия между КТ, лежащих на диагоналях массива, не будут равны нулю для ортогональных возбужденных орбиталей этих КТ. То есть, возбуждение p_x -состояния одной КТ может конвертироваться в возбуждения как p_x -, так и p_y -состояний другой КТ. Следовательно, собственное состояние может не обладать определенной поляризацией относительно декартовых осей. Его структура, представленная в виде разложения по собственным состояниям изолированных КТ, рассчитывается путем диагонализации стационарного гамильтониана (1). С другой стороны, если массив КТ имеет пространственную симметрию, то собственные состояния гамильтониана должны оставаться инвариантными относительно преобразований группы симметрии.

Описанный в п. 4 подход к выбору DFS-состояния предполагает резонансный тип ферстеровского взаимодействия между элементами массива КТ вдоль каждого измерения. Это накладывает жесткие условия на спектр КТ, в первую очередь, на равенство частот перехода во всех КТ и энергий взаимодействия. Если же эффективный ферстеровский обмен происходит вдоль только одного направления, то можно говорить о независимости корреляций в каждой из цепочек КТ. Тогда, с учетом равновероятного оптического возбуждения всех КТ, структура DFS-состояния будет иметь следующий вид:

$$|\Psi_{DFS}\rangle = (1/\sqrt{M}) \sum_{k=1}^M |\Psi_k\rangle |G_k\rangle,$$

где M — число цепочек, $|\Psi_k\rangle$ — DFS-состояние k -ой цепочки, $|G_k\rangle$ — произведение векторов основных состояний КТ, не входящих в данную цепочку. Так, если рассматривается прямоугольный массив из $3N_y N_z$ КТ с резонансным возбуждением x -состояний КТ, то $M = N_y N_z$, а состояния $|\Psi_k\rangle$ представляют собой суперпозиции, рассмотренные в п. 2. Оба типа состояний одинаково устойчивы к шумам, если соблюдается условие $H_{rel}|\Psi_{DFS}\rangle = 0$. Следовательно, внутренняя коррелированность (запутанность) состояний КТ не является определяющим фактором при выборе DFS-состояния массива. Скорость перехода в DFS-состояние увеличивается с ростом числа КТ, $\Omega_{DFS} = \Omega_0 \sqrt{N}$, при условии равенства частот Раби Ω_0 всех КТ. Ослабить взаимодействие Ферстера между цепочками можно за счет увеличения расстояния между ними. При этом спектр структуры будет вырожденным. На рис. 1 показаны частоты собственных состояний двумерной структуры из четырех КТ, расположенных в вершинах прямоугольника. С увеличением расстояния между верхней горизонтальной цепочкой (КТ 1 — КТ 2) и нижней горизонтальной цепочкой (КТ 3 — КТ 4) ферстеровская энергия связи V_F между ними падает, как и степень “диагональной” гибридизации возбужденных состояний КТ с разной симметрией. При $V_F = 0$ спектр представлен двумя вырожденными дублетами с энергиями расщепления $2V_x^F = 0.02$ и $2V_y^F = 0.012$. Они формируются благодаря независимой гибридизации ортогональных возбужденных орбиталей (x - или y -типа) в каждой из двух одинаковых цепочек. Если же энергии Ферстера одинаковы для горизонтального и вертикального направлений, то состояния разной симметрии двух цепочек могут взаимодействовать, что приводит к гибридизации всех восьми состояний массива КТ. Собственные состояния такой системы, как уже упоминалось выше, не обладают определенной поляризацией и имеют сложную внутреннюю структуру. С другой стороны, верхние состояния дубле-

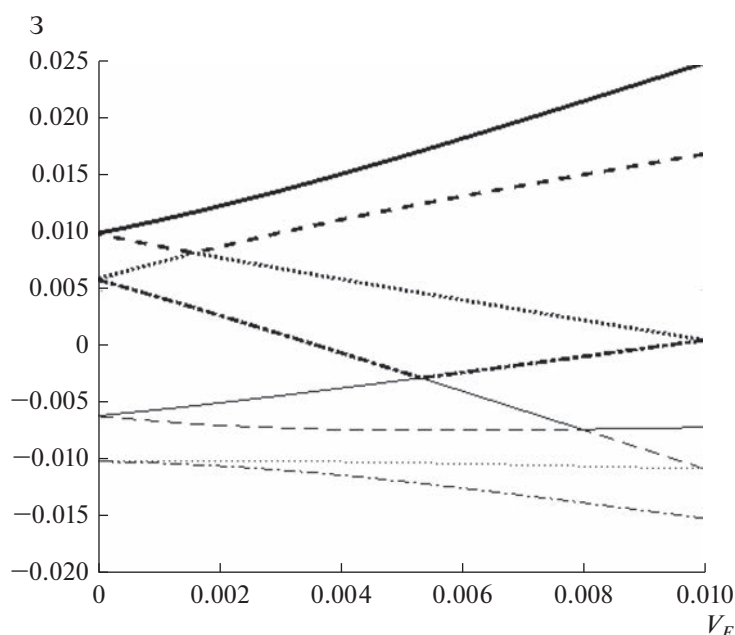


Рис. 1. Зависимости собственных частот электронных состояний структуры из четырех КТ от энергии ферстеровского «вертикального» взаимодействия соседних цепочек. Энергии ферстеровского «горизонтального» переноса между КТ внутри одной цепочки $V_x^F = 0.01$ и $V_y^F = 0.006$.

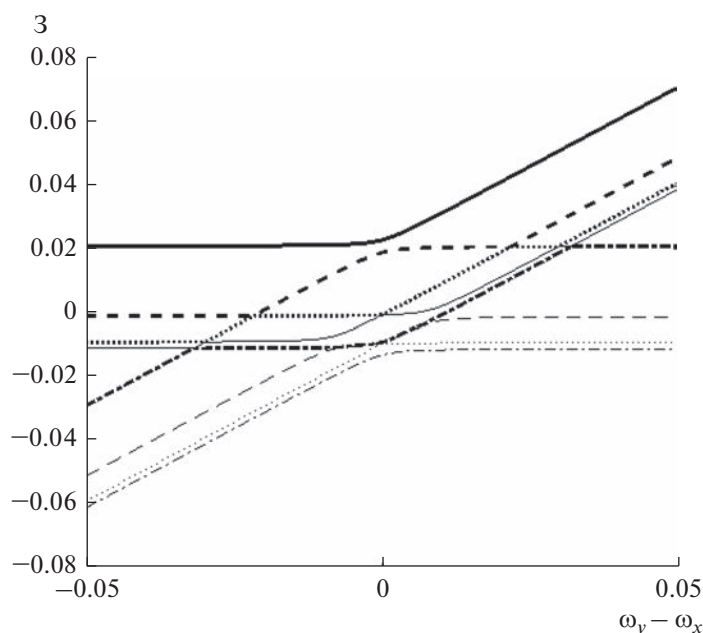


Рис. 2. Зависимости собственных частот электронных состояний структуры из четырех КТ от разности частот x - и y -переходов. Энергии ферстеровского переноса между x - и y -поляризованными орбиталями КТ $V_x^F = 0.01$ и $V_y^F = 0.006$. Энергии ферстеровского «диагонального» переноса между состояниями КТ с одинаковыми и разными ориентациями в соседних цепочках $V_{xx(yy)}^F = 0.005$ и $V_{xy}^F = 0.002$.

тов в вырожденном случае представляют собой антисимметричные комбинации состояний двух КТ.

Другой способ инженерии спектра цепочек состоит в нарушении резонансных условий переноса

возбуждений между состояниями разной поляризации путем создания градиента электрического поля перпендикулярно осям цепочек. Тогда вырождение ортогональных переходов (внутри x - и y -подпро-

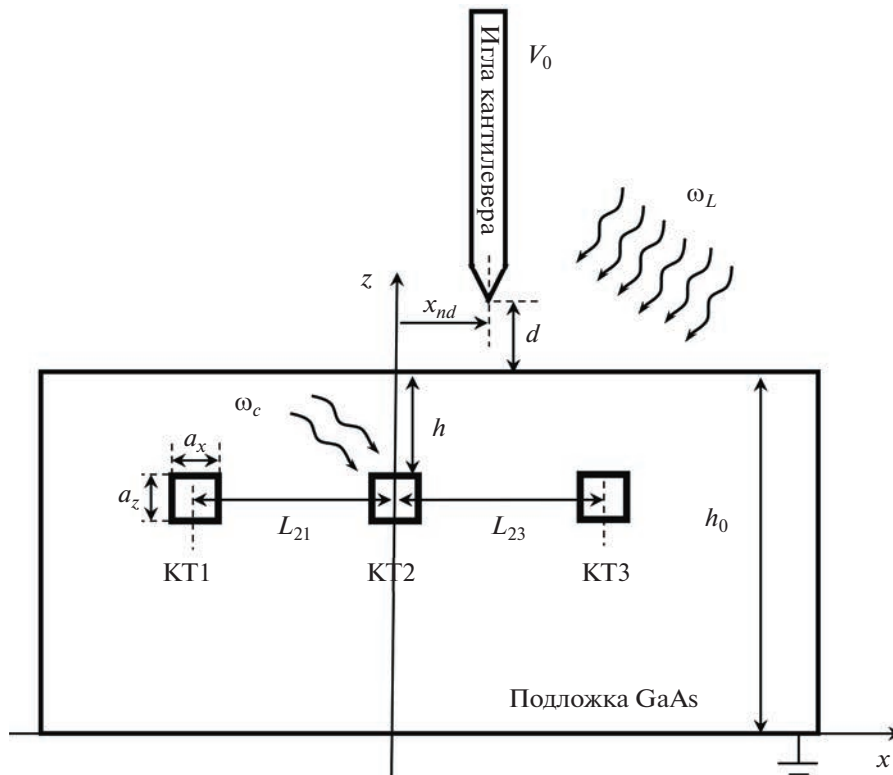


Рис. 3. Тройная квантовая точка, расположенная на глубине h в GaAs-подложке, которая находится под действием лазера с частотой ω_L и взаимодействует с модой МР с частотой ω_c . Настройка частоты электронного перехода в зоне проводимости КТ осуществляется заряженной иглой кантилевера, которая может перемещаться по горизонтали и по вертикали над поверхностью подложки.

странств) будет сниматься за счет разных штарковских сдвигов частот КТ для разных цепочек. На рис. 2 показан спектр прямоугольной структуры из четырех КТ в зависимости от разности штарковских сдвигов частот данных переходов, вызванных смещением частоты y -перехода при фиксированной частоте x -перехода. Как можно видеть, рост энергетической асимметрии приводит к обособлению x - и y -поляризованных состояний. Вместе с тем, это обуславливает и селекцию оптического возбуждения в самих цепочках из-за сокращения числа резонансных КТ, которые смогут эффективно поглощать фотон, преобразуя его состояние в свое электронное DFS-состояние. Поэтому первый способ, сохраняющий число оптически активных КТ, представляется более практичным, особенно в свете поддержания высокой скорости записи.

6. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ НАСТРОЙКА ЧАСТОТ ПЕРЕХОДОВ МАССИВА КТ ПРИ ПОМОЩИ ЗАРЯЖЕННОГО КАНТИЛЕВЕРА И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЗАТВОРОВ

Изучим возможность электромеханической настройки частот переходов КТ при помощи заряженного кантилевера. Для расчета частоты перехода электрона между основным и возбужденными электронными состояниями КТ, находя-

щихся под действием электрического поля иглы кантилевера, воспользуемся следующей моделью. Рассмотрим ТКТ, расположенную на глубине h от поверхности GaAs-подложки (рис. 3). Расстояние между КТ 2 и КТ 1(3), имеющими одинаковые размеры $a_x = 10$ нм и $a_z = 12$ нм, обозначим $L_{21(3)}$. На высоте d от поверхности подложки находится кантилевер, который может перемещаться по вертикали и горизонтали. Координата иглы кантилевера вдоль оси x задается величиной x_{nd} . Напряжение V_0 на игле создает в пространстве электрическое поле с потенциалом $V(\mathbf{r})$, который удовлетворяет уравнению Пуассона

$$\nabla [\epsilon(z) \nabla V(x, z)] = -\frac{\rho(x, z)}{\epsilon_0}, \quad (21)$$

где $\rho(x, z)$ – плотность заряда, создаваемого электроном, находящимся в ТКТ, ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума,

$$\epsilon(z) = \begin{cases} \epsilon_c, & 0 \leq z \leq h_0, \\ 1, & z > h_0, \end{cases} \quad (22)$$

$\epsilon_c = 12$ – диэлектрическая проницаемость материала подложки (GaAs), h_0 – ее толщина. В дальнейшем при расчете поля иглы мы будем пренебрегать вкладом заряда электрона в ТКТ, полагая

$\rho(x, z) \equiv 0$. Область вычислений, на границах которой потенциал полагается равным нулю, представляет собой прямоугольник с размерами, значительно превосходящими размеры исследуемой системы.

Частота перехода электрона между основным s -состоянием и возбужденным $p_{x(z)}$ -состоянием в зоне проводимости одиночной КТ в отсутствие

напряжения на игле кантилевера ($V_0 = 0$) равна

$\omega_{x(z)} = 3\pi^2/2m^*a_{x(z)}^2$ (здесь и далее $\hbar \equiv 1$) и при $a_{x(z)} \sim 10$ нм составляет примерно 0.1 эВ. Согласно теории возмущений, поправки $\Delta\epsilon_s$ и $\Delta\epsilon_{px(pz)}$ к энергиям s - и $p_{x,z}$ - состояний КТ, вызванные потенциалом иглы, вычисляются по формулам

$$\begin{aligned}\Delta\epsilon_s &= \iint dx dz \Psi_s^*(x, z)(-eV(x, z))\Psi_s(x, z), \\ \Delta\epsilon_{px(pz)} &= \iint dx dz \Psi_{px(pz)}^*(x, z)(-eV(x, z))\Psi_{px(pz)}(x, z).\end{aligned}\quad (23)$$

Здесь e – заряд электрона, а невозмущенные волновые функции состояний КТ в приближе-

нии бесконечно глубокой потенциальной ямы имеют вид

$$\begin{aligned}\Psi_s(x, z) &= \sqrt{4/a_x a_z} \cos(\pi(x - x_{QD})/a_x) \cos(\pi(z - z_{QD})/a_z), \\ \Psi_{px}(x, z) &= \sqrt{4/a_x a_z} \sin(2\pi(x - x_{QD})/a_x) \cos(\pi(z - z_{QD})/a_z), \\ \Psi_{pz}(x, z) &= \sqrt{4/a_x a_z} \cos(\pi(x - x_{QD})/a_x) \sin(2\pi(z - z_{QD})/a_z),\end{aligned}\quad (24)$$

где (x_{QD}, z_{QD}) – координата КТ. Тогда поправка к частотам переходов дается выражением

$$\Delta\omega_{x(z)} = \Delta\epsilon_{px(pz)} - \Delta\epsilon_s. \quad (25)$$

Двумерное распределение потенциала, полученное путем численного решения уравнения (21), показывает быстрое падение его величины с ростом расстояния от иглы (рис. 4а). При этом потенциал и, следовательно, электрическое поле имеет существенный горизонтальный градиент, который увеличивается при уменьшении расстояния от иглы до поверхности (рис. 4б). Это означает, что движение кантилевера вдоль поверхности подложки позволяет производить индивидуальную настройку частоты электронных переходов каждой КТ, а его вертикальное перемещение будет регулировать эффективность этой настройки.

Из формул (23)–(25) следует, что на поправки $\Delta\omega_{x,z}$ влияет как местоположение иглы, так и глубина залегания КТ в подложке. С уменьшением расстояния d от иглы до поверхности подложки величины $\Delta\omega_{x,z}$ растут (рис. 5), что, во-первых, обусловлено увеличением потенциала и, во-вторых, разным воздействием электрического поля на s - и $p_{x,z}$ -состояния. Взаимодействие электрона с электрическим полем увеличивает (уменьшает) энергию $p_{x(z)}$ -состояния относительно энергии s -состояния. Кроме того, поскольку для исследуемой КТ $a_z > a_x$, влияние иглы на частоту электронного перехода между s - и p_z -состояниями оказывается сильнее. При этом, чем больше глубина h залегания КТ в подложке, тем слабее эффективность настройки частоты электронных переходов в ней. Теперь исследуем возможность частотной подстройки КТ

за счет перемещения кантилевера вдоль поверхности подложки. Зависимость величин $\Delta\omega_{x,z}$ от горизонтальной координаты x_{nd} иглы, отсчитываемой от центра КТ 2, изображена на рис. 6. Видно, что кривые, рассчитанные при различных значениях d , имеют экстремум при $x_{nd} = 0$, то есть, когда игла находится непосредственно над КТ. При сдвиге иглы на величину, превышающую размер a_x КТ, значения частотных поправок уменьшаются. В итоге, при $|x_{nd}| \gg a_x$ подстройка частоты с помощью кантилевера становится малоэффективной, а запись фотонного состояния МР в электронные состояния КТ затруднительной.

Теперь исследуем селективность частотной подстройки кантилевером каждой точки в системе ТКТ. Для этого будем полагать, что КТ 2 расположена под иглой, находящейся на высоте $d = 0.1$ мкм над поверхностью подложки, а расстояния между КТ 2 и КТ 1(3) равны $L_{21} = 0.05$ мкм и $L_{23} = 0.07$ мкм (см. рис. 3). Расчеты показывают, что, если глубина h залегания ТКТ равна 50 нм, то разница частотных поправок $\Delta\omega$ для КТ 2 и КТ 1(3) составляет 33% (62%) для электронных переходов $s \leftrightarrow p_x$ и 32% (60%) для переходов $s \leftrightarrow p_z$ (рис. 7), что связано с большим горизонтальным градиентом потенциала (см. рис. 4б). Это позволяет осуществлять индивидуальную настройку КТ, однако с ростом величины h ее селективность уменьшается, приводя к снижению эффективности преобразования транспортного фотонного кубита в стационарный КТ-кубит. Тем не менее, отметим дополнительный ресурс, а именно, увеличение напряжения V_0 на игле кантилевера, позволяющий восстано-

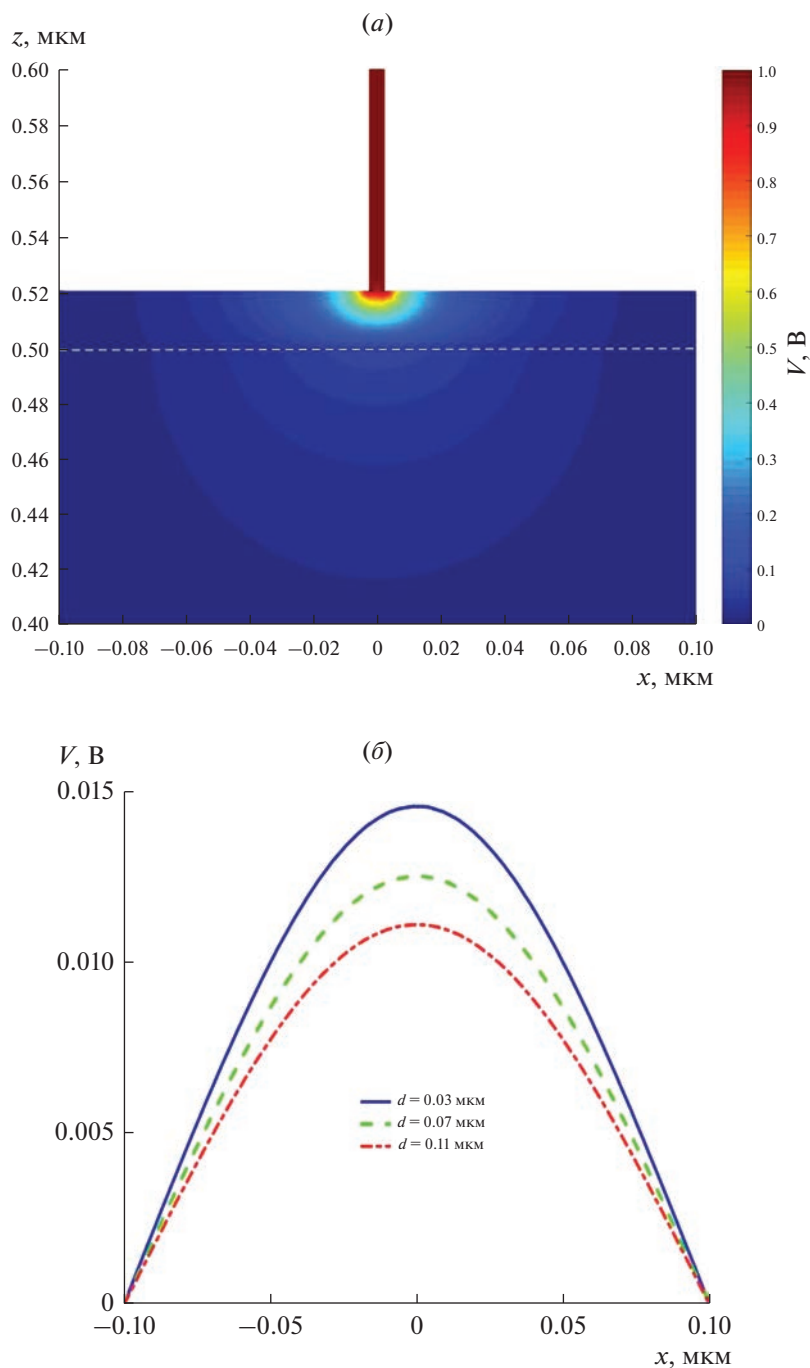


Рис. 4. Двумерное распределение потенциала иглы, заряженной до напряжения $V_0 = 1$ В и расположенной на высоте $d = 20$ нм, при $x_{nd} = 0$ (белой пунктирной линией обозначена поверхность подложки) (а) и зависимость потенциала от координаты x для $z = 0.488$ мкм при различных значениях d (б).

вить эффективность частотной постройки даже при больших значениях h и d .

Далее, продемонстрируем возможность электростатической настройки частот переходов ТКТ при помощи металлических затворов. Для этого в рамках приближения (23)–(25) проведем моделирование энергетического спектра электронов в КТ, сформированных в GaAs-подложке разме-

ром 0.2×2 мкм² на небольшой глубине. На поверхность подложки напылена планарная система из шести одинаковых металлических затворов длиной 0.5 мкм (рис. 8). Расстояние между затворами по оси z равно 1 мкм, а горизонтальная дистанция (по оси x) между соседними затворами составляет 50 нм, что примерно равно расстоянию между точками в ТКТ. К каждому затвору приложе-

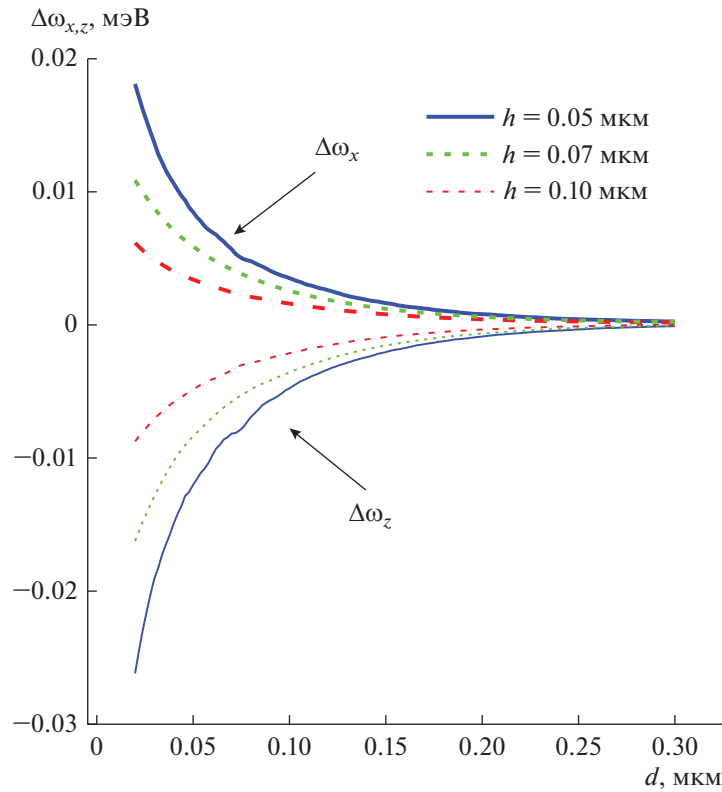


Рис. 5. Зависимость поправок $\Delta\omega_{x,z}$ к частотам переходов электрона между s - и $p_{x,z}$ -состояниями на расстоянии d между иглой кантилевера, заряженной до напряжения $V_0 = 1$ В, и поверхностью подложки при различных значениях глубины h залегания КТ для $x_{nd} = 0$. Толстые (тонкие) линии обозначают переход $s \leftrightarrow p_{x(z)}$.

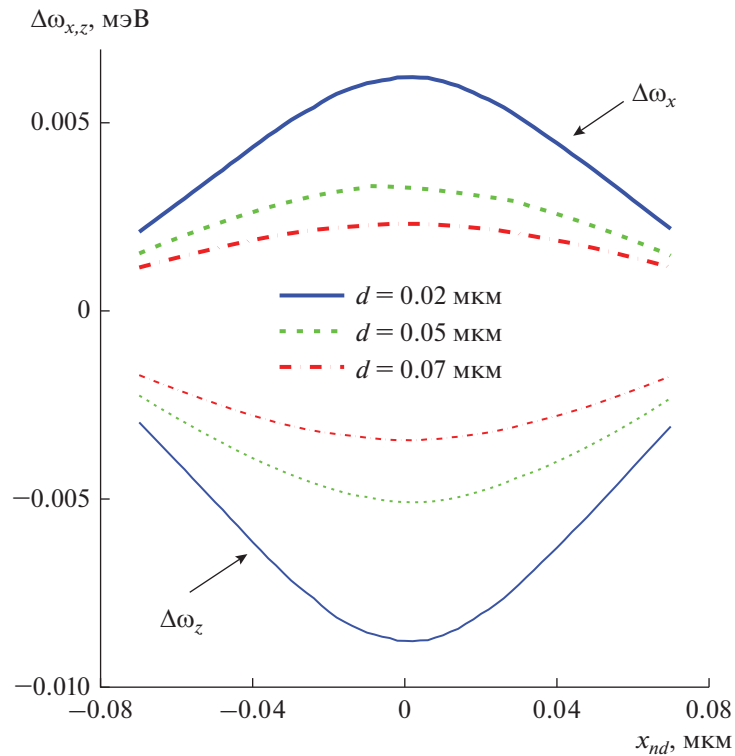


Рис. 6. Зависимость поправок $\Delta\omega_{x,z}$ к частотам переходов электрона между s - и $p_{x,z}$ -состояниями от горизонтальной координаты x_{nd} иглы кантилевера, заряженной до напряжения $V_0 = 1$ В, при различных значениях расстояния d между иглой и поверхностью подложки для $h = 0.1$ мкм. Толстые (тонкие) линии обозначают переход $s \leftrightarrow p_{x(z)}$.

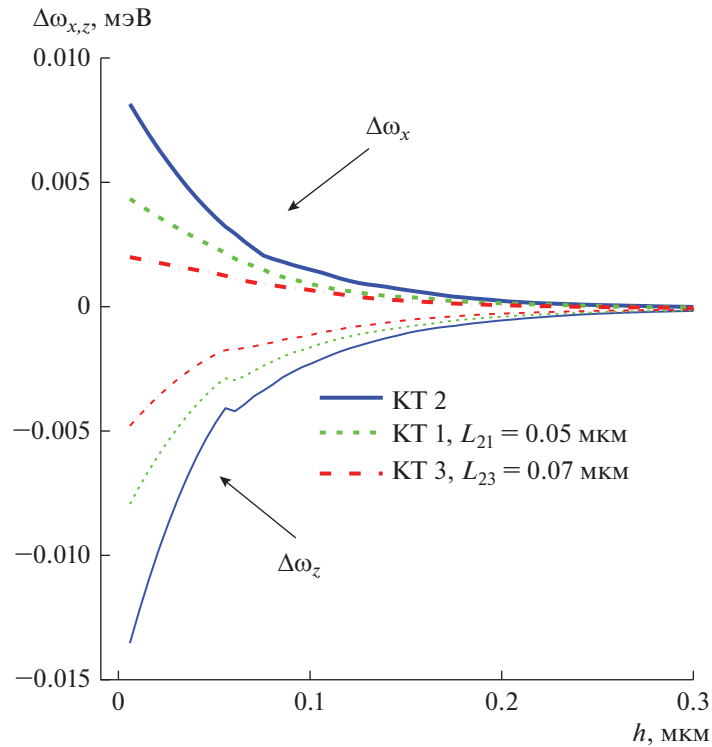


Рис. 7. Зависимость поправок $\Delta\omega_{x,z}$ к частотам переходов электрона между s - и $p_{x,z}$ -состояниями от глубины h залегания ТКТ для $x_{nd} = 0$. Игла заряжена до напряжения $V_0 = 1$ В. Толстые (тонкие) линии обозначают переход $s \leftrightarrow p_{x(z)}$.

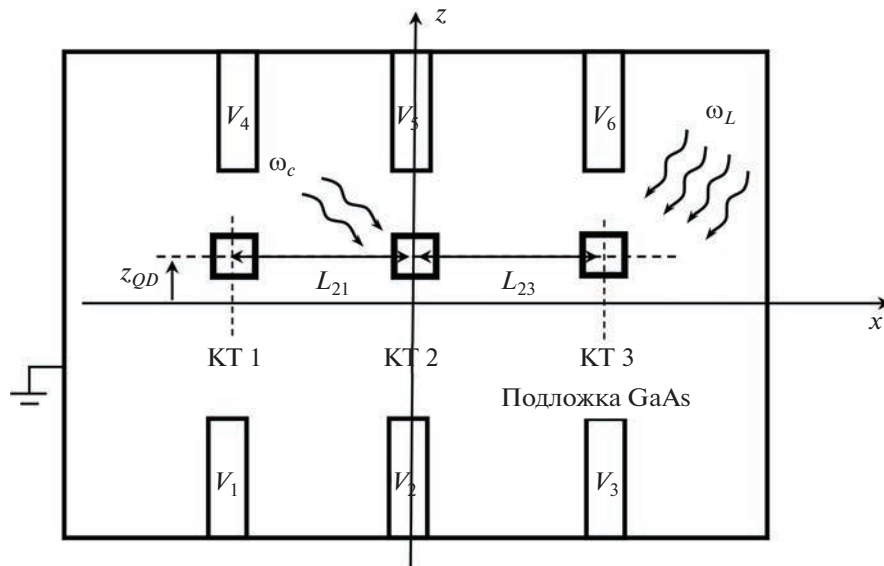


Рис. 8. Тройная квантовая точка, расположенная вблизи поверхности GaAs-подложки, которая находится под действием лазера с частотой ω_L и взаимодействует с модой МР с частотой ω_c . Настройка частоты электронного перехода в зоне проводимости КТ осуществляется подбором потенциала V_i ($i = 1, 2, \dots, 6$) на каждом из шести металлических затворов.

но напряжение V_i ($i = 1, 2, \dots, 6$). Для нахождения распределения электростатического поля, создаваемого затворами, мы численно решали уравнение (21), полагая диэлектрическую проницаемость равной $\epsilon_c = 12$ во всей области вычислений за исключением пространства, занимаемого затворами.

Таблица 1. Конфигурации напряжений на затворах (рис. 8)

Потенциал затвора	V_1 , В	V_2 , В	V_3 , В	V_4 , В	V_5 , В	V_6 , В
Конфигурация 1	-0.1	-0.1	-0.1	0.1	0.1	0.1
Конфигурация 2	0	-0.05	-0.1	0.1	0.05	0

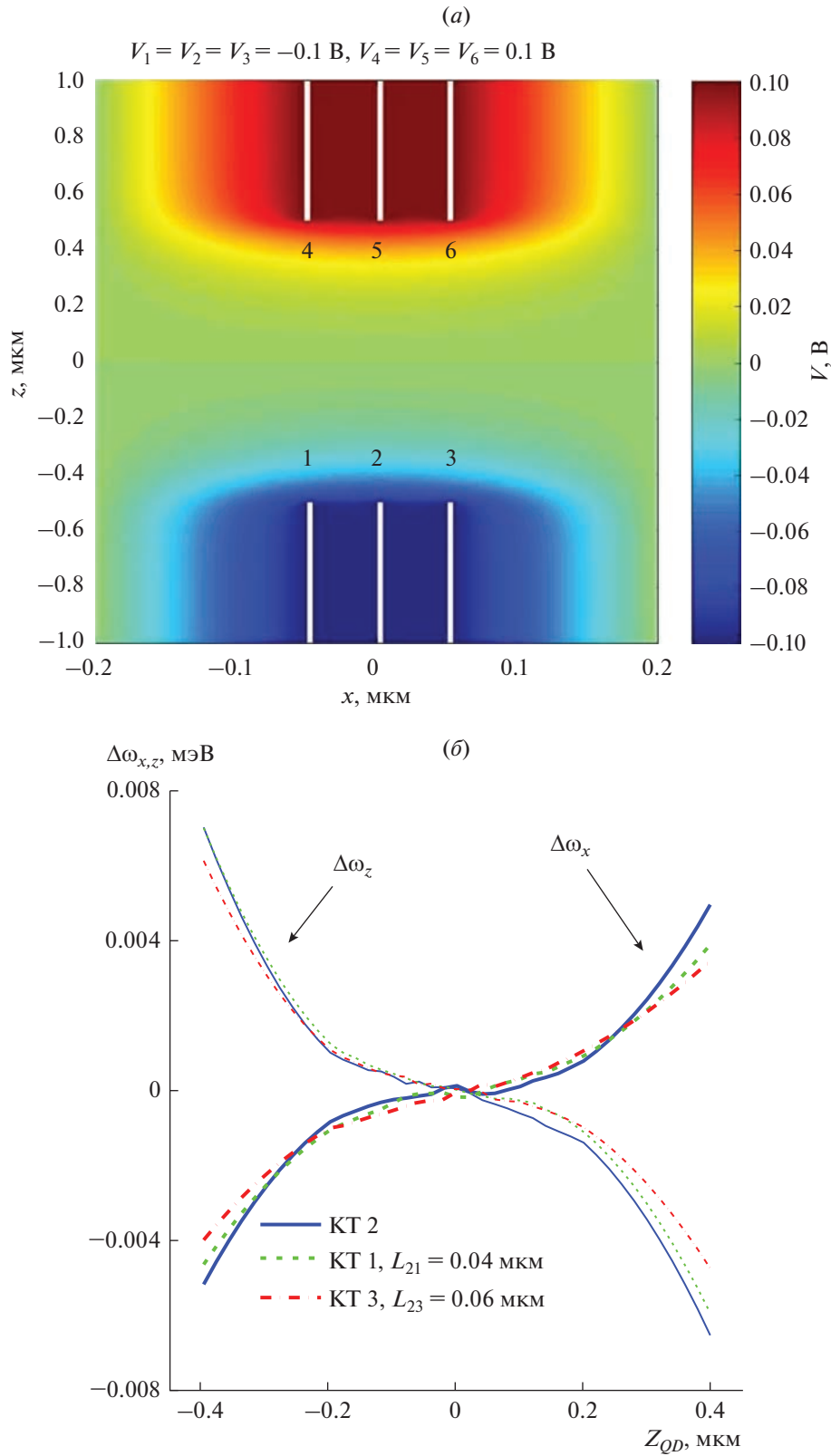


Рис. 9. Двумерное распределение потенциала, создаваемого системой затворов, (a) и зависимость поправок $\Delta\omega_{x,z}$ к частотам переходов электрона между s - и $p_{x,z}$ -состояниями от вертикальной координаты ТКТ z_{QD} (конфигурация 1) (б). Толстые (тонкие) линии обозначают переход $s \leftrightarrow p_{x(z)}$.

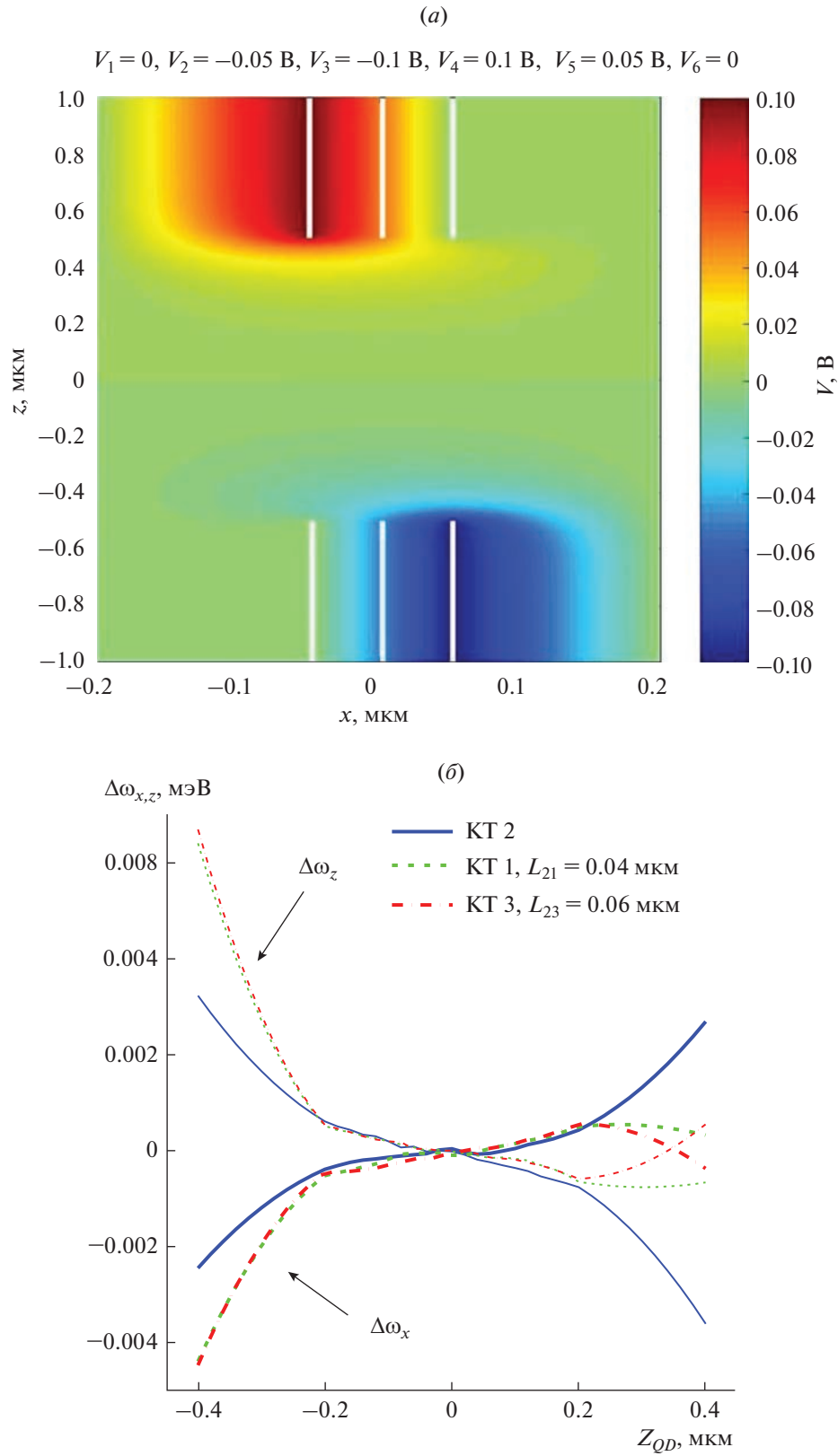


Рис. 10. Двумерное распределение потенциала, создаваемого системой затворов, (a) и зависимость поправок $\Delta\omega_{x,z}$ к частотам переходов электрона между s - и $p_{x,z}$ -состояниями от вертикальной координаты ТКТ z_{QD} (конфигурация 2) (б). Толстые (тонкие) линии обозначают переход $s \leftrightarrow p_{x(z)}$.

Сначала рассмотрим простую симметричную конфигурацию, где напряжения на затворах равны $V_{1,2,3} = -V_{4,5,6} = -0.1$ В (см. табл. 1, конфигурация 1). В этом случае при $|x| \leq 0.1$ мкм функция $V(x, z)$ слабо меняется вдоль оси x , однако она имеет сильный вертикальный градиент (по оси z), особенно вблизи затворов (рис. 9а). Это приводит к тому, что поправки $\Delta\omega_{x,z}$ к частотам переходов будут практически одинаковыми для всех точек в системе ТКТ. Зависимость поправок от вертикальной координаты КТ z_{QD} носит монотонный характер и определяется величиной и знаком потенциала (рис. 9б). Несколько иная картина возникает, если напряжение на затворах соответствует конфигурации 2 (табл. 1). Тогда распределение потенциала проявляет сильную пространственную асимметрию с большими горизонтальными и вертикальными градиентами (рис. 10а). Следствием этого является то, что зависимость частотных поправок от координаты z_{QD} для КТ 1(3) и КТ 2 заметно отличается (рис. 10б). Поведение частотных поправок $\Delta\omega_{x,z}$ для центральной КТ в целом аналогично конфигурации 1, хотя эффективность ее подстройки для конфигурации 2 несколько ниже. Сдвиг ТКТ к затворам, расположенным внизу, приводит к тому, что величины $\Delta\omega_{x,z}$ для крайних КТ превосходят частотные поправки для КТ 2, а при $z_{QD} > 0$ зависимости $\Delta\omega_{x,z}(v_{QD})$ становятся немонотонными, имеют экстремумы и даже меняют знак. Эту особенность необходимо учитывать при позиционировании ТКТ в подложке. Отметим также, что влияние затворов на эффективность подстройки частоты электронного перехода между s - и p_z -состояниями оказывается сильнее по сравнению с переходом $s \leftrightarrow p_x$, как и для случая заряженной иглы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрена схема реализации алгоритма кодирования квантовой информации в защищенные от потери когерентности электронные состояния тройной квантовой точки. В качестве управляющей архитектуры предлагается использовать как оптические элементы (лазеры и микрорезонаторы), так и электростатические устройства. Инженерия требуемого состояния электрон-фотонной системы осуществляется благодаря резонансной оптической связи между КТ, полями лазеров и мод МР, а также ферстеровскому обмену энергией соседних КТ. Подавление фононной релаксации в массиве КТ обеспечивается за счет внутренней структуры логических состояний кубита, представляющих собой антисимметричные комбинации возбужденных состояний КТ. Предложенный способ кодировки может быть реализован в полупроводниковых $A_{III}B_V$ — гетероструктурах с упорядоченными массивами КТ.

Исследована возможность подстройки частоты электронных переходов в ТКТ двумя способами: с помощью системы металлических затворов и заряженного кантилевера. На основе рассчитанного распределения электрического поля, создаваемого иглой кантилевера или затворами, в рамках теории возмущения вычислены поправки к частотам перехода электрона между основным s -состоянием и двумя возбужденными p_x - и p_z -состояниями в зоне проводимости прямоугольной КТ в зависимости от положения иглы и конфигурации напряжения на затворах. Показано, что с увеличением расстояния от КТ до иглы эффективность частотной подстройки снижается. Использование затворов позволяет осуществить более тонкую подстройку за счет соответствующего подбора напряжения на каждом из них.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нильсен М., Чанг Н. Квантовые вычисления и квантовая информатика. Пер. с англ. М.: Мир, 2006.
2. Валиев К.А. Квантовые компьютеры и квантовые вычисления // УФН. 2005. Т. 175. С. 3.
3. Plenio M.B., Vedral V., Knight P.L. Quantum error correction in the presence of spontaneous emission // Phys. Rev. A. 1997. V. 55. P. 67.
4. Lidar D.A., Whaley K.B. Decoherence-free subspaces and subsystems. Springer Lecture Notes in Physics. Springer, 2003. V. 622. P. 83.
5. Цуканов А.В., Катеев И.Ю. Квантовые операции на зарядовых кубитах с электростатическим управлением в полупроводниковых резонаторах // Микроэлектроника. 2013. Т. 42. С. 246.
6. Цуканов А.В., Катеев И.Ю. Квантовые вычисления на квантовых точках в полупроводниковых микрорезонаторах. Часть I // Микроэлектроника. 2014. Т. 43. С. 323.
7. Цуканов А.В., Катеев И.Ю. Квантовые вычисления на квантовых точках в полупроводниковых микрорезонаторах. Часть II // Микроэлектроника. 2014. Т. 43. С. 403.
8. Цуканов А.В., Катеев И.Ю. Квантовые вычисления на квантовых точках в полупроводниковых микрорезонаторах. Часть III // Микроэлектроника. 2015. Т. 44. С. 79.
9. Головинский П.А. Влияние эффекта Штарка на резонансный перенос возбуждения между квантовыми точками // ФТП. 2014. Т. 48. С. 781.
10. Krause P., Tremblay J.C., Bande A. Atomistic simulations of laser-controlled exciton transfer and stabilization

- tion in symmetric double quantum dots // J. Phys. Chem. A. 2021. V. 125. P. 4793.
11. *Nazir A., Lovett B.W., Barrett S.D., Reina J.H., Briggs G.A.D.* Anticrossings in Förster coupled quantum dots // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 045334.
 12. *Цуканов А.В., Катеев И.Ю.* Взаимодействие массива одноэлектронных квантовых точек с полем микрорезонатора с учетом кулоновских корреляций // Квант. электрон. 2022. Т. 52. С. 474.
 13. *Liu H., Fujisawa T., Inokawa H., Ono Y., Fujiwara A., and Hirayama Y.* A gate-defined silicon quantum dot molecule // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 222104.
 14. *Prabhakar S., Raynolds J.E.* Gate control of a quantum dot single-electron spin in realistic confining potentials: Anisotropy effects // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 195307.
 15. *Bednarek S., Szafran B., Adamowski J.* Theoretical description of electronic properties of vertical gated quantum dots // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 195303.
 16. *Rahman S., Gorman J., Barnes C.H.W., Williams D.A., and Langtangen H.P.* Finite-element analysis of a silicon-based double quantum dot structure // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 233307.
 17. *Larionov A.A., Fedichkin L.E., Kokin A.A., Valiev K.A.* The nuclear magnetic resonance spectrum of ^{31}P donors in a silicon quantum computer // Nanotechnology. 2000. V. 11. P. 392.
 18. *Цуканов А.В.* Принцип измерения электронной населенности квантовой точки с помощью однофотонного транзистора на основе массива квантовых точек // Квант. электрон. 2021. Т. 51. С. 718.
 19. *Tsukanov A.V., Kateev I.Yu.* Optical measurement of a quantum dot state in a microdisk by a Stark transducer // Laser Phys. Lett. 2022. V. 19. P. 086201.
 20. *Lovett B.W., Reina J.H., Nazir A., Briggs G.A.D.* Optical schemes for quantum computation in quantum dot molecules // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 205319.

УДК 621.382.323

РАЗРАБОТКА НЕЛИНЕЙНОЙ МОДЕЛИ ПСЕВДОМОРФНОГО 0.15 мкм pHEMT AlGaAs/InGaAs/GaAs ТРАНЗИСТОРА

© 2023 г. Д. Цунваза¹*, Р. В. Рыжук¹, И. С. Васильевский¹, Н. И. Каргин¹, В. А. Клоков¹¹Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Каширское шоссе, 31, Москва, 115409 Россия

*E-mail: tsdamir321@gmail.com

Поступила в редакцию 24.01.2023 г.

После доработки 15.02.2023 г.

Принята к публикации 15.02.2023 г.

В работе проводится построение нелинейной модели AlGaAs/InGaAs/GaAs pHEMT СВЧ транзисторов с длиной затвора 0.15 мкм с применением параметрических методов анализа. При расчетах были учтены не только нелинейные источники тока, но и зависимости нелинейных емкостей затвор-исток и затвор-сток от напряжений. Показано, что предложенная модель достаточно удовлетворительно позволяет описать вольт-амперные характеристики исследуемого прибора в диапазоне токов на стоке от 0 до 100 мА и диапазоне частот от 5 до 45 ГГц. Погрешность модели не превышает 3%.

Ключевые слова: транзистор с высокой подвижностью электронов, сверхвысокий диапазон частот, библиотека элементов, AlGaAs/InGaAs/GaAs гетероструктура, pHEMT

DOI: 10.31857/S0544126923700357, **EDN:** UEJDNX

1. ВВЕДЕНИЕ

Использование монолитных интегральных схем сверхвысокочастотного диапазона (СВЧ МИС) играет большую роль при улучшении технических характеристик радиоэлектронных систем и позволяет значительно уменьшить массу и объемы аппаратуры, а также трудоемкость и себестоимость их изготовления [1, 2]. Одной из важнейших составляющих проектирования СВЧ МИС являются библиотеки элементов [3]. Для их построения требуется проведение комплексного исследования статических и частотных свойств тестовых структур (дискретные транзисторы, пассивные компоненты), позволяющее получить параметрические масштабируемые модели. Повышение точности создания моделей указанных компонент во многом упрощает процедуру разработки последующих иерархических систем на их основе.

На сегодняшний день одним из ведущих программных продуктов, используемых для дизайна и разработки радиочастотных и СВЧ устройств, является AWR DESIGN ENVIRONMENT (AWRDE) компании Cadence Design System, использующее единую объектно-ориентированную модель данных, которая синхронизирует работу над проектом, не применяя трансляторов. Для проектирования схем предусмотрена обширная библиотека схемных элементов, уже встроенных в программу. Однако имеющиеся модели требуют уточнения, связанные с особенностями технологического процесса изготовления приборов, а также его топо-

логическими параметрами. Поэтому технологический центр, ведущий разработки твердотельной СВЧ компонентной базы, должен иметь собственные уточненные модели активных и пассивных компонентов, которые являются основой норм и правил проектирования сложных интегральных устройств.

В данной работе проводится исследование транзисторов с высокой подвижностью электронов на основе AlGaAs/InGaAs/GaAs pHEMT гетероструктур с Т-образным электронно-литографическим затвором длиной 150 нм и толщиной утоненной пластины 100 мкм, выполненных по техпроцессу НИЯУ МИФИ, на основе анализа его статических и частотных свойств в диапазоне частот до 50 ГГц. Подробное описание технологического процесса изготовления экспериментальных образцов и топологии приборов представлено в работе [4]. Задача данной работы заключается в повышении точности моделей активных элементов, созданных в рамках разработки МИС малошумящего усилителя, указанной в работе [4], путем уточнения зависимости нелинейных емкостей затвор-канал от напряжения питания и смещения, а также в уточнении вольт-амперных характеристик модели.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Измерения ВАХ проводились на зондовой станции ручного типа Cascade Microtech PM8 с ис-

пользованием импульсного источника питания AMCAD PIV SYSTEM (ИП) в частотном диапазоне 0.1–50 ГГц. Используемая полоса измерительного фильтра (1 кГц) позволяет обеспечить достаточную равномерность амплитудно-частотной характеристики устройства для передачи сигнала почти без искажения его формы. Мощность входного сигнала (–20 dBm) выбрана из соображений снижения влияния возникающих шумовых эффектов.

На рис. 1 приведены вольтамперные и частотные характеристики экспериментального образца AlGaAs/InGaAs/GaAs транзистора с четырьмя затворными секциями шириной 50 мкм. S-параметры были измерены в диапазоне частот от 5 до 45 ГГц. Ограничение диапазона было связано с используемыми тройниками смещения Bias Tee. Показано, что транзистор обладает начальным током стока более $I_c = 250$ мА/мм и крутизной более 250 мСм/мм (рис. 1а), а также имеет величину коэффициента усиления по напряжению более 12 дБ в X диапазоне частот (рис. 1б). Разброс значений измеренных S-параметров в зависимости от расположения измеряемого образца на пластине составлял ± 1.8 дБ.

3. ЭКСТРАКЦИЯ ВНЕШНИХ И ВНУТРЕННИХ ПАРАМЕТРОВ ТРАНЗИСТОРА

Методика экстракции внешних и внутренних параметров транзистора аналогична предложен-

ной в работе [5]. Для экстракции внешних и внутренних параметров транзистора использовались схемы, представленные на рис. 2. При этом для экстракции внешних параметров использовалась схема, альтернативная методу “Open-Short” [6], которая позволяет проводить извлечение параметров без изменения ее конфигурации, сокращая затраты на экспериментальные исследования (рис. 2а). Использование программного обеспечения AWR Design Environment позволяет проводить расчеты в открытом и закрытом состояниях канала транзистора без изменения конфигурации схемы.

На рис. 3 представлена теоретически рассчитанная частотная зависимость проводимости транзистора в закрытом состоянии. Наблюдаемые резонансы на частотах 28.5 и 45 ГГц связаны с наличием в цепи LC- и RC-участков. В частности, емкость канала (C4 и C5 на рис. 2а) влияет на оба резонанса, а индуктивности затворной (L1) и стоковой (L2) областей – на величину и положение резонансов в основном более высоких частот. Емкость затворной области (C3) практически не влияет на характеристики рассматриваемых пиков, а емкости области затвор-контакт (C1) и сток-контакт (C2) оказывают в значительной степени влияние только на положение пиков и незначительно на их величину. Погрешность модели составляет 4% во всем исследуемом диапазоне частот.

Внутренние параметры транзистора определялись путем решения следующего уравнения [7]:

$$\begin{bmatrix} i_{gs} \\ i_{ds} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Y_{gs} + Y_{gd} & Y_{gd} \\ \underbrace{g_m + j\omega C_m - Y_{gd}}_{Y_{int}} & Y_{ds} + Y_{gd} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} v_{gs} \\ v_{ds} \end{bmatrix}, \quad (1)$$

где

$$Y_{gs} = \frac{j\omega C_{gs}}{1 + j\omega C_{gs} R_i} \quad (2)$$

$$Y_{gd} = \frac{j\omega C_{gd}}{1 + j\omega C_{gd} R_j} \quad (3)$$

$$Y_{ds} = j\omega C_{ds} + g_{ds}. \quad (4)$$

Подставляя выражения (2), (3) и (4) в (1), было получено выражение для внутреннего адмиттанса:

$$Y_{int} = \begin{bmatrix} j\omega(C_{gs} + C_{gd}) & -j\omega C_{gd} \\ g_m + j\omega(C_m - C_{gd}) & g_{ds} + j\omega(C_{gs} + C_{gd}) \end{bmatrix}. \quad (5)$$

4. РАЗРАБОТКА НЕЛИНЕЙНОЙ МОДЕЛИ

При разработке нелинейной модели были рассмотрены различные модели транзисторов, используемые в коммерческих САПР, включая модель Ангелова [8], квадратичную и кубическую

модели Куртиса [9, 10], модель Чалмерса [11], модифицированную модель Матерка [12] и модель Иланда [13]. По результатам предварительных исследований было установлено, что наибольшей схожимостью в нашем случае обладает модель Чалмерса, поэтому она была использова-

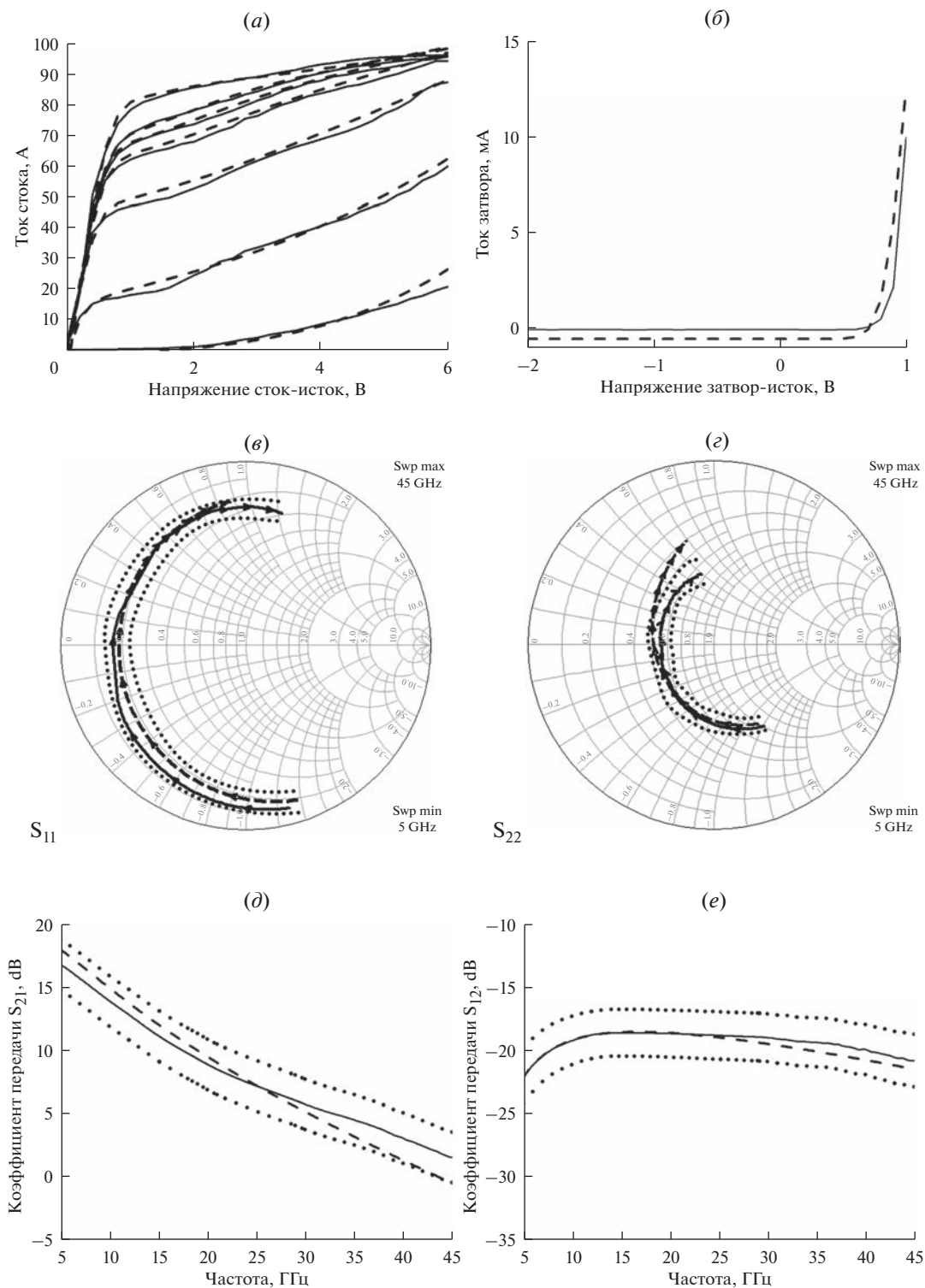


Рис. 1. Характеристики экспериментального образца: выходная ВАХ при $U_{зи}$ от -0.3 до 1 В (а), затворная ВАХ при $U_{си} = 0$ В (б); S-параметры, измеренные при $U_{зи} = -0.3$ В и $U_{си} = 3.2$ В в диапазоне частот $5\text{--}45$ ГГц (в–е). Сплошными линиями представлены типовые экспериментальные результаты, мелкими точками на результатах S-параметров отмечены границы диапазона экспериментальных данных, полученные в различных областях пластины, пунктирными – рассчитанные значения.

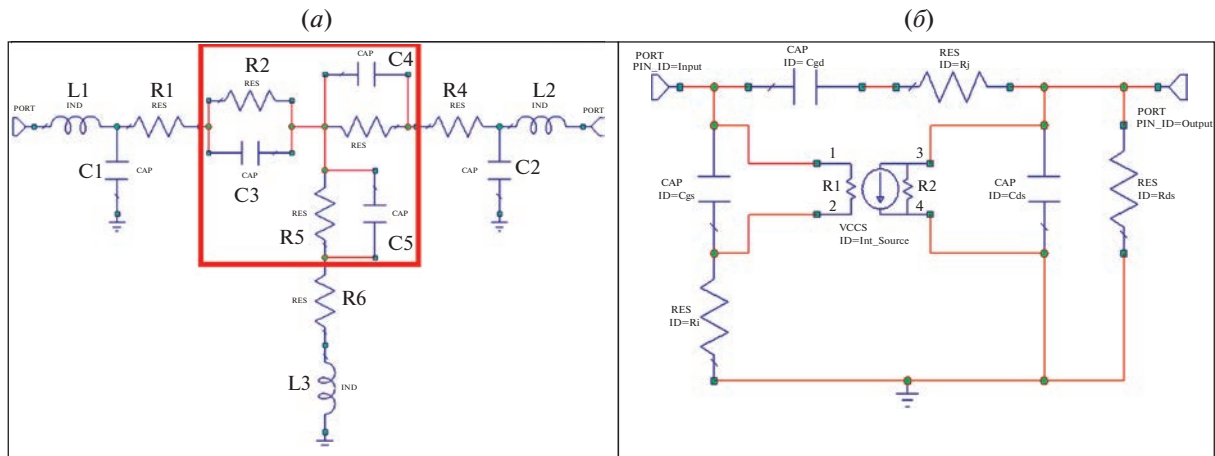


Рис. 2. Принципиальные схемы для экстракции параметров транзистора: (а) для внешних параметров (область, выделенная квадратом, имитирует канал транзистора); (б) для внутренних параметров.

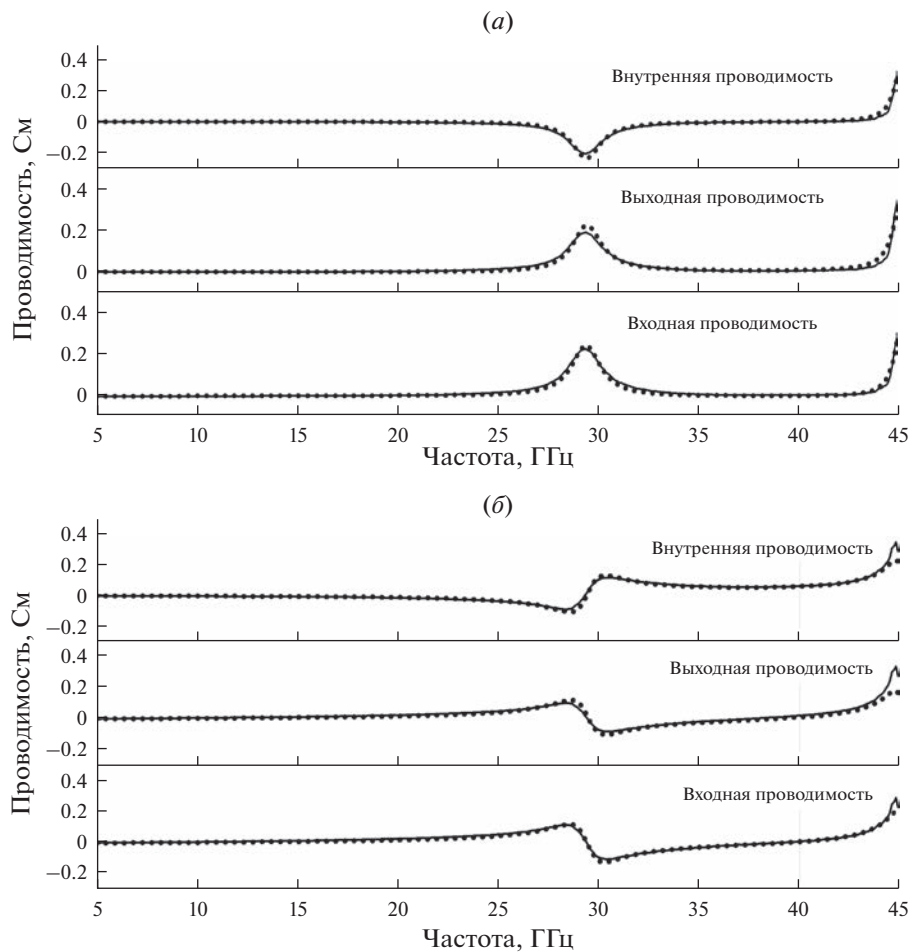


Рис. 3. Теоретически рассчитанные частотные зависимости проводимости транзистора в закрытом канале: (а) действительная часть, (б) мнимая.

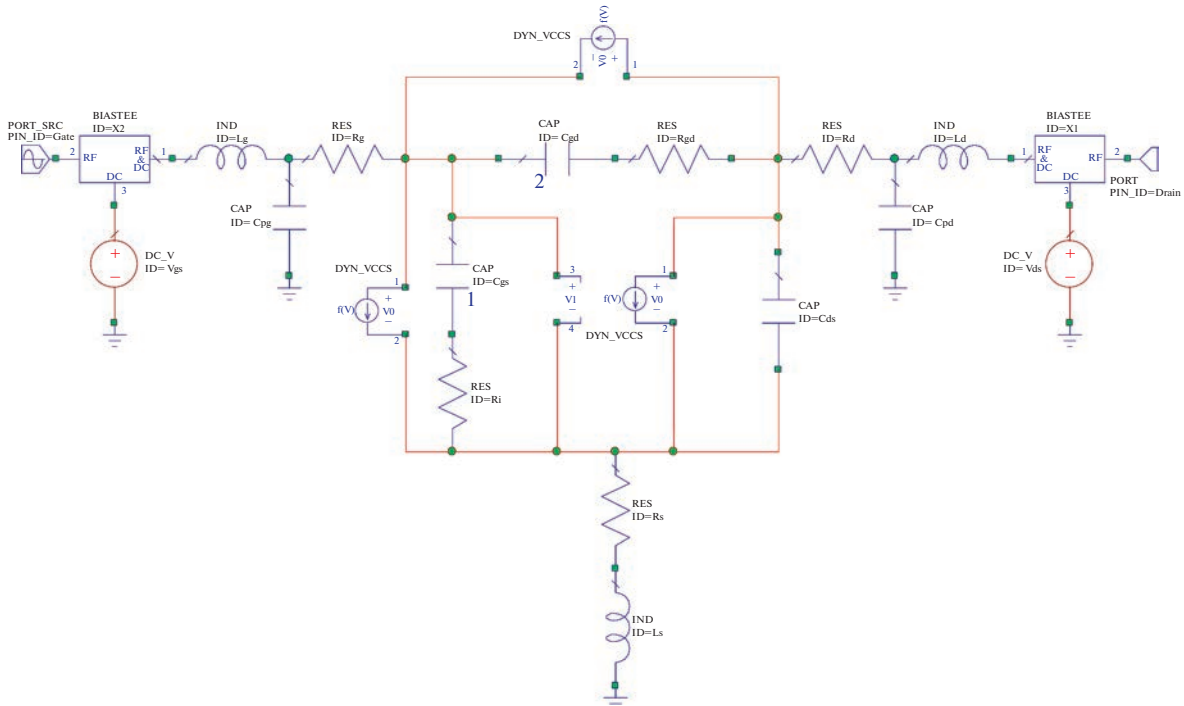


Рис. 4. Принципиальная схема для построения нелинейной модели pHEMT.

на для построения нелинейной модели рассматриваемого pHEMT (рис. 4).

При проведении расчетов были учтены не только нелинейные источники тока, но и параметры нелинейных емкостей затвор-исток и сток-затвор от напряжения питания и смещения. На рис. 4 эти параметры установлены как “1” и “2” соот-

ветственно. При этом емкость сток-исток не была учтена как нелинейный элемент, поскольку она обладает относительно слабой зависимостью от напряжений питания и смещения [14].

Зависимость величины тока на выходе от напряжения питания и напряжения смещения была определена следующим образом:

$$I_d = I_{pk} (1 + \text{th}(\Psi)) (1 + \lambda V_{ds}) \text{th}(\alpha V_{ds}), \quad (6)$$

$$\text{где } \Psi = P_{lm} (V_{gs} - V_{pk}) + \sum_{i=2}^6 P_i (V_{gs} - V_{pk})^i \quad (7)$$

$$\alpha = \alpha_R + \alpha_S (1 + \text{th}(\Psi)) \quad (8)$$

$$P_{lm} = P_l (1 + B_1 / \text{ch}^2(B_2 V_{ds})) \quad (9)$$

$$V_{pk} = V_{pk0} + (V_{pks} - V_{pk0}) \text{th}(\alpha_S V_{ds}). \quad (10)$$

На основе выражений (6)–(10) была получена зависимость для тока стока транзистора с учетом напряжения пробоя:

$$I_d = I_{pk} (1 + \text{th}(\Psi)) (1 + \lambda^* V_{ds}) \text{th}(\alpha V_{ds}) \times (1 + \lambda V_{ds} + \lambda_{SB} e^{V_{dg} - V_{TR}}), \quad (11)$$

где $V_{pk} = V_{pk0} + (V_{pks} - V_{pk0}) \text{th}(\alpha_S V_{ds}) - V_{SB2} (V_{dg} - V_{TR})^2$.

При анализе тока затвора были учтены максимально возможная плотность тока насыщения I_{gs} , напряжение смещения затвор-исток U_{gs} , напряжение открывания U_{th} , а также параметр неидеальности:

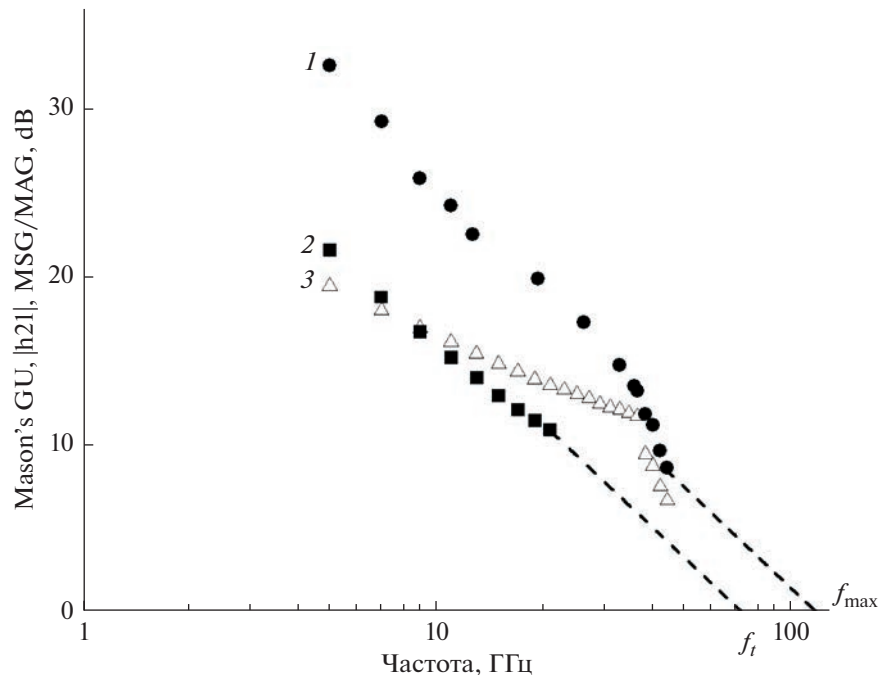


Рис. 5. Частотные зависимости коэффициента усиления Масона (кривая 1), модуля коэффициента передачи по току $|h_{21}|$ (кривая 2) и максимально достижимого/стабильного коэффициента усиления по мощности MAG/MSG (кривая 3). Маркерами приведены экспериментальные данные типовой характеристики, пунктирной линией – рассчитанные значения.

$$I_g = I_{gss} \left(\exp \left(q \frac{V_{gs} - V_{th}}{N_{gs} k T} \right) - 1 \right), \quad (12)$$

где q – заряд электрона, k – постоянная Больцмана, T – температура окружающей среды.

Рассчитанные значения коэффициентов, полученные на основе анализа выражений (6)–(12), представлены в табл. 1.

На рис. 1 пунктирными кривыми представлены теоретически рассчитанные зависимости ВАХ и АЧХ транзистора, полученные с использованием приведенных выражений и коэффициентов из табл. 1. Полученные значения достаточно удовлетворительно позволяют охарактеризовать базовые транзисторы. Наблюдаемые незначительные отклонения теоретических кривых от экспериментальных значений на ВАХ и S_{22} не превышают 3%. Погрешность модели может быть связана с до-

полнительными реактивными компонентами в выходной цепи транзистора, а также влиянием “кинк-эффекта” в области малых напряжений стока на ток прибора.

По полученным данным в указанных диапазонах тока стока и напряжения сток-исток были рассчитаны частотные характеристики коэффициента усиления Масона, модуля коэффициента передачи по току $|h_{21}|$ и максимально достижимого/стабильного коэффициента усиления по мощности MAG/MSG (maximum available gain/maximum stable gain), представленные на рис. 5.

Граничные частоты усиления по току и по мощности были определены путем стандартных экстраполяций частотных зависимостей $|h_{21}|$ и ко-

Таблица 1. Параметры источников тока

Параметр	P_1	P_2	P_3	P_4	P_5	P_6	B_1	B_2	α_R	α_S
Значение	5.716	−7.821	16.2	−22.16	12.94	0	−0.448	0.288	4.576	−0.0025
Параметр	I_{pk}	V_{TR}	λ	λ_{SB}	V_{pk0}	V_{pks}	V_{SB2}	I_{gss}	V_{th}	N_{gs}
Значение	0.043	33.89	0.0174	−11.4	−0.096	14.92	1×10^{-4}	1.1×10^{-4}	0.7	2.43

эфициента Масона к более высоким частотам. Показано, что для рассматриваемого транзистора эти значения составили $f_i = 75$ ГГц и $f_{\max} = 103$ ГГц соответственно. При этом величина максимально достижимого коэффициента усиления по мощности на частоте 10 ГГц составила 17 дБ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанная нелинейная модель псевдоморфного 0.15 мкм pHEMT AlGaAs/InGaAs/GaAs транзистора позволила охарактеризовать прибор в диапазоне напряжений на стоке до 6 В, а также его передаточную характеристику в диапазоне частот 5–45 ГГц. Параметризация транзистора проведена на основе уточненной модели Чалмерса. Показано, что предложенная модель достаточно удовлетворительно позволяет описать вольт-амперные характеристики исследуемого прибора в диапазоне токов на стоке от 0 до 100 мА, а также в частотном диапазоне от 5 до 45 ГГц. Погрешность модели не превышает 3%. Рассматриваемый диапазон токов и напряжений является рабочим для выбранного транзистора, поэтому полученные результаты могут быть использованы при построении библиотеки элементов активных СВЧ компонентов на основе используемых псевдоморфных гетероструктур соединений $A^{III}B^V$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при содействии Фонда поддержки образования и науки имени члена-корреспондента РАН, профессора В.Г. Мокерова с использованием оборудования центра коллективного пользования НИЯУ МИФИ “Гетероструктурная СВЧ-электроника и физика широкозонных полупроводников”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Devon T. Donahue et al.* An X/Ku Dual-Band GaAs MMIC Power Amplifier with Integrated Load Impedance Sensing / 2022 IEEE/MTT-S International Microwave Symposium – IMS, 2022.
2. *Zhong Wang et al.* Review of Ka-Band Power Amplifier / Electronics. 2022. V. 11. № 942.
3. *Добуш И.М.* Построение моделей пассивных элементов и автоматизированное проектирование СВЧ монолитных усилителей с учетом влияния температуры. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук, ТУСУР, Томск, 2012.
4. *Васильевский И.С. и др.* Разработка отечественного техпроцесса 0.15 мкм PHEMT для МИС СВЧ МШУ / Обмен опытом в области создания сверхширокополосных радиоэлектронных систем. Омск, 26–27 апреля 2022 г.
5. *Gorelov A.A. et al.* Parametrization of a Microwave and the Noise Model of a Metamorphic 0.15 μm MHET In-AlAs/InGaAs Transistor / Russian Microelectronics. 2021. P. 170–177.
6. *Добуш И.М.* Исследование методов деэмбединга “Open”, “Open-Short”, “Open-Short-Thru” для зондовых измерений параметров рассеяния элементов СВЧ-монолитных интегральных схем / Доклады ТУСУРа. № 4 (34), декабрь 2014. С. 138–145.
7. *Prasad A.* Nonlinear Modeling of FETs for Microwave Switches and Amplifiers, Thesis for The Degree of Doctor of Philosophy, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden, 2017.
8. *Angelov I., Bengtsson L., Garcia M., van Raay F., Kompa G.* Extensions and model verification of the Chalmers Nonlinear HEMT and MESFET Model, IEEE Trans. Microwave Theory Tech., 1996, V. 44. № 10. P. 1664–1674.
9. *Curtice W.* A MESFET Model for Use in the Design of GaAs Integrated Circuits, IEEE Trans. Microw. Theory Techn. May 1980. V. 28. № 5. P. 448–456.
10. *Curtice W., Eddenberg M.* A Nonlinear GaAs FET Model for Use in the Design of Output Circuits for Power Amplifiers, IEEE Trans. Microw. Theory Tech. 1985. V. 33. № 12. P. 1383–1394.
11. *Angelov I., Zirath H., Rosman N.* A New Empirical Nonlinear Model for HEMT and MESFET Devices, IEEE Trans. Microw. Theory Tech. 1992. V. 40. № 12. P. 2258–2266.
12. Keysight Technologies, Modified Materka GaAs-FET Model. URL: <http://edadocs.software.keysight.com/pages/viewpage.action?pageId=10745514>
13. *Yhland K., Rorsman N., Garcia M., Merkel H.* A Symmetrical Nonlinear HFET/MESFET Model Suitable for Intermodulation Analysis of Amplifiers and Resistive Mixers, IEEE Trans. Microw. Theory Tech., 2000. V. 48. № 1. P. 15–22.
14. MauryMicrowave, AMCAD Engineering. MT930M1/M2A – HEMT Compact Model Extractor.

УДК 621.382

МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ И ДИФФУЗИИ АТОМОВ ЛИТИЯ НА ДЕФЕКТНОМ ГРАФЕНЕ ДЛЯ Li-ИОННОЙ БАТАРЕИ

© 2023 г. М. М. Асадов^{1, 2, *}, С. О. Маммадова³,
С. С. Гусейнова³, С. Н. Мустафаева³, В. Ф. Лукичев^{4, **}

¹Институт катализа и неорганической химии им. М.Ф. Нагиева Министерство науки и образования Азербайджана,
пр. Г. Джавида, 113, Баку, AZ-1143 Азербайджан

²Научно-исследовательский институт геотехнологических проблем нефти,
газа и химии АГУНП, пр. Азадлыг, 20, Баку, AZ-1010 Азербайджан

³Институт физики Министерство науки и образования Азербайджана,
пр. Г. Джавида, 131, Баку, AZ-1143 Азербайджан

⁴Физико-технологический институт им. К.А. Валиева Российской академии наук,
Нахимовский просп., 36, корп. 1, Москва, 117218 Россия

*E-mail: mirasadov@gmail.com

**E-mail: lukichev@ftian.ru

Поступила в редакцию 15.02.2023 г.

После доработки 01.03.2023 г.

Принята к публикации 02.03.2023 г.

На основе теории функционала плотности (DFT) с учетом спиновой поляризации (LSDA) нами рассчитаны адсорбционные и диффузионные свойства атома лития на монослое графена (GP) с моновакансией (GP_V) в качестве анодного материала для Li-ионной батареи. DFT LSDA расчеты проводили в релаксированных 5×5 и 6×6 суперъячейках $GP-Li_{ads}$ и на основе графена с комплексом “моновакансия + адатом лития” GP_V-Li_{ads} . Исходя из вычисленных значений энергии адсорбции атома лития E_{ads}^{Li} определено энергетически стабильное место расположения адатома лития Li_{ads} на монослое суперъячеек в $GP-Li_{ads}$ и GP_V-Li_{ads} . Результаты расчетов показывают, что адатом Li_{ads} энергетически предпочитает адсорбироваться в ямочной позиции (Н-сайт), а не адсорбироваться сверху (Т-сайт) углеродного атома в монослое. DFT LSDA рассчитанные электронная зонная структура и локальный полный и парциальный магнитный момент атомов суперъячеек $GP-Li_{ads}$ согласуются с расчетами, проведенными GGA-РВЕ функционалом для Н, В и Т сайтов графена. С учетом опытно полученных коэффициентов диффузии лития в двухслойном графене в структурной упаковке АВ-пакетом и температурной (263–333 К) зависимости диффузии Li в двухслойном графене, которая описывается законом Аррениуса, вычислена энергия активации диффузии Li при концентрациях $x = 0.06–0.51$ в графене Li_xC_{12} в АВ-упаковке.

Ключевые слова: DFT LSDA, графен с моновакансией, адсорбция атома лития, зонная структура, плотность состояний, магнитный момент, диффузия атома лития в графене

DOI: 10.31857/S0544126923700291, **EDN:** UDLJNX

1. ВВЕДЕНИЕ

В литий-ионных батареях (LIB), которые должны быть малогабаритными и легкими, в качестве анодного материала используется, в частности, графит. В структуре графита на шесть атомов углерода приходится один атом лития (LiC_6) с удельной емкостью 372 мА ч/г [1–3]. Однако, графитсодержащие материалы обладают недостатками, такими как высокое сопротивление графита, низкая рабочая плотность тока и удельная емкость, недлительная циклическая стабильность, невысокая производительность и безопасность.

Однослойный графен (600–1000 мА ч/г) и его композиты по сравнению с графитом расширили возможности использования других слоистых анодных материалов для LIB. Поэтому модифицирование состава графита и поиск альтернативных анодных материалов является актуальной задачей. В этом плане перспективными являются двумерные (2D) материалы, в том числе на основе графена (GP), которые позволили бы повышать мощность и плотность энергии в LIB.

GP имеет слоистую структуру, в которой атомы ковалентно связаны, образуя двумерные слои,

которые в свою очередь связаны вместе ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Такая слабая связь между прослойками позволяет посторонним ионам или молекулам проникать в прослойки посредством интеркаляции, не вызывая значительных изменений объема. Таким образом, GP может быть перспективным в качестве анодного материала для LIB с высокой плотностью энергии (~600 мА ч/г).

Графен, состоящий, как и графит из атомов углерода с сотовой структурой, имеет высокую электропроводность, большую площадь поверхности и выдерживает токи высокой плотности. Подвижность носителей заряда прочного материала графена также высокая. Кроме того, LIB должна работать стабильно в течение большого количества циклов. Поэтому наноструктурированный GP привлекает внимание в качестве анода LIB и предварительные результаты показали, что он имеет более высокую удельную емкость, чем объемный графен. Другими словами, использование графена в составе анодного материала в LIB является одним из путей устранения вышеуказанных недостатков материала [4–6].

2D монослой GP синтезируют различными методами. Во время синтеза и изготовления GP возникают дефекты, которые влияют на физические, химические и электрические свойства материала. Исследовано влияние различных примесных металлов, собственных точечных дефектов (в том числе различных вакансий и антиузельных дефектов) и границ зерен на электронные и магнитные свойства монослоя GP.

Производительность LIB зависит от электрохимических свойств материалов анода и катода. Химический состав материала электрода определяет емкость и рабочее напряжение при окислительно-восстановительных реакциях и максимальную концентрацию лития в материалах. Электронные свойства и высокая ионная подвижность материалов электродов определяют скорость работы и цикличность LIB. Изучены адсорбционные [4, 5] и диффузионные [6, 7] характеристики лития в анодном материале на основе GP–Li.

Диффузионный барьер иона Li в GP должен быть небольшим, чтобы обеспечить высокую скорость зарядки анодного материала LIB. В то же время GP должен иметь большую энергию экзотермической реакции с литием, чтобы материал анода имел большую емкость для накопления энергии. Теоретические исследования показали, что Li может стабильно адсорбироваться на монослой GP с низким диффузионным барьером. Однако, влияние собственных точечных дефектов и границ зерен монослоя GP на адсорбцию и диффузию Li изучено недостаточно.

Кроме того, существует противоречие между адсорбционными характеристиками в GP_V–Li полученными в разных работах [4–6]. Отличаются также между собой значения D_{Li} в GP–Li $4.4 \times 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ [5] и $7 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ [6]. Эти противоречия и интерес к графеновым системам для электродных материалов [7] мотивируют систематическое изучение поглощения и диффузии лития в графене.

Целью настоящей работы является расчет на основе теории функционала плотности (DFT LSDA) адсорбции атомов лития (*адатом*Li_{ads}) на поверхности графена с моновакансией (GP_V), а также изучение электронных и диффузионных характеристик лития в суперъячейках GP–Li и GP_V–Li.

Если связывание лития с графеном слабое, то вероятность кластеризации атомов лития в GP–Li уменьшается. Это уменьшает диффузию Li в системе GP–Li. Для диффузии Li через графеновую плоскость вычисленный энергетический барьер согласно [4] составляет ~10 эВ. При диффузии Li в дефектном графене GP_V (V – моновакансия) повышается скорость диффузии и накопления лития. Энергетические барьеры для диффузии Li через моновакансии (8.18 эВ) GP_V и бивакансии (1.34 эВ) графена ниже, чем для чистого графена. Энергетический барьер поперечной ($\perp$ с-оси кристалла GP) диффузии Li через дефектный графен выше, чем барьер сквозной ($\parallel$ с-оси кристалла GP) диффузии.

Структурная укладка атомов углерода (рис. 1а, б, в, г) в графене влияет на высоту потенциального барьера, в частности, внутри двухслойного графена (BLGP). Когда атомы Li интеркалируют внутрь BLGP, то в решетке углерода они передают электроны и становятся ионами Li. Коэффициент диффузии лития D_{Li} в AB-упаковке BLGP с концентрацией лития $x < 0.7$ (Li_xC₁₂) изучен в интервале 263–333 К [7]. В частности, при 300 К значение D_{Li} составляет $(0.3–1.0) \times 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ для BLGP с концентрацией Li $0.15 < x < 0.61$.

2. МОДЕЛЬ И МЕТОД РАСЧЕТА

Монослойная структура графена GP, как известно, кристаллизуется в гексагональной структуре при комнатной температуре. В таком случае атомы углерода в решетке уложены в гексагоны (так называемые “пчелиные соты”). Расстояние между ближайшими атомами GP составляет $a_0 = 0.142 \text{ нм}$ (рис. 1). 2D кристаллическая решетка GP имеет следующие постоянные решетки: $a = \sqrt{3}a_0$, где $a = b = 0.246–0.261 \text{ нм}$, $c = 0.608 \text{ нм}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. Элементарная ячейка GP представляет собой ромб, содержащий в себе два атома углерода (А и В). При сдвиге

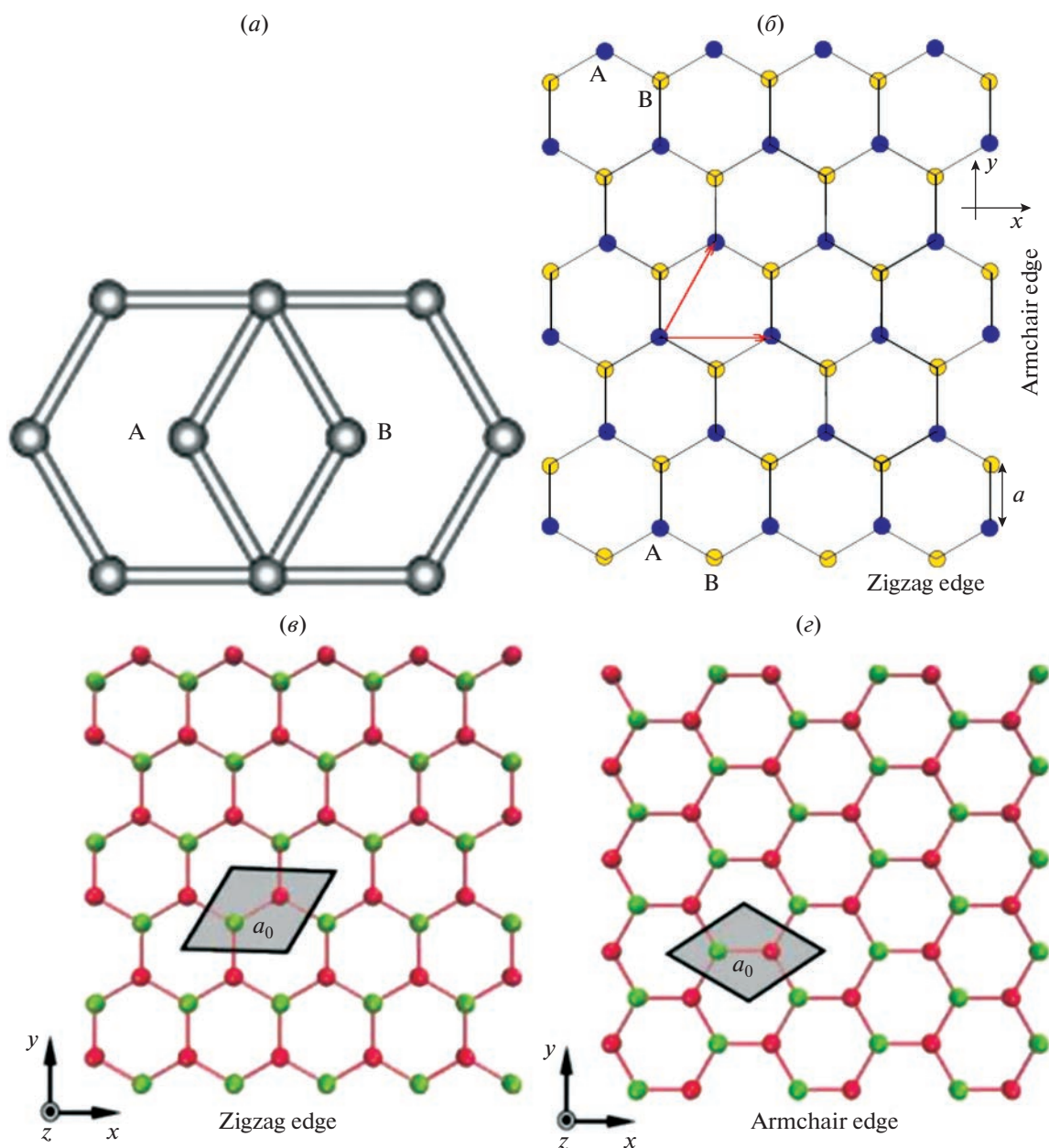


Рис. 1. Гексагональная АВ-упаковка атомов углерода в структуре графена (GP), a – АВ-упаковка в решетке GP с двумя эквивалентными подрешетками А и В, б – атомная структура GP с краями типа “зигзаг” (в) и с краями типа “кресло” (г).

на вектора элементарных трансляций каждый атом углерода С образует подрешетку А и В из эквивалентных ему атомов С (рис. 2).

Расчеты электронной структуры графеновых 5×5 и 6×6 суперъячеек $GP-Li_{ads}$ и GP_V-Li_{ads} проводили на основе теории функционала плотности (DFT LSDA). Исследовали суперъячейки, состоящие из более 50 атомов углерода. Расчеты DFT реализовывали программным пакетом Atomistix ToolKit при $T = 0$ К [8–10]. Обменно-корреляционную энергию взаимодействующих

частиц аппроксимировали в приближении локальной спиновой плотности (LSDA) в параметризации Пердю–Цунгера [11]. Величина атомного спин-орбитального взаимодействия в графене варьируется от 1 до 200 мэВ [12].

Изучали первую зону Бриллюэна графена в обратном пространстве, которая имеет вид правильного шестиугольника. Интегрирование по зоне Бриллюэна с точками высокой симметрии суперъячеек на основе GP (рис. 3а, б) размерами 5×5 и 6×6 проводилось по схеме k -точек Монхорста–Пака [13].

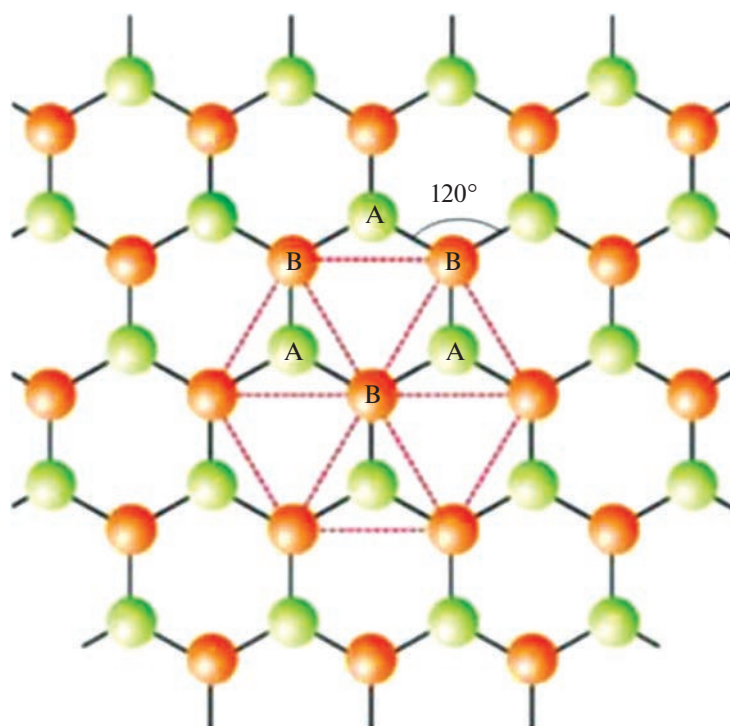


Рис. 2. Решетка графена с эквивалентными подрешетками А и В.

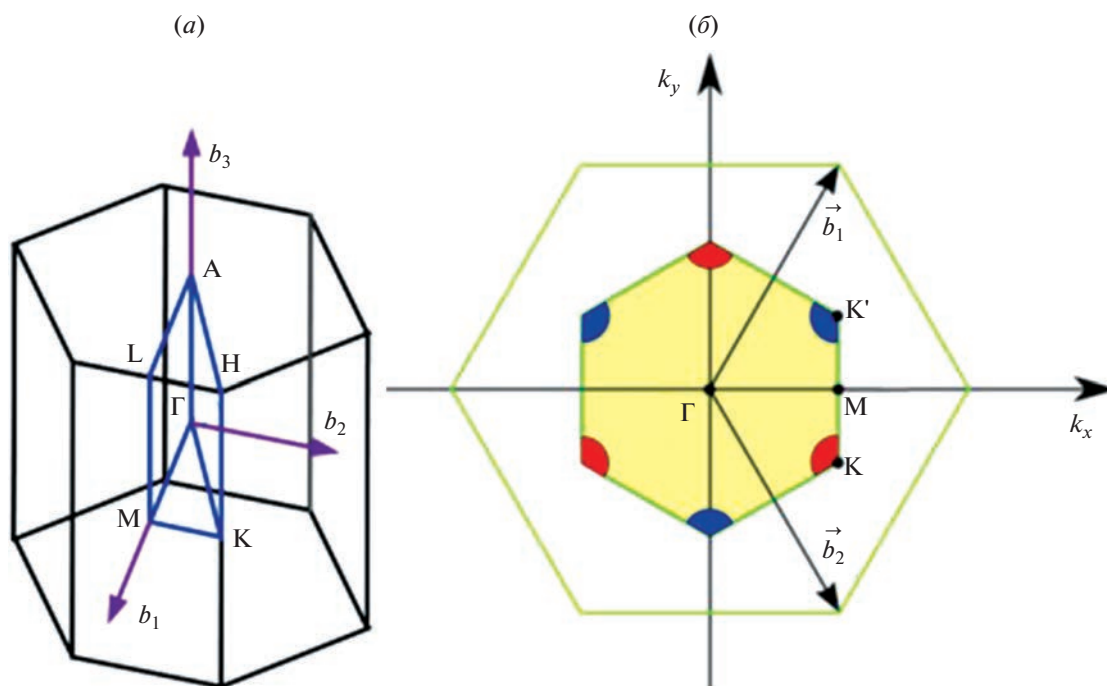


Рис. 3. Первая зона Бриллюэна с точками высокой симметрии гексагональной структуры. Здесь символы Γ – центр зоны Бриллюэна; А – центр шестиугольной грани; Н – угловая точка; К – середина ребра, соединяющего две прямоугольные грани; L – середина ребра, соединяющая шестиугольную и прямоугольную грани; М – центр прямоугольной грани, b_1, b_2 – вектора обратной решетки графена (а). Области на краях шестиугольника (первая зона Бриллюэна), в которых закон дисперсии носителей линейен (б).

В табл. 1 приведены данные первой зоны Бриллюэна гексагональной решетки.

Кроме того, $\overline{\Gamma A} = \pi/c$, $\overline{\Gamma K} = 4\pi/3a$, $\overline{\Gamma M} = 2\pi/\sqrt{3}a$, $\overline{MK} = 2\pi/3a$.

Связи в графеновых суперъячейках описывали с учетом электронных конфигураций свободных атомов: C – $[\text{He}]2s^22p^2$, Li – $1s^22s^1$. Для максимальной кинетической энергии плоских волн, включенных в базисный набор, порог составлял 500 эВ. Такой порог обеспечивает сходимость по полной энергии, когда отличие полных энергий для двух последовательных итераций не превышало 10^{-4} эВ на элементарную ячейку.

Оптимизацию структур $\text{GP-Li}_{\text{ads}}$ и $\text{GP}_V\text{-Li}_{\text{ads}}$ проводили до достижения минимальных сил на атомах поверхностных слоев 0.01 эВ/Å. Релаксация атомных позиций при оптимизации проводилась в планарном направлении к поверхности GP.

Расчеты энергии адсорбции $E_{\text{ads}}^{\text{Li}}$ адатома Li_{ads} на поверхности проводили в оптимизированных графеновых суперъячейках. Энергию адсорбции в релаксированных суперъячейках $\text{GP-Li}_{\text{ads}}$ и $\text{GP}_V\text{-Li}_{\text{ads}}$ вычисляли по формуле

$$E_{\text{ads}}^{\text{Li}} = E_{\text{GP-Li}}^{\text{total}} - E_{\text{GP}} - E_{\text{Li}}, \quad (1)$$

где $E_{\text{GP-Li}_{\text{ads}}}$ – полная энергия графена (подложка GP) с адатомом лития, E_{GP} – полная энергия подложки, E_{Li} – полная энергия адатома Li в пустой ячейке со сторонами $15 \times 15 \times 15$ Å.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Адсорбция

DFT LSDA методом вычислили характеристики релаксированных структур $\text{GP-Li}_{\text{ads}}$ и $\text{GP}_V\text{-Li}_{\text{ads}}$. Адсорбцию атомов Li_{ads} рассматривали для трех различных позиций (адатом расположен в мостиковой связи – В-сайт, адатом расположен сверху атома углерода- Т-сайт, адатом расположен в полости шестиугольника – Н-сайт) (рис. 4).

Вычисленная нами энергия образования дефектов (E_f^V) имела отрицательные значения для разных расположений адатома лития в $\text{GP}_V\text{-Li}_{\text{ads}}$. Отрицательные значения E_f^V указывают на то, что дефектная структура $\text{GP}_V\text{-Li}_{\text{ads}}$ стабильнее, чем $\text{GP-Li}_{\text{ads}}$. Определение критической концентрации лития, необходимого для стабилизации фазы $\text{GP}_V\text{-Li}_{\text{ads}}$, является отдельной задачей. Ниже рассмотрим, как расположение адатома и

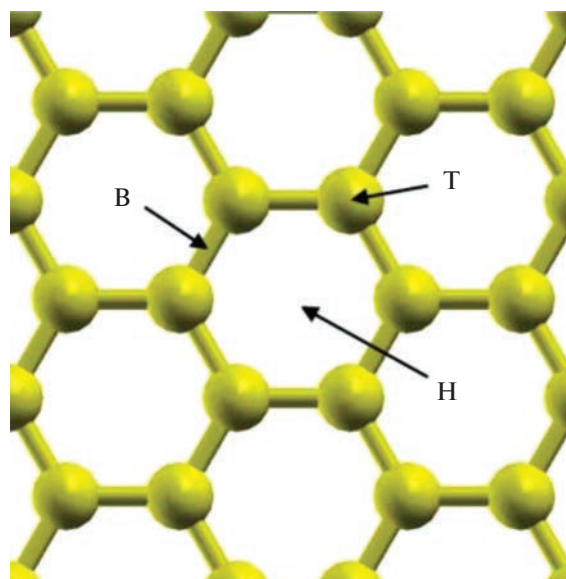


Рис. 4. Три различные позиции для расположения адатома в гексагональном монослое: В-сайт (или расположение, позиция), когда адатом расположен в мостиковой связи, Т-сайт, когда адатом расположен сверху атома углерода, Н-сайт, когда адатом расположен в полости шестиугольника.

внедрение моновакансии влияют на адсорбцию и диффузию атомов Li на GP_V .

Вычисленные нами отрицательные значения энергии $E_{\text{ads}}^{\text{Li}}$ в $\text{GP-Li}_{\text{ads}}$ и $\text{GP}_V\text{-Li}_{\text{ads}}$ соответствовали стабильным структурам. Более стабильными оказались конфигурации связывания атомов C– Li_{ads} в полую (или “ямочной”) позиции (сайт) (Н-сайт). Длина связи C–C для бездефектного GP составляла 1.42 Å.

Параметры 2D кристаллической структуры и свойства графена меняются из-за контакта с различными атомами и молекулами. Свойства поверхности определяются, в частности, адсорбцией атомов и молекул. Если принять, что монослой поверхности 2D материала состоит из 10^{15} ат/см²,

Таблица 1. Данные первой зоны Бриллюэна гексагональной решетки

Точки симметрии	$[k_x, k_y, k_z]$	Точечная группа
$\Gamma: (0, 0, 0)$	$[0, 0, 0]$	6/mmm
A: $(0, 0, 1/2)$	$[0, 0, \pi/c]$	6/mmm
K: $(2/3, 1/3, 0)$	$[4\pi/3a, 0, 0]$	$\bar{6}2m$
H: $(2/3, 1/3, 1/2)$	$[4\pi/3a, 0, \pi/c]$	$\bar{6}2m$
M: $(1/2, 0, 0)$	$[\pi/a, -\pi/\sqrt{3}a, 0]$	mmm
L: $(1/2, 0, 1/2)$	$[\pi/a, -\pi/\sqrt{3}a, \pi/c]$	mmm

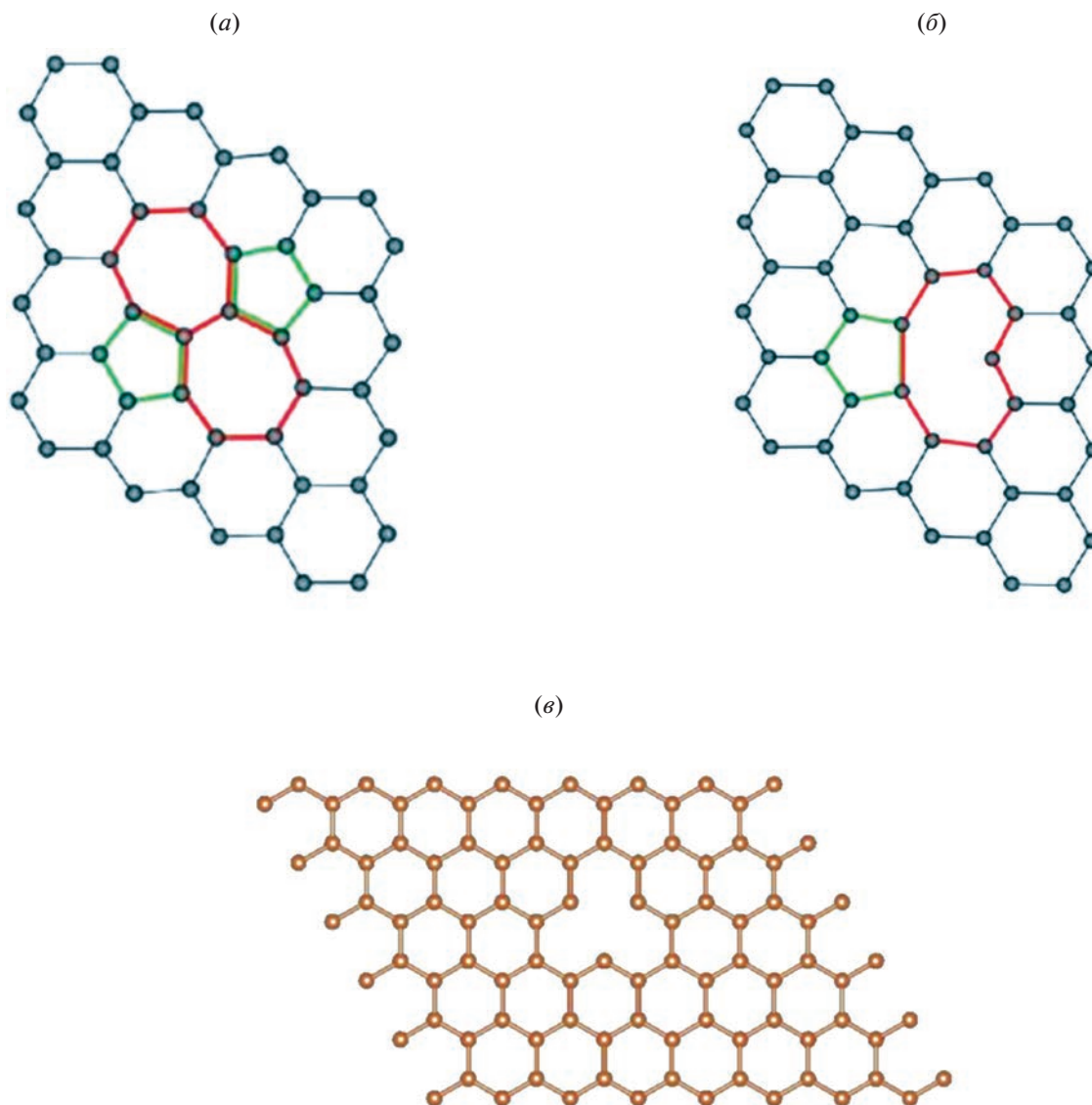


Рис. 5. Схема графеновых структур. *а* – дефект Стоуна-Уэльса, где сохраняется число атомов углерода, *б* – схема изменения силы химической связи вблизи одиночной вакансии в графене, *в* – графен с одной вакансией.

то такой слой адатомов должен создаваться мгновенно. Формирование такого монослоя адатомов и поверхностей раздела ведет к увеличению энергии 2D системы. Тогда для химического потенциала адатома (*i*) добавленного к 2D системе имеем $\mu_i = (dG/dn_i)_{p,T}$ или $\mu_i = (dF/dn_i)_{V,T}$. Если принять, что адсорбция, например, лития на поверхности графена GP идет в конденсированной фазе и постоянном объеме, то $\Delta G = \Delta F$. Здесь *G* и *F* – свободная энергия Гиббса и энергия Гельмгольца, соответственно.

Наличие дефектов структуры GP, также влияет на свойства графена. Дефекты структуры GP, в частности, влияют на адсорбцию и диффузию примесных атомов. В графене важными дефекта-

ми являются точечные (собственные) дефекты (рис. 5).

3.1.1. 5×5 суперъчейки GP-Li_{ads} и GP_V-Li_{ads}. Рассмотрим результаты DFT LSDA расчетов адсорбции лития на исходных монослоях 5×5 суперъчеек GP-Li_{ads} и GP_V-Li_{ads}. Такие поверхности графена имеют электронодефицитную природу. Это происходит за счет некомпенсированных сил межмолекулярного взаимодействия на границе раздела фаз (рис. 6). В случае адсорбции Li_{ads} на подложке GP_V усиливается связь C-Li за счет увеличения адсорбционного силового поля и ван-дер-ваальсового взаимодействия вблизи поверхности. Вследствие некомпенсированности

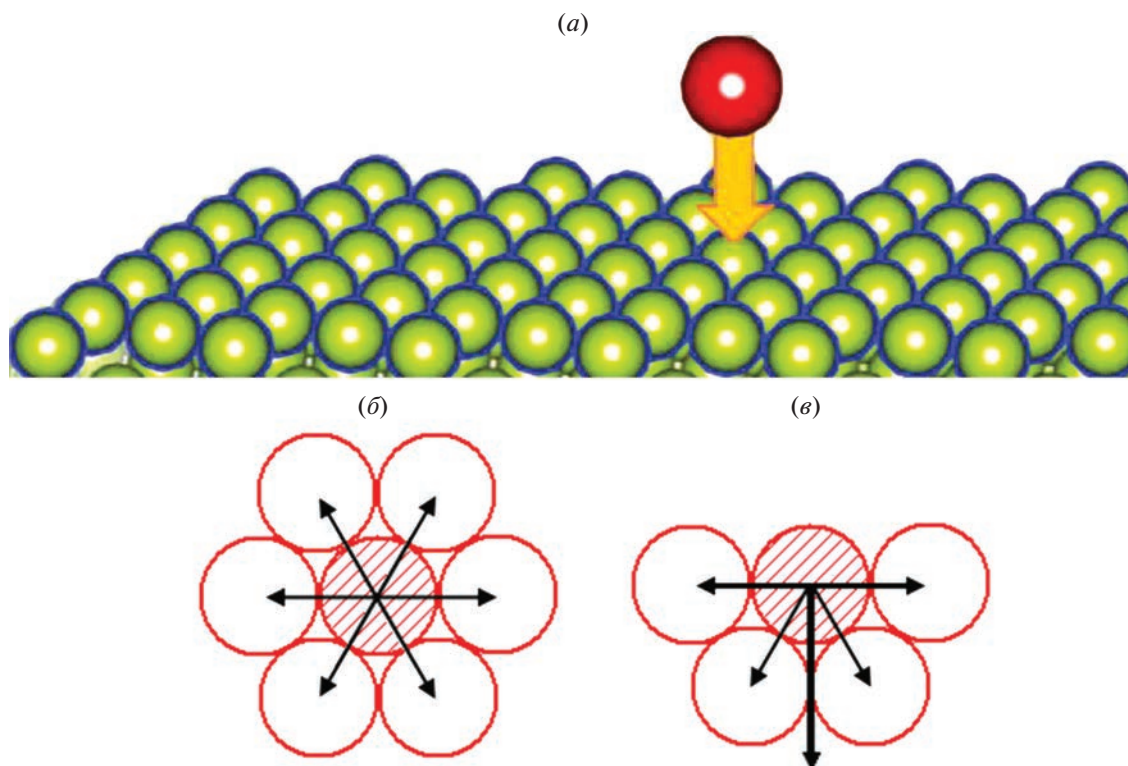


Рис. 6. Схема сил межмолекулярного взаимодействия на границе раздела фаз системы графен–литий: *a* – система адсорбат (Li)–адсорбент (GP); *б* – компенсированные силы, *в* – некомпенсированные силы.

межмолекулярных сил вблизи поверхности раздела C/Li энергия Гиббса уменьшается.

Результаты DFT расчетов по уравнению (1) $E_{\text{ads}}^{\text{Li}}$ атома Li_{ads} на поверхности суперъячеек $\text{GP-Li}_{\text{ads}}$ и $\text{GP}_V\text{-Li}_{\text{ads}}$ сравнивали для разных расположений (Н-, В- и Т-сайт) атома лития.

Расчетные энергии адсорбции $E_{\text{ads}}^{\text{Li}}$ атомов Li_{ads} на графене показали, что расположение Li_{ads} в Н-сайте GP имеет наибольшее отрицательное значение. Т.е. такое расположение Li_{ads} дает более стабильную конфигурацию, чем Li_{ads} в В- и Т-сайтах GP. Аналогично для $\text{GP}_V\text{-Li}_{\text{ads}}$ также расположение Li_{ads} в центре шестичленного кольца C–C, дает более стабильную конфигурацию.

Расчетная энергия адсорбции Li на исходном монослое GP в В-сайте больше, чем в Т-сайте, когда адатом расположен сверху атома углерода, при длине связи Li–C 2.40 Å. Рассчитанные $E_{\text{ads}}^{\text{Li}}$ для адсорбции Li вокруг вакансии и энергии адсорбции Li на различных участках вокруг этой вакансии также показали наименьшую энергию $E_{\text{ads}}^{\text{Li}}$ в ямочной Н-позиции лития. Значения энергии ад-

сорбции Li на дефектном GP_V меньше по сравнению с энергиями $E_{\text{ads}}^{\text{Li}}$ на исходном монослое GP.

Таким образом, сравнения расчетных данных адсорбции Li_{ads} в различных положениях (Н-, В- и Т-позиция) систем $\text{GP-Li}_{\text{ads}}$ и $\text{GP}_V\text{-Li}_{\text{ads}}$ показали, что энергия адсорбции во всех случаях имеет отрицательное значение. Расположение адатома Li_{ads} в Н-позиции приводит к более отрицательному значению $E_{\text{ads}}^{\text{Li}}$, после которой следует В-позиция, а затем – Т-позиция. Другими словами, в Н-позиции конфигурации $\text{GP-Li}_{\text{ads}}$ и $\text{GP}_V\text{-Li}_{\text{ads}}$ более стабильны.

Поверхностную энергию определяли как $E^{\text{sur}} = 0.5 \frac{(E_{\text{slab}} - N E_{\text{unit cell}})}{\text{area}}$. В указанном случае более стабильным местом для адсорбции Li является Н-позиция, и Li имеет более выгодную энергию адсорбции на дефектном монослое GP_V , чем на исходном GP. Сильная энергия связи приводит к повышенной емкости $\text{GP}_V\text{-Li}_{\text{ads}}$.

Энергия адсорбции лития в ямочной Н-позиции на поверхности $\text{GP-Li}_{\text{ads}}$ и $\text{GP}_V\text{-Li}_{\text{ads}}$ приведена в табл. 2. Отрицательное значение энергии адсорбции $E_{\text{ads}}^{\text{Li}}$ на поверхности GP и GP_V показы-

Таблица 2. Длина связи, высота адатома лития Li_{ads} на графеновой подложке и энергия адсорбции лития ($E_{\text{ads}}^{\text{Li}}$) на один атом Li в 5×5 суперъячейках на основе GP–Li и $\text{GP}_V\text{–Li}_{\text{ads}}$. Адатом лития расположен в ямочном H-сайте в центре шестичленного кольца C–C вблизи нумерованного атома углерода. Атомы C_{15} и C_{24} находятся на границе с вакансией в суперъячейках

Конфигурация 5×5	$d(\text{C–C}), \text{\AA}$	$d(\text{C–Li}_{\text{ads}}), \text{\AA}$	$h_0(\text{C–Li}_{\text{ads}}), \text{\AA}$	$E_{\text{ads}}^{\text{Li}}, \text{эВ}$
GP– Li_{ads}	1.43	1.81 ($\text{C14–Li}_{\text{ads}}$)	1.75	–0.72
$\text{GP}_V\text{–Li}_{\text{ads}}$	1.42	2.25 ($\text{C24–Li}_{\text{ads}}$)	1.76	–1.46
GP– Li_{ads}	1.43	2.16 ($\text{C35–Li}_{\text{ads}}$)	1.73	–0.73
$\text{GP}_V\text{–Li}_{\text{ads}}$	1.42	2.26 ($\text{C15–Li}_{\text{ads}}$)	1.73	–1.47

Таблица 3. Энергия адсорбции полых H-сайта, мостиковых B-сайта и вершинных T-сайта для адатома лития, рассчитанная для 5×5 суперъячейки GP– Li_{ads}

Конфигурация 5×5 GP– Li_{ads}	Положение Li_{ads} на сайтах	$d(\text{C–Li}_{\text{ads}}), \text{\AA}$	$h_0(\text{C–Li}_{\text{ads}}), \text{\AA}$	$E_{\text{ads}}^{\text{Li}}, \text{эВ}$
Настоящая работа DFT LSDA	H	1.81	1.75	–0.72
	B	1.79	1.71	–0.70
	T	1.77	1.74	–0.67
[14] DFT GGA-PBE	H	2.23	1.71	–1.096
	B	2.09	1.88	–0.773
	T	2.02	1.89	–0.754

вает, что процесс адсорбции носит экзотермический характер и ближе к физической абсорбции. Как следует из табл. 2 предпочтительной позицией адатома Li_{ads} является ямочная H-позиция в центре углеродного шестиугольника, образованного атомами поверхностного слоя GP.

Отрицательные значения $E_{\text{ads}}^{\text{Li}}$ на равномерной GP– Li_{ads} и равномерно-неоднородной $\text{GP}_V\text{–Li}_{\text{ads}}$ поверхности свидетельствуют о том, что высока вероятность самопроизвольного адсорбционного накопления лития на поверхности. В этом случае атомы лития адсорбируются на поверхности графеновых структур, образуя мономолекулярный слой. Таким образом, сравнение $E_{\text{ads}}^{\text{Li}}$ структур GP– Li_{ads} и $\text{GP}_V\text{–Li}_{\text{ads}}$ свидетельствует о меньшей энергии связи “адсорбат–адсорбент” в $\text{GP}_V\text{–Li}_{\text{ads}}$.

В суперъячейке GP– Li_{ads} длина связи $d_{\text{C–Li}}$ (1.81 $\text{\AA}$) больше, чем длина связи $d_{\text{C–C}}$ (1.42 $\text{\AA}$) исходного графена. Таким образом, из вышеуказанных следует, что изученные конфигурации суперъячеек GP– Li_{ads} и $\text{GP}_V\text{–Li}_{\text{ads}}$, где Li_{ads} адсорбирован в полую H-позиции углеродного шестиугольника графена, более стабильные.

Адсорбция адатома Li_{ads} в полую H-позиции в дефектной (V – моновакансия) 5×5 суперъячейке $\text{GP}_V\text{–Li}_{\text{ads}}$ уменьшает длины связи $d_{\text{C–Li}_{\text{ads}}}$. Это

связано с переносом заряда адатома Li_{ads} на углеродные атомы суперъячейки. Таким образом, за счет смещения электронной плотности Li_{ads} к атомам углерода происходит искажение дефектной подложки GP_V . Атом лития, адсорбированный в центре вакансии суперъячейки $\text{GP}_V\text{–Li}_{\text{ads}}$, имеет энергию адсорбции $E_{\text{ads}}^{\text{Li}}$, равную –1.49 эВ для H-сайта, –1.43 эВ для B-сайта и –1.40 эВ для T-сайта, соответственно.

Оценили также адсорбционную способность атома лития в GP– Li_{ads} и $\text{GP}_V\text{–Li}_{\text{ads}}$ при заполнении B- и T-позиции графенового слоя (табл. 3). Для сравнения мы привели значения $E_{\text{ads}}^{\text{Li}}$ для GP– Li_{ads} рассчитанные с применением DFT GGA-PBE функционала [14].

Адсорбция атома Li_{ads} на поверхности графена в B-позиции, расположенного на мостике C–C в $\text{GP}_V\text{–Li}_{\text{ads}}$ дает более стабильную конфигурацию по сравнению с T-расположением Li_{ads} . Причем по сравнению с бездефектным графеном значение $E_{\text{ads}}^{\text{Li}}$ конфигурации $\text{GP}_V\text{–Li}_{\text{ads}}$ чуть меньше и как указано выше для H-сайта составляет –1.49 эВ. Отдаление расположения адатома Li_{ads} на графене от центра вакансии увеличивает длину связи C– Li_{ads} . Это можно связать с уменьшением силы отталкивания между атомами графена вблизи ва-

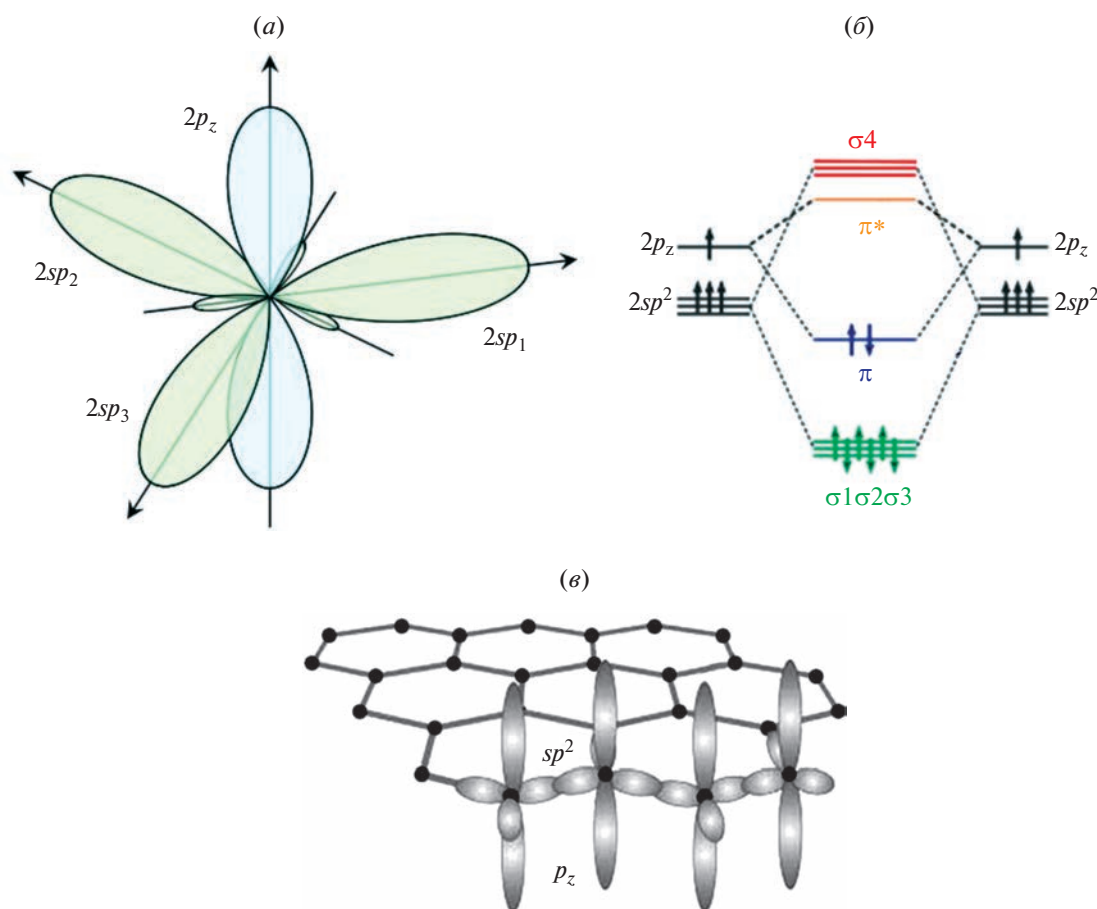


Рис. 7. Схема гибридизации атомов углерода в графене. *a* — sp^2 -гибридизация атома углерода, *б* — направленность ковалентной связи: σ - и π -связи при образовании молекулярных орбиталей, *в* — типы C—C связей (σ - и π -связи) в плоскости графена.

кансии и атомом Li_{ads} при смещении расположения Li_{ads} .

3.1.2. 6×6 суперъчейки GP-Li и $\text{GP}_V\text{-Li}_{\text{ads}}$. Аналогично вышеуказанным 5×5 суперъчейкам GP-Li и $\text{GP}_V\text{-Li}_{\text{ads}}$, DFT LSDA расчеты 6×6 суперъчеек показывают, что по сравнению с чистым графеном адсорбционная способность Li_{ads} в дефектном графене GP_V выше. Вакансии структуры GP_V препятствуют образованию кластеров Li_{ads} на поверхности. GP_V имеет большую емкость поглощения Li_{ads} , что важно для анодного материала LIB.

Расчеты $E_{\text{ads}}^{\text{Li}}$ 6×6 суперъчеек $\text{GP}_V\text{-Li}_{\text{ads}}$ также дают отрицательные значения: -1.49 эВ для ямочной Н-позиции, -1.43 эВ для мостиковой В-позиции и -1.40 эВ для вершинной Т-позиции, соответственно. Эти значения $E_{\text{ads}}^{\text{Li}}$ свидетельствуют о том, что внедрение вакансии в поверхностный слой графена улучшает адсорбционные свойства GP_V по сравнению с чистым GP.

3.2. Электронная структура

Химическую связь атомов углерода в монослое графена в рамках модели гибридизации атомных орбиталей можно представить с использованием σ - и π -связей. В этом случае в бесконечной графеновой сетке атомы углерода будут связаны друг с другом σ -связями с участием p_x и p_y -орбиталей. Другими словами, в решетке графена σ -связи между атомами углерода образуются за счет перекрытия sp^2 -орбиталей в плоскости. С другой стороны, p_z -орбитали образуют π -систему (рис. 7а).

Если разрушить или исказить π -систему на поверхности графена, то возможна адсорбция примесных атомов. Разрыхляющая молекулярная π^* -орбиталь (рис. 7б) способствует адсорбции, например, щелочных металлов на поверхность графена. В указанной модели σ -связи будут образованы sp^2 -гибридными орбиталями (рис. 7а), а π -связь обеспечивается негибридной $2p_z$ -орбиталью, которая направлена перпендикулярно слою GP. Каждый атом углерода графена отдает в π -зону один электрон, поэтому уровень Ферми графена нахо-

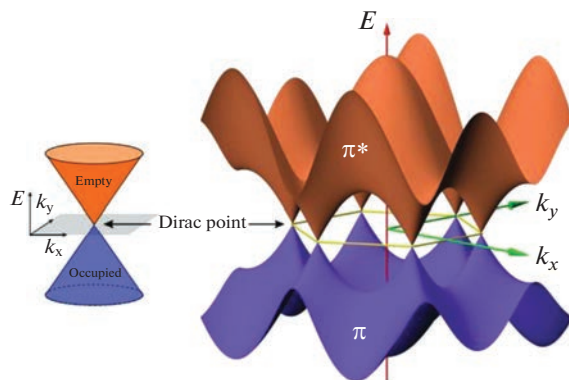


Рис. 8. Дисперсионная зависимость π -состояний графена в модели сильной связи.

дится у верхнего края π -зоны. На рис. 7б показана схема гибридизации атомов углерода, формирующей электронную структуру графена.

Графен, как и графит является полупроводником с нулевой запрещенной зоной. Т.е. при нулевой температуре в ГР свободных электронов нет. Они создаются при высоких температурах за счет возбуждения заполненной верхней зоны энергетической структуры. Длина свободного пробега

электронов проводимости в ГР вдоль кристаллических плоскостей больше, чем поперек слоев.

Энергетический спектр электронов в графене, в рамках модели жесткой связи описывается набором волновых функций изолированных атомов, расположенных в атомных позициях кристаллической структуры. В модели жесткой связи для графена дисперсионное соотношение химической связи имеет вид:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \pm t\sqrt{3 + F(\mathbf{k})} - t'F(\mathbf{k}), \quad (2)$$

$$F(\mathbf{k}) = 2\cos(\sqrt{3}k_y a) + 4\cos(\sqrt{3}k_y a/2)\cos(3k_x a/2), \quad (3)$$

$$E(\mathbf{k}) = \varepsilon(\mathbf{k}) \pm t\sqrt{1 + 4\cos^2\left(k_y \frac{a}{2}\right) + 4\cos\left(k_y \frac{a}{2}\right)\cos\left(k_x \frac{a\sqrt{3}}{2}\right)}, \quad (4)$$

где $E(\mathbf{k})$ – энергия системы, зависящая от $\mathbf{k}$ -векторов, $\varepsilon(\mathbf{k})$ – энергия ионизации атома элементарной ячейки углерода, t – интеграл перекрытия электронных орбиталей между двумя ближайшими неэквивалентными атомами в решетке графена, a – постоянная решетки, k_x и k_y – $\mathbf{k}$ -векторы в направлении x и y . Для $\varepsilon(\mathbf{k}) = E_F = 0$ эВ, $t = 2.8$ эВ и $a = 1.421$ Å. Знаки плюс и минус перед энергией t относятся к зоне проводимости (связывающей π -зоны) и валентной зоне (антисвязывающей зоны π^*), соответственно.

При нулевой температуре и при отсутствии внешних полей валентная зона в графене будет заполненной, а зона проводимости – пустой. Дисперсия электронных состояний является линейной вплоть до энергий ~ 1 эВ. В электронной структуре ГР, где зона Бриллюэна содержит две точки К, имеются два независимых “конуса” электронных состояний. В рамках такой модели электронная структура ГР показана на рис. 8.

Электронная структура бесщелевого полупроводника графена при его взаимодействии с дефек-

тами, другими веществами или примесями приводит к изменению свойств. При внедрении атомов-примесей в ГР электронные уровни примесей попадают в область разрешенных состояний. Основными факторами, влияющими на изменение свойств графена вследствие внедрения примесей, являются тип и концентрация примесей, структура примесных центров и пространственное распределение примесей в кристаллической решетке ГР.

Управление процессами адсорбции, диффузии и внедрения примесных атомов в дефектном графене (в частности, как материал для анодов литиевых батарей) важно для модифицирования его свойств. Вычисленная нами энергия образования одной вакансии в графене составляет $E_f^v = 7.46$ эВ [10]. Адсорбция атомов различных металлов на дефектном графене приводит к переносу заряда от металла к графену. Это повышает концентрацию электронов (до 3×10^{14} см $^{-2}$) в зоне проводимости, что усиливает электрон-фононное взаимодействие.

Полная энергия квантовой системы, как известно, равна

$$E^{\text{tot}}[n(r)] \equiv T_S[n(r)] + E_{ne}[n(r)] + J[n(r)] + K + E_{nn}[n(r)], \quad (5)$$

где T_S — кинетическая энергия системы, E_{ne} — энергия притяжения электронов к ядрам, J — кулоновская энергия отталкивания электронов, K — обменная энергия системы электронов, E_{nn} — энергия межъядерного отталкивания.

В модели DFT энергия притяжения электронов к ядрам E_{ne} и кулоновская энергия отталкивания электронов J выражаются через электронную плотность. Поэтому в DFT энергия основного состояния ($E_{\text{DFT}}^{\text{tot}}$) молекулы является функционалом электронной плотности $E_{\text{DFT}}^{\text{tot}}[n(r)]$. Если n является точной электронной плотностью основного состояния, то энергия минимальна. Т.е. имеется

взаимосвязь (функционал) между $E_{\text{DFT}}^{\text{tot}}$ и $[n(r)]$. В DFT функционал кинетической энергии делится на две части, первая вычисляется с использованием построенных орбиталей, отвечающих системе невзаимодействующих электронов T_S , вторая часть является поправочным членом (T_C — correction) к кинетической энергии: $T[n(r)] = T_S[n(r)] + T_C[n(r)]$,

$$T_S[n(r)] = \sum_i^M \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \varphi_i \right\rangle.$$

Коррекция к кинетической энергии T_C в методе DFT включается в обменную энергию системы K . Поэтому, при $E_{nn}[n(r)] = \text{const}$ полная электронная энергия имеет вид:

$$E_{\text{DFT}}[n(r)] \equiv T_S[n(r)] + E_{ne}[n(r)] + J[n(r)] + E_{\text{XC}}[n(r)]. \quad (6)$$

Здесь обменно-корреляционная энергия $E_{\text{XC}}[n(r)]$ разделяется на обменный E_X и корреляционный E_C потенциалы:

$$E_{\text{XC}}[n(r)] = E_X[n(r)] + E_C[n(r)] = \int \varepsilon_X[n(r)][n(r)] dr + \int \varepsilon_C[n(r)][n(r)] dr. \quad (7)$$

В $E_{\text{XC}}[n(r)]$ — обменно-корреляционном функционале обменный член дает больший вклад в полную энергию $E_{\text{DFT}}[n(r)]$. Решением многоэлектронной задачи находят обменно-корреляционную энергию, включающую в себе также энергию электронной корреляции (корреляционная энергия). Однако, форма обменно-корреляционного функционала $E_{\text{XC}}[n(r)]$ заранее неизвестна, и потому используют приближенное описание функционала, включающего различный набор подгоночных параметров.

Для определения E_X и E_C потенциалов или функционалов в общем случае используется приближение локальной спиновой плотности (Local Density Approximation, LSDA). В этом случае предполагается, что локально электронная плотность является однородным электронным газом, где функции плотности меняются медленно.

Обменную энергию при учете общей электронной плотности (n) и спиновой поляризации (ζ) можно вычислить по известной формуле Дирака:

$$\begin{aligned} \varepsilon_X^{\text{LSDA}}[n(r)] &= -2^{1/3} C_X (n_\alpha^{1/3} + n_\beta^{1/3}) \\ \text{или } \varepsilon_X^{\text{LSDA}}[n(r)] &= \\ &= -2^{1/3} C_X \left[(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} \right] \zeta = \frac{n_\alpha - n_\beta}{n_\alpha + n_\beta}. \end{aligned}$$

Корреляционную энергию однородного электронного газа $\varepsilon_C^{\text{VWN}}(r_s, \zeta)$ можно рассчитывать по известной интерполяционной формуле VWN, содержащей неполяризованную ($\zeta = 0$) и поляризованную ($\zeta = 1$) составляющие.

Можно использовать также несколько известных функциональных зависимостей в виде поправок к LSDA функционалам. Метод градиентной коррекции (Generalize Gradient Approximation, GGA) связывает E_X и E_C потенциалы как с плотностью n , так и с ее первой (∇_n) и второй (∇_n^2) производными.

Ниже рассмотрим результаты DFT расчетов электронной структуры GP-Li_{ads} (рис. 9a) и GP_V-Li_{ads} (рис. 9б), выполненных нами с использованием функционала LSDA. Из DFT LSDA расчетов следует, что концентрация адсорбированного атома лития Li_{ads} и его расположение в кристаллической решетке графена влияют на энергетический спектр GP.

Результаты DFT расчетов электронной зонной структуры (рис. 10) и плотности электронных состояний (DOS) атомов (рис. 11) оптимизированных 5×5 и 6×6 суперъячеек GP-Li_{ads} и GP_V-Li_{ads} показывают следующее. Зонная структура GP-Li_{ads} и GP_V-Li_{ads} на основе графена и де-

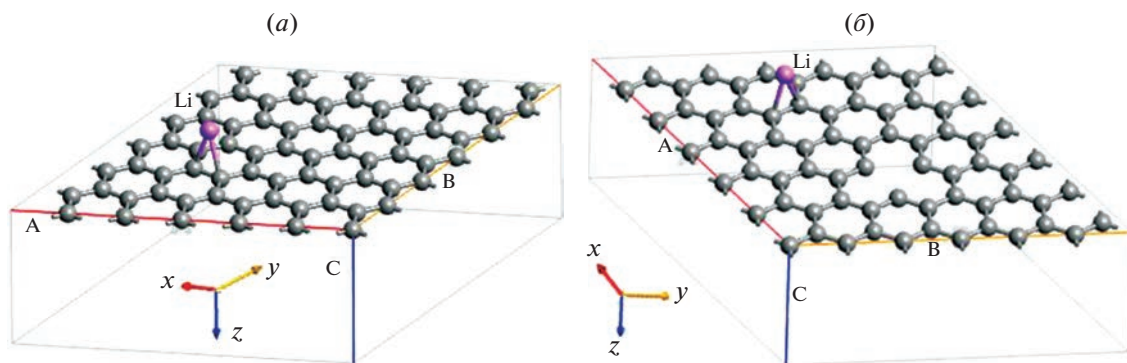


Рис. 9. Модель расположения адатома Li на монослой 5×5 суперъчейки графена: *a* – суперъчейка графена с одним адатомом лития $\text{GP-Li}_{\text{ads}}$, *b* – суперъчейка графена с одной вакансией $\text{GP}_V\text{-Li}_{\text{ads}}$.

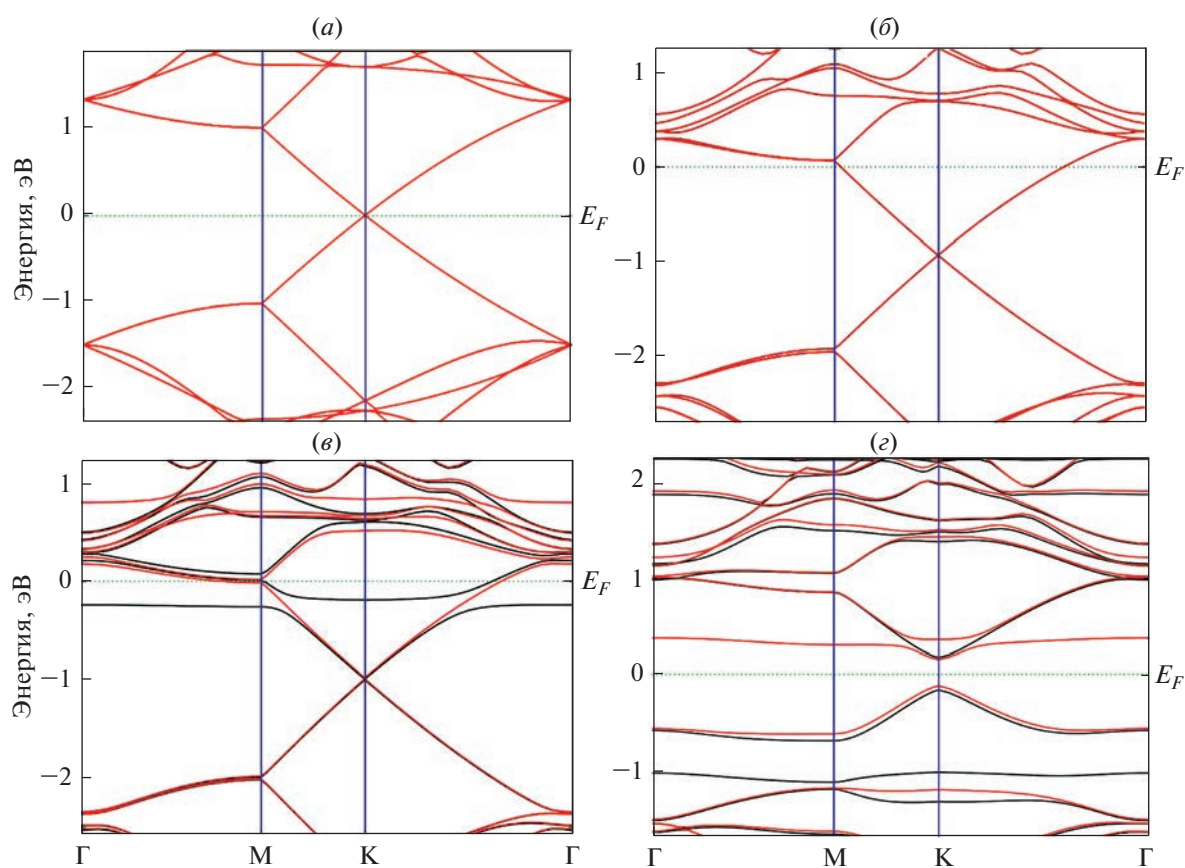
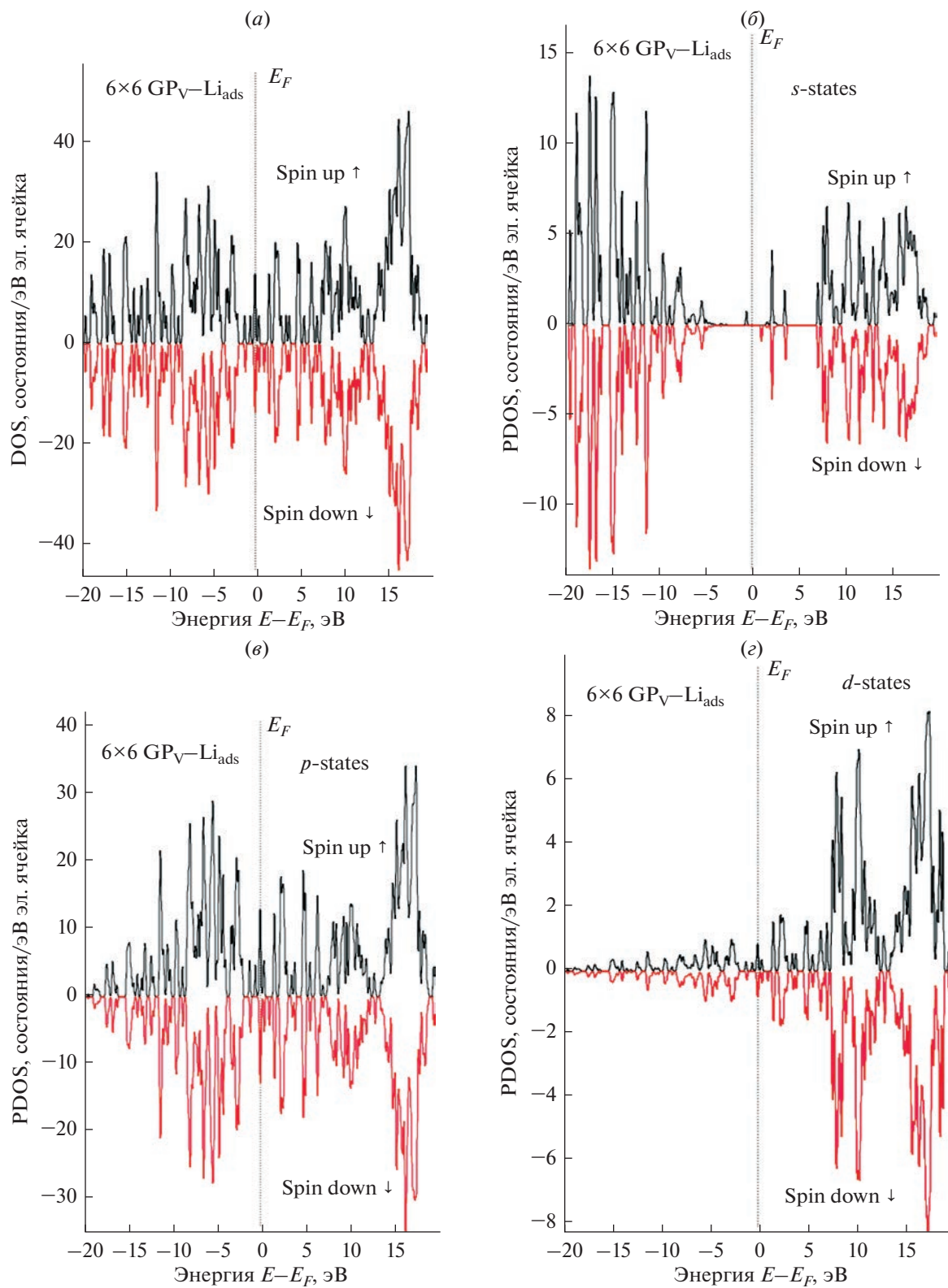


Рис. 10. DFT LSDA рассчитанная зонная структура 5×5 суперъчейки на основе графена с адатомом лития вдоль направлений М-Г-К-М гексагональной зоны Бриллюэна. *a* – чистый графен GP, *b* – $\text{GP-Li}_{\text{ads}}$, *c* – $\text{GP-2Li}_{\text{ads}}$, *d* – моновакансионный графен $\text{GP}_V\text{-Li}_{\text{ads}}$. Уровень Ферми (E_F) равен нулю. В графеновых системах $\text{GP-Li}_{\text{ads}}$ и $\text{GP}_V\text{-Li}_{\text{ads}}$ адатом Li_{ads} адсорбирован на ямочном H-сайте графена.

Рис. 11. DFT LSDA расчеты полной и частичной плотности состояний (DOS) монослоя 6×6 суперъчейки $\text{GP}_V\text{-Li}_{\text{ads}}$ дефектного графена (GP_V), содержащего адсорбированный атом лития Li_{ads} в элементарной ячейке (эл. ячейка). *a* – DOS в $\text{GP}_V\text{-Li}_{\text{ads}}$, *b* – PDOS *s*-состояние, *c* – PDOS *p*-состояние, *d* – PDOS *d*-состояние в исходном $\text{GP-Li}_{\text{ads}}$, *e* – PDOS атома лития, *f* – PDOS атома углерода C29 в суперъчейке $\text{GP}_V\text{-Li}_{\text{ads}}$. Уровень Ферми (E_F) равен нулю. В суперъчейке адатом Li_{ads} адсорбирован на H-сайте графена. Энергия относительно к значению $E_F = 0$ (цветные линии). Спроецированная спин-поляризованная общая плотность состояний Li_{ads} /графен (черная линия – спин вверх; красная линия – спин вниз).



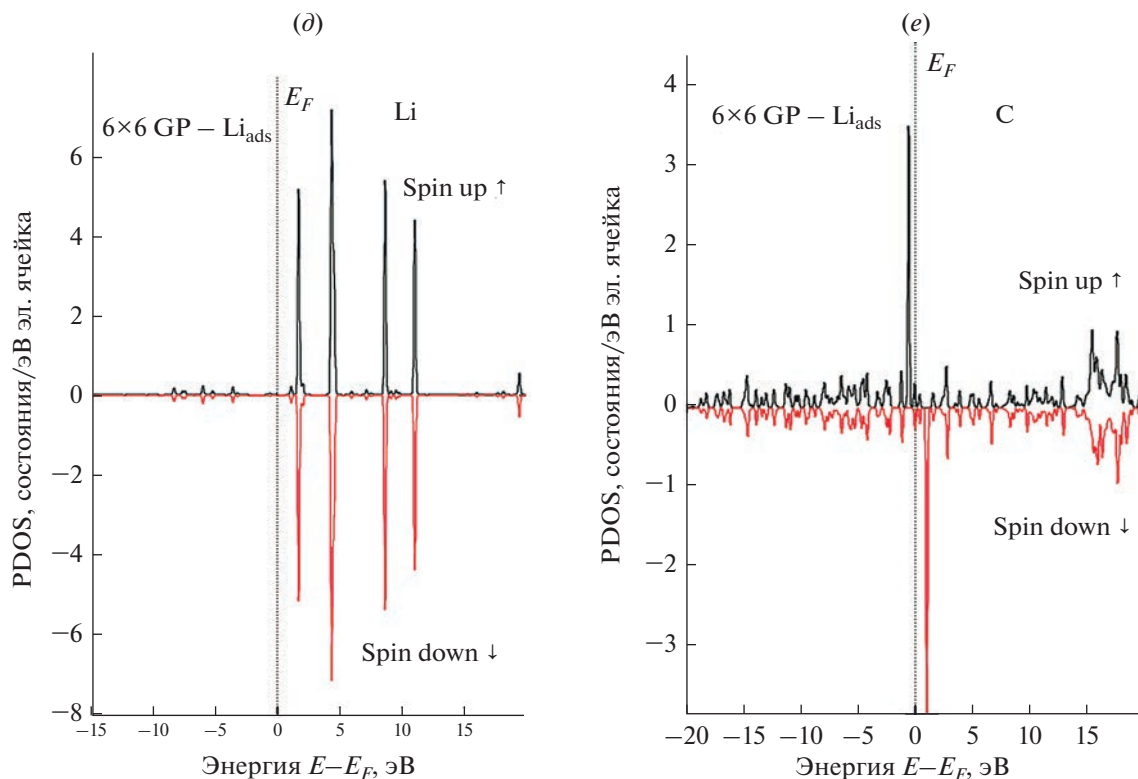


Рис. 11. Окончание.

фектного графена представляет прямозонный полупроводник.

Зонные структуры монослоев чистого GP и GP-Li_{ads} имеют характерный вид для прямозонных полупроводников. Максимум валентной зоны (VBM) и минимум зоны проводимости (CBM) в основном состоят из C *s*-, *p*-, *d* и Li *s*-состояний, как видно из расчетной плотности состояний (PDOS) как для C, так и для Li (рис. 11).

Поскольку атом Li связывается с атомами углерода исходного монослоя GP, адсорбция не изменяет ширину запрещенной зоны и структуры ближней границы зоны. В этом случае энергия Ферми перемещается вверх в зону проводимости CBM. Состояние Li 2*s* составляет ~3.7 эВ, это означает, что в GP-Li_{ads} Li расположен выше CBM. Поэтому Li отдает свой электрон CBM и тем самым подталкивает уровень Ферми вверх. Т.е. адсорбированная система GP-Li_{ads} демонстрирует состояние легирования *n*-типа за счет переноса электрона от адатома к подложке. В запрещенной зоне монослоя GP_V с точечным дефектом (вакансией) появляются некоторые пики, связанные с уровнями дефекта. 2*s*-состояние Li находится при энергии выше уровней этого дефекта, и Li отдает 2*s*-электрон точечному дефекту. Поэтому, ион Li имеет положительный заряд,

а дефект — отрицательный, и адсорбция Li_{ads} усиливается за счет кулоновского взаимодействия.

Из анализа DFT LSDA расчетов структур указанных суперъячеек следует, что после внедрения вакансии зонная структура и DOS графена модифицируются. Адсорбция Li_{ads} на однослойном графене с нулевой запрещенной зоной, где точка Дирака расположена на уровне Ферми, также модифицирует зонную структуру как GP-Li_{ads}, так и GP_V-Li_{ads}.

В дефектном GP_V графене уровень Ферми смещен чуть вниз от точки Дирака. В таком случае вакансии действуют на структурные свойства GP_V аналогично легирующим примесям *p*-типа. За счет вакансии в GP_V теряется часть плотности электронного заряда (рис. 10).

В случае адсорбции GP_V-Li_{ads} за счет вклада электронов лития конечная плотность состояний при энергии Ферми повышает электронную проводимость поверхности GP_V. Поэтому энергетический спектр DOS структуры GP_V-Li_{ads} отличается от DOS GP.

В GP_V-Li_{ads} замечен вклад электронных состояний гибридных углеродных орбиталей углерода на границе с вакансией. Гибридные орбитали от-

ветственны также за усиление связи Li_{ads} с поверхностью GP_V по сравнению с исходным графеном GP . Обнаруживается разница в энергиях адсорбции между Li_{ads} и подложкой графена. Это следует из сравнения DOS суперъячеек $\text{GP}-\text{Li}_{\text{ads}}$ и $\text{GP}_V-\text{Li}_{\text{ads}}$ (рис. 11).

Электронная плотность адатома лития на чистом графене $\text{GP}-\text{Li}_{\text{ads}}$ сдвигает уровень Ферми чуть вверх и поэтому Li_{ads} ведет себя как примесь n -типа. В этом случае атом Li_{ads} теряет свой заряд на подложке GP и образует гибридную связь с чистым графеном в $\text{GP}-\text{Li}_{\text{ads}}$.

На поверхности GP_V после адсорбции Li наблюдается малое изменение DOS $\text{GP}_V-\text{Li}_{\text{ads}}$. Плотность состояний такой конфигурации смещается в сторону более низких энергий с конечной плотностью состояний при энергии Ферми. Сравнение PDOS атомов углерода и лития показывает, что незначительное перекрытие орбиталей C и Li происходит чуть ниже энергии Ферми. Выше уровня Ферми орбитали лития оказываются пустыми.

Перенос в графене происходит диффузионным или баллистическим способом. В последнем случае исключается рассеяние на дефектах кристалла. Подвижность носителей в GP высокая, например, при низких температурах $\mu = 10^6 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$, а на подложке $10^4 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [15].

3.2.1. Магнитный момент. Расчеты показывают, что отличаются также локальные магнитные моменты (M, μ_B) суперъячеек $\text{GP}-\text{Li}_{\text{ads}}$ и $\text{GP}_V-\text{Li}_{\text{ads}}$. На рис. 12 показано направление магнитного момента в 6×6 суперъячейке $\text{GP}_V-\text{Li}_{\text{ads}}$. Данные для адсорбции одиночного атома Li_{ads} и двух атомов 2Li_{ads} в Н-сайте на графеновых 5×5 и 6×6 суперъячейках с углеродной вакансией приведены в табл. 4.

Для указанных суперъячеек графена анализ популяции электронов по Малликену дает различные значения магнитного момента, как по суммарному магнитному моменту (μ_B^{tot}), так и по парциальному магнитному моменту (μ_B^C) вблизи вакансии углерода (нумерованный углерод) на поверхности.

Рассмотрим значения M, μ_B в случае адсорбции одиночного атома Li на Н-сайте 5×5 и 6×6 суперъячейках $\text{GP}_V-\text{Li}_{\text{ads}}$. Суммарный μ_B^{tot} и парциальные магнитные моменты μ_B^C 5×5 и 6×6 суперъячеек $\text{GP}_V-\text{Li}_{\text{ads}}$ отличаются друг от друга (табл. 4). Например, для 6×6 суперъячейки $\text{GP}_V-\text{Li}_{\text{ads}}$ значения $M = 1.031 \mu_B^{\text{tot}}$ и $0.829 \mu_B^C$ (C29) чуть больше

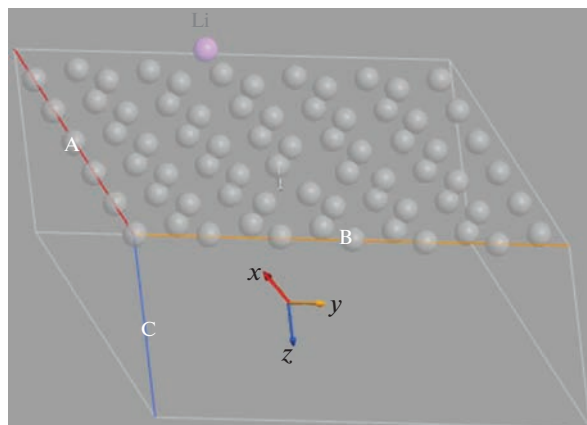


Рис. 12. Направление локального магнитного момента в 6×6 суперъячейке $\text{GP}_V-\text{Li}_{\text{ads}}$.

по сравнению с 5×5 суперъячейкой, где $M = 0.996 \mu_B^{\text{tot}}$, а вблизи вакансии (C24) $0.769 \mu_B^C$.

На графеновой суперъячейке с 2Li -адсорбированными атомами и с углеродной вакансией, локальный полный магнитный момент равен $0.962 \mu_B^{\text{tot}}$, а парциальный магнитный момент углерода (μ_B^C) вблизи вакансии (C25) равен $0.780 \mu_B^C$.

При изменении расположения углеродной вакансии на монослое значение μ_B^C меняется, так, например, для 5×5 суперъячейки вблизи углеродной вакансии (C14) он составляет $0.817 \mu_B^C$ и вблизи вакансии (C24) равен $0.769 \mu_B^C$ соответственно.

В системе графен–адатом магнитный момент на адатоме в зависимости от расположения и физико-химической природы адатома меняет значение [10, 14]. Так, например, согласно [14] значение μ_B щелочных металлов в Н-сайте графена составляет: для лития $0 \mu_B^{\text{Li}}$, для натрия $0.27 \mu_B^{\text{Na}}$ и для калия $0.17 \mu_B^{\text{K}}$ соответственно.

3.3. Диффузия

Скорость зарядки LIB зависит от подвижности ионов Li в материале анода. Поэтому рассмотрим диффузию Li на монослое GP с дефектами. Диффузия атомов Li на графене определяется перемещением Li по разным путям с учетом расстояния. При этом важно оценить энергетический барьер диффузии (E_a) или диффузионный барьер. Поскольку, как указано выше, стабильным центром адсорбции Li в исходном монослое GP является Н-сайт, то можно принять, что диффузия Li будет происходить от одного Н-сайта к ближайшему Н-сайту.

Таблица 4. DFT LSDA расчетные значения магнитного момента в Н-сайте Li на 5×5 и 6×6 суперъячейках GP_V-Li_{ads}

Суперъячейки с углеродной вакансией	Полный магнитный момент, μ_B^{tot}	Магнитный момент в близи вакансии атома углерода, μ_B^C
$5 \times 5 \text{ GP}_V\text{-Li}_{\text{ads}}$	0.996	0.769 (C24)
$5 \times 5 \text{ GP}_V\text{-2Li}_{\text{ads}}$	0.962	0.780 (C25)
$6 \times 6 \text{ GP}_V\text{-Li}_{\text{ads}}$	1.031	0.829 (C29)

В дефектных 2D материалах точечные дефекты структуры обычно мало влияют на диффузию. По мере диффузии атомов Li в системе 2D-Li из одного положения в другое положение диффузионный барьер E_a будет увеличиваться по сравнению со значением E_a в чистом 2D материале. Т.е. точечные дефекты в 2D-Li могут усиливать адсорбцию Li, не влияя на диффузию Li.

Примем, что диффузия в GP-Li и GP_V-Li, как и в других твердых телах, происходит перераспределением компонентов в системе под действием теплового движения атомов и молекул. При термической активации примесные атомы Li могут покидать узлы решетки и беспорядочно двигаться в кристаллической системе графена. Атомной структурой диффундирующих частиц лития можно пренебрегать. Тогда количество диффундирующих частиц определим через кон-

центрацию (C) частиц, т.е. C лития определяется как число атомов в единице объема.

В вышеуказанном случае решением уравнения феноменологической теории диффузии прямой (и/или обратной) краевой задачи определяется распределение концентраций компонентов в системе при определенных начальных и граничных условиях. При этом интенсивность перераспределения концентраций компонентов зависит от коэффициента диффузии (D). Величина D кроме концентрации (плотности) вещества, зависит также от времени, температуры и других свойств диффузионной среды.

Учет первого закона Фика и закона сохранения энергии дает дифференциальное уравнение второго закона Фика. Согласно первому закону, скорость изменения диффузионного потока пропорциональна скорости изменения концентрации. Тогда случайный процесс диффузии описывается уравнением

$$\frac{\partial C(t, x, y, z)}{\partial t} = D_1(t) \frac{\partial^2 C(t, x, y, z)}{\partial x^2} + D_2(t) \frac{\partial^2 C(t, x, y, z)}{\partial y^2} + D_3(t) \frac{\partial^2 C(t, x, y, z)}{\partial z^2} + D_4(t) C(t, x, y, z) + f(t, x, y, z), \quad (8)$$

где C — концентрация (плотность) вещества, t — время, x, y, z — пространственные координаты, D_1, D_2, D_3, D_4 — коэффициенты диффузии в разных координатах, f — плотность источников диффундирующего вещества. Слагаемое $D_4(t)u(t, x, y, z)$ характеризует вклад диффузии, связанный с выделением (или поглощением) тепла.

В простом случае диффузии имеем линейное уравнение в частных производных второго порядка

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (9)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \Delta C,$$

где C — концентрация (плотность) диффундирующего вещества, Δ — оператор Лапласа.

Примем, что коэффициент пропорциональности D не зависит от координаты ($D \neq D(x)$) и от концентрации ($D \neq D(C)$). Тогда при $D = \text{const}$ получим уравнение диффузии для одномерного случая. Для упрощения этого уравнения запишем задачу Коши

$$\frac{\partial C(t, x)}{\partial t} = D(t) \frac{\partial^2 C(t, x)}{\partial x^2} \quad (10)$$

$$C(0, x) = g(x),$$

где $g(x)$ — заданная функция, $x > 0$.

Другими словами, если $\partial/\partial y = \partial/\partial z = 0$, то частным случаем уравнения (9), является линейный диффузионный поток в направлении x

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (11)$$

Здесь x — пространственная координата, измененная по нормали к сечению потока. С учетом указанного рассмотрим диффузию в установившемся потоке. В этом случае значение D является средним значением в рассматриваемом диапазоне концентраций (C) диффундирующего вещества. Поэтому, D , который является функцией концентрации $d^2C/dx^2 = 0$ можем заменить на

$$\frac{d}{dx} \left(D \frac{dC}{dx} \right) = 0 \quad (12)$$

Следовательно, отношение $F = -DdC/dx = \text{const}$, где F — скорость переноса на единицу площади сечения. Здесь знак “минус” показывает, что диффузионный поток частиц направлен из области с большей концентрацией в область с меньшей концентрацией.

Интегрируя между двумя поверхностными концентрациями C_1 и C_2 при $x = l$, для среднего значения D имеем

$$F = -\frac{1}{l} \int_{C_1}^{C_2} D dC = D_l (C_1 - C_2) / l \quad (13)$$

$$D_l = \frac{1}{C_1 - C_2} \int_{C_1}^{C_2} D dC. \quad (14)$$

В этом случае в зависимости $D = f(C)$ концентрация нелинейно зависит от расстояния через мембрану.

Диффузионные характеристики связаны с частотой колебаний частиц. В частности, в 2D слое графене GP движение атома лития Li будет ограничено двумерной диффузией. Это связано с тем, что прыжки атомов Li через слои углеродной соты (“клетка”) графена энергетически невыгодны.

Перемещению частицы в новое положение предшествуют ее колебания в том свободном объеме “клетке” GP, в котором она находится. Поделив характерную скорость теплового движения частиц (3×10^4 см с^{-1}) на характерный размер полости свободного объема (3×10^{-8} см), получаем частоту таких колебаний $\nu^* = 10^{12}$ с^{-1} .

Число колебаний частиц в клетке GP можно оценить уравнением Смолуховского-Эйнштейна ($\bar{x} = \sqrt{2D\tau}$). Тогда смещение частицы на 3×10^{-8} см происходит за $\tau = (\bar{x})^2 / 2D \approx 10^{-15} / 10^{-5} = 10^{-10}$ с. А характерное число колебаний частицы в клетке GP составит $\nu\tau \approx 10^2$.

Таким образом, диффузионные процессы, в частности, связаны со структурой поверхности графена, и усреднения D должны учитывать изменения граничных условий в плоскостях GP и распределение диффундирующих примесей. При отсутствии необ-

ходимой информации описание диффузионных процессов носит качественный характер.

В двухслойном графене GP-Li опытная величина внутрислойной диффузии лития D_{Li} [7] параллельно плоскостям графена свидетельствует о высокой подвижности Li между слоями GP даже при комнатной температуре. Коэффициент диффузии D_{Li} уменьшается с увеличением концентрации Li_x в плоскости графена. Это является результатом отталкивающих литий-литиевых взаимодействий в GP-Li, которые ингибируют подвижность лития при более высокой концентрации лития.

На рис. 13 приведена обработанная нами экспериментальная температурная зависимость D_{Li} для различных концентраций лития (x — ат. доля Li) в двухслойном GP-Li [7]. Величина D_{Li} увеличивается с повышением температуры. Ощутимый рост D_{Li} наблюдается при малых концентрациях лития, а по мере возрастания x температурная зависимость D_{Li} ослабевает.

Температурная зависимость D_{Li} описывается законом Аррениуса

$$D_{Li}(T) = D_0 \exp[-E_a / (k_B T)], \quad (15)$$

где D_0 — предэкспоненциальный множитель, E_a — макроскопическая энергия активации.

На рис. 14 показана зависимость D_{Li} от концентрации лития при различных температурах в GP-Li. С ростом x наблюдается гиперболический спад D_{Li} при указанных температурах.

Из перестроенной нами в координатах Аррениуса зависимости $\ln D_{Li} = f(1/T)$ определена энергия E_a для различных концентраций лития в GP-Li (рис. 15). Видно, что по мере роста x значение E_a линейно падает от 0.075 до 0.036 эВ (т.е. примерно в 2 раза).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, мы исследовали адсорбцию и диффузию Li в релаксированных 5×5 и 6×6 суперъядейках GP-Li_{ads} и на основе графена (GP) с комплексом “моновакансия + адатом лития” GP_v-Li_{ads}, объединив расчеты из первых принципов DFT с эффектами спиновой поляризации (DFT LSDA).

DFT LSDA-расчетные энергии адсорбции атома лития (E_{ads}^{Li}) на суперъядейках 5×5 и 6×6 графена GP_v-Li_{ads} и GP_v-Li_{ads} имеют относительно низкие значения, которые характерны для адсорбции щелочных металлов. Учет спиновой поляризации позволяет корректировать значения энергии адсорбции вычисленных графеновых су-

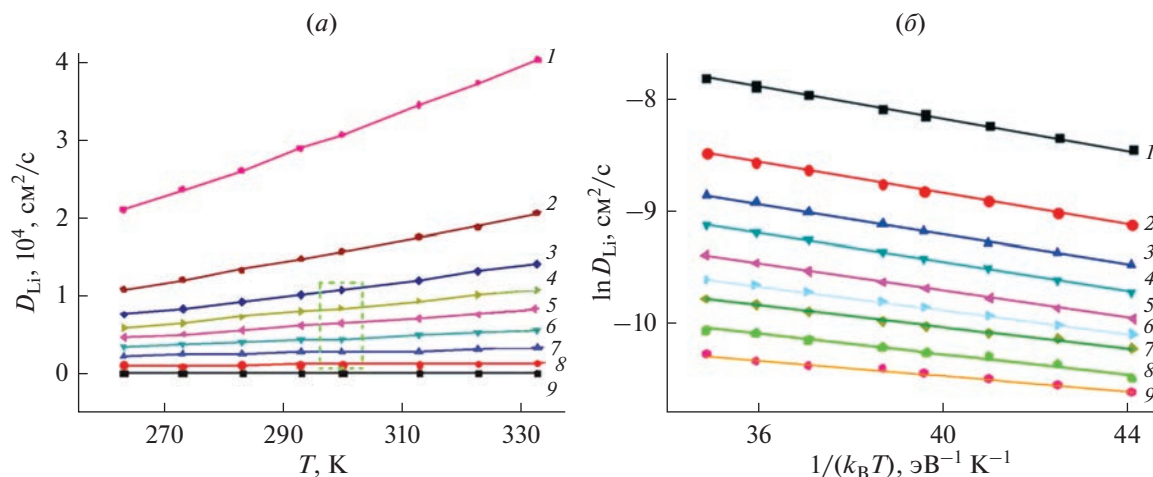


Рис. 13. Коэффициент диффузии лития D_{Li} в двухслойном графене Li_xC_{12} в АВ-упаковке с $x = 0.06–0.51$ мол. доля лития в диапазоне температур 263–333 К. *a* – $D_{Li} = f(T)$ обычный масштаб [7], *б* – $\ln D_{Li} = f(1/k_B T)$ в полулогарифмических координатах. 1 – $x = 0.06$ мол. доля Li, $E_a = 0.075$ эВ, 2 – $x = 0.11$, $E_a = 0.07$ эВ, 3 – $x = 0.15$, $E_a = 0.067$ эВ, 4 – $x = 0.20$, $E_a = 0.065$ эВ, 5 – $x = 0.27$, $E_a = 0.060$ эВ, 6 – $x = 0.43$, $E_a = 0.048$ эВ, 7 – $x = 0.51$, $E_a = 0.047$ эВ, 8 – $x = 0.51$, $E_a = 0.036$ эВ.

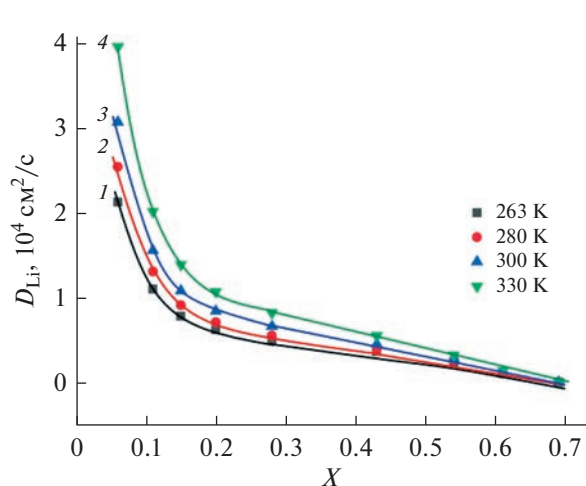


Рис. 14. Зависимость коэффициента диффузии D_{Li} от концентрации лития при различных температурах в двухслойном графене Li_xC_{12} в АВ-упаковке.

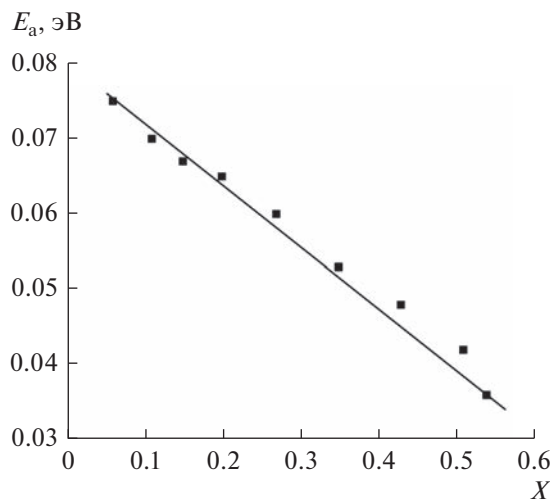


Рис. 15. Зависимость энергии активации диффузии при различных концентрациях лития в двухслойном графене Li_xC_{12} в АВ-упаковке.

перьячек. Литий адсорбируется предпочтительно в ямочной позиции (Н-сайт) в GP_V-Li_{ads} . В этом случае уменьшается длина связи $d_{C-Li_{ads}}$, что связано с переносом заряда атома Li_{ads} на углеродные атомы суперъядчейки. В центре вакансии 5×5 и 6×6 суперъядчек GP_V-Li_{ads} , составленных из шестичленных колец С–С связи, атомом лития имеет энергию адсорбции E_{ads}^{Li} , равную -1.49 эВ для Н-сайта, -1.43 эВ для В-сайта и -1.40 эВ для Т-сайта соответственно.

Для 5×5 суперъядчейки $GP-Li_{ads}$ результаты DFT LSDA расчетов E_{ads}^{Li} (эВ) = -0.72 (для Н-сайта), -0.70 для В-сайта и -0.67 для Т-сайта, согласуются с известными данными расчетов DFT GGA-РВЕ. Другими словами, видно, что расположение адсорбированных атомов лития сверху (тетраэдрическая конфигурация Т-сайт) атома углерода в поверхностном монослое графена энергетически менее выгодно, чем в ямочном и мостиковом участках между С–С связями. Таким образом получено, что энергия адсорбции

лития в $\text{GP}_V\text{-Li}_{\text{ads}}$ ниже, чем у бездефектного графена $\text{GP-Li}_{\text{ads}}$. Энергия адсорбции в точечно дефектном графене зависит от дефектности поверхности и $E_{\text{ads}}^{\text{Li}}$ уменьшается с уменьшением степени дефектности GP.

После внедрения вакансии и/или адсорбции Li_{ads} на поверхность структур $\text{GP-Li}_{\text{ads}}$ и $\text{GP}_V\text{-Li}_{\text{ads}}$ зонная структура и спектр плотности состояний (DOS) графена модифицируются. Зонная структура $\text{GP-Li}_{\text{ads}}$ и $\text{GP}_V\text{-Li}_{\text{ads}}$ характеризуется соприкосновением валентной зоны с зоной проводимости, где $E_g = 0$. Энергетические зонные спектры и DOS этих структур, как и чистый графен имеют характерный вид для прямозонных полупроводников. Рассчитанные зонная структура и плотность состояний $\text{GP-Li}_{\text{ads}}$ и $\text{GP}_V\text{-Li}_{\text{ads}}$ важны для систематизации и анализа электронно-транспортных свойств бесщелевых графеновых материалов, где перенос заряда проходит от металла к графену. Такие структуры включают различные типы и концентрации примесей, где носители заряда локализованы и их движение включает также диффузионный процесс.

Как и энергия адсорбции рассчитанные LSDA магнитные моменты для 5×5 и 6×6 суперъячеек $\text{GP}_V\text{-Li}_{\text{ads}}$ отличаются друг от друга. С учетом спин-орбитального взаимодействия и расщепления s - и p -атомных состояний рассчитанный общий магнитный момент (μ_B^{tot}) 5×5 и 6×6 суперъячеек $\text{GP}_V\text{-Li}_{\text{ads}}$ несколько отличаются. В этом случае в общий магнитный момент основной вклад вносит значение μ_B^{C} углерода вблизи вакансии. Так, например, в H-сайте 5×5 суперъячейки $\text{GP}_V\text{-Li}_{\text{ads}}$, локальный магнитный момент составляет $\mu_B^{\text{tot}} = 0.996$, $\mu_B^{\text{C}} = 0.769$ (C24), а в 6×6 суперъячейке $\text{GP}_V\text{-Li}_{\text{ads}}$, $\mu_B^{\text{tot}} = 1.031$, $\mu_B^{\text{C}} = 0.829$ (C29). Таким образом, в суперъячейке с моновакансией вклад в локальный магнитный момент вносит также атом Li_{ads} .

Проведенный нами анализ опытной температурной (263–333 K) зависимости коэффициента диффузии лития D_{Li} для различных концентраций лития ($x = 0.06$ – 0.51 ат. доля Li) в двухслойном графене Li_xC_{12} в АВ-упаковке показал следующее. С повышением температуры значение D_{Li} заметно увеличивается. Ощутимый рост D_{Li} наблюдается при малых концентрациях лития, а по мере возрастания x температурная зависимость D_{Li} ослабевает. Температурная зависимость D_{Li} в интервале 263–333 K, описываемая законом Аррениуса $\ln D_{\text{Li}} = f(1/T)$, позволила вычислить энергию активации (E_a) диффузии лития при его

различных концентрациях: $x = 0.06$ мол. доля Li, $E_a = 0.075$ эВ, $x = 0.11$, $E_a = 0.07$ эВ, $x = 0.15$, $E_a = 0.067$ эВ, $x = 0.20$, $E_a = 0.065$ эВ, $x = 0.27$, $E_a = 0.060$ эВ, $x = 0.43$, $E_a = 0.048$ эВ, $x = 0.51$, $E_a = 0.047$ эВ, $x = 0.51$, $E_a = 0.036$ эВ.

БЛАГОДАРНОСТИ

Настоящая работа выполнена при частичной поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (проект EIF-BGM-4-RFT-FI/2017-21/05/I-M-07) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-57-06001 № Az_a 2018). Авторы признательны Р.Ю. Алиярову за полезные обсуждения.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yoo E., Kim J., Hosono E., Zhou H.-S., Kudo T., Honma I. Large Reversible Li Storage of Graphene Nanosheet Families for Use in Rechargeable Lithium-Ion Batteries // Nano Letters. 2008. V. 8. № 8. P. 2277–2282. <https://doi.org/10.1021/nl800957b>
2. Lv W., Tang D.-M., He Y.-B., You C.-H., Shi Z.-Q., Chen X.-C., Chen C.-M., Hou P.-X., Liu C., Yang Q.-H. Low-Temperature Exfoliated Graphenes: Vacuum-Promoted Exfoliation and Electrochemical Energy Storage // ACS Nano. 2009. V. 3. № 11. P. 3730–3736. <https://doi.org/10.1021/nn900933u>
3. Jang B.Z., Liu C., Neff D., Yu Z., Wang M.C., Xiong W., Zhamu A. Graphene Surface-Enabled Lithium Ion-Exchanging Cells: Next-Generation High-Power Energy Storage Devices // Nano Letters. 2011. V. 11. № 9. P. 3785–3791. <https://doi.org/10.1021/nl2018492>
4. Das D., Kim S., Lee K.-R., Singh A.K. Li diffusion through doped and defected graphene. Physical Chemistry Chemical Physics. 2013. V. 15. № 36. P. 15128–15134. <https://doi.org/10.1039/C3CP52891J>
5. Lee E., Persson K.A. Li Absorption and Intercalation in Single Layer Graphene and Few Layer Graphene by First Principles // Nano Letters. 2012. V. 12. P. 4624–4628. <https://doi.org/10.1021/nl3019164>
6. Kühne M., Paolucci F., Popovic J., Ostrovsky P.M., Maier J., Smet J.H. Ultrafast lithium diffusion in bilayer graphene // Nature Nanotechnology. 2017. V. 12. P. 895–902. <https://doi.org/10.1038/nnano.2017.108>
7. Zhong K., Hu R., Xu G., Yang Y., Zhang J.-M., Huang Z. Adsorption and ultrafast diffusion of lithium in bilayer graphene: Ab initio and kinetic Monte Carlo simulation study // Physical Review B. 2019. V. 99. № 15. P. 155403–12. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.155403>
8. Асадов М.М., Мустафаева С.Н., Гусейнова С.С., Лукчиев В.Ф., Тагиев Д.Б. Ab initio моделирование влияния расположения и свойств упорядоченных

- вакансий на магнитное состояние монослоя графена // Физика твердого тела. 2021. Т. 63. № 5. С. 680–689.
<https://doi.org/10.1134/S1063783421050036>
9. Асадов М.М., Мустафаева С.Н., Гусейнова С.С., Лукичев В.Ф. DFT моделирование электронной структуры и адсорбция германия в упорядоченном графене с вакансией // Микроэлектроника. 2022. Т. 51. № 2. С. 125–139.
<https://doi.org/10.1134/S1063739722010024>
10. Асадов М.М., Маммадова С.О., Гусейнова С.С., Мустафаева С.Н., Лукичев В.Ф. Моделирование адсорбции золота на поверхность дефектного графена // Микроэлектроника. 2022. Т. 51. № 6. С. 429–442.
<https://doi.org/10.31857/S054412692270003X>
11. Perdew J.P., Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems // Physical Review B. 1981. V. 23. № 10. P. 5048–5079.
<https://doi.org/10.1103/physrevb.23.5048>
12. Kohn S., Gmitra M., Fabian J. Tight-binding theory of the spin-orbit coupling in graphene // Physical Review B. 2010. V. 82. № 24. P. 245412–11.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.245412>
13. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin zone integrations // Physical Review B. 1976. V. 13. № 12. P. 5188–5192.
<https://doi.org/10.1103/physrevb.13.5188>
14. Chan K.T., Neaton J.B., Cohen M.L. First-principles study of metal adatom adsorption on graphene // Physical Review B. 2008. V. 77. № 23. P. 235430–12.
<https://doi.org/10.1103/physrevb.77.235430>
15. Elias D.C., Gorbachev R.V., Mayorov A.S., Morozov S.V., Zhukov A.A., Blake P., Ponomarenko L.A., Grigorieva I.V., Novoselov K.S., Guinea F., Geim A.K. Dirac cones reshaped by interaction effects in suspended graphene // Nature Physics. 2011. V. 7. № 9. P. 701–704.
<https://doi.org/10.1038/nphys2049>

БЫСТРЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МИКРОНАСОС ДЛЯ ПОРТАТИВНОГО МОДУЛЯ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ

© 2023 г. И. В. Уваров^{1, *}, П. С. Шлепаков^{1, 2, **}, А. М. Абрамычев^{1, 2}, В. Б. Световой³

¹Ярославский филиал Физико-технологического института имени К.А. Валиева
Российской академии наук, ул. Университетская, 21, Ярославль, 150007 Россия

²Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
ул. Советская, 14, Ярославль, 150003 Россия

³Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук, Ленинский просп., 31, Москва, 199071 Россия

*E-mail: i.v.uvarov@bk.ru

**E-mail: p.shlepakov@bk.ru

Поступила в редакцию 20.02.2023 г.

После доработки 01.03.2023 г.

Принята к публикации 02.03.2023 г.

Микрофлюидные устройства способны осуществлять прецизионную доставку лекарств в организм человека. Для этой цели они должны оснащаться компактным насосом, обеспечивающим высокий расход жидкости и точную дозировку. В настоящей работе представлен микронасос на основе быстрого электрохимического актюатора, отвечающий этим требованиям. Он содержит три актюатора, работающих в перистальтическом режиме. Устройство изготавливается на основе стеклянных и кремниевых пластин с использованием стандартных процессов микротехнологии. Рабочая часть насоса имеет размер около 3 мм³, что на порядок меньше по сравнению с мембранными насосами других типов. Малый размер актюаторов обеспечивает сверхвысокую точность дозировки жидкости, составляющую 0.14 нл. В то же время, высокая частота работы актюаторов позволяет развивать удельную скорость перекачки, сравнимую с насосами других типов.

Ключевые слова: микрофлюидика, микронасос, электрохимический актюатор, электролиз переменной полярности, нанопузырьки, перистальтический насос

DOI: 10.31857/S0544126923700345, **EDN:** UEFVBL

1. ВВЕДЕНИЕ

Микрофлюидные системы представляют собой чипы с сетью каналов и камер, по которым перемещается жидкость. Благодаря миниатюрным размерам эти устройства открывают новые возможности в исследовании клеток [1, 2], анализе веществ [3, 4], быстрой диагностике заболеваний [5, 6] и прецизионной доставке лекарств к различным органам и тканям человеческого организма [7, 8]. Широкому распространению устройств микрофлюидики препятствует отсутствие компактного и эффективного насоса, перекачивающего рабочую жидкость по каналам. Как правило, насос представляет собой камеру с двумя клапанами, заполненную рабочей жидкостью и закрытой подвижной мембраной [9]. Мембрана совершает возвратно-поступательное движение и прокачивает жидкость через камеру в направлении, задаваемом клапанами. Характеристики насоса определяются актюатором, управляющим движением мембраны. Применяются актюаторы различных

типов, но каждый из них имеет недостатки. Электромагнитные устройства обладают высокой скоростью работы, но сложны в изготовлении и не вполне совместимы с микротехнологией [10, 11]. Электростатические актюаторы технологичны, но развивают небольшую силу и требуют подачи высокого напряжения [12, 13]. Термические актюаторы создают значительное давление, но медлительны [14, 15]. Пьезоэлектрические актюаторы способны работать быстро и с большим усилием, однако требуют высокого управляющего напряжения и имеют большой размер [16, 17].

Отдельно стоит отметить актюаторы, использующие электролиз воды в качестве рабочего принципа [18–21]. Электрохимический актюатор представляет собой камеру с электродами, заполненную электролитом и закрытую гибкой мембраной. Подача напряжения на электроды создает пузыри газа, толкающие мембрану вверх. После отключения напряжения газ растворяется, и мембрана возвращается в исходное положение. Эти устройства име-

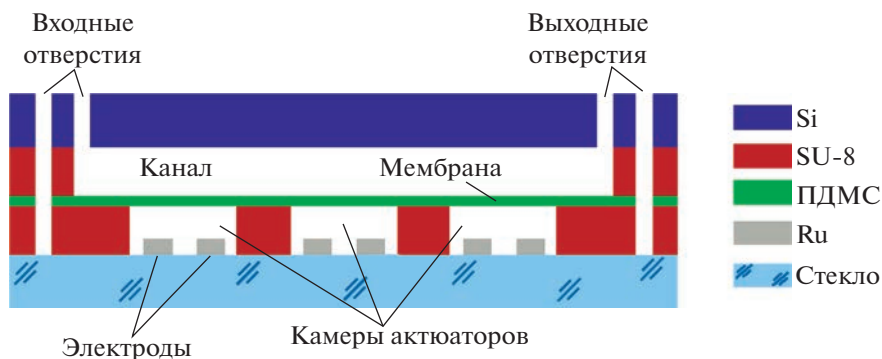


Рис. 1. Схематичное изображение микронасоса в сечении.

ют простую конструкцию, не требуют высокого напряжения, развивают большое усилие и могут быть изготовлены с использованием технологий микроэлектроники. Их недостатком является медленное растворение газа в камере, занимающее несколько минут [20, 21]. В результате электрохимические актюаторы имеют весьма невысокую рабочую частоту порядка 0.01 Гц.

Недавно был представлен электрохимический актюатор нового типа, способный работать на частоте в несколько сотен герц [22]. В отличие от классического устройства, использующего постоянное напряжение или ток, быстрый актюатор управляется серией микросекундных импульсов напряжения переменной полярности. Импульсы создают нанопузырьки водорода и кислорода в камере, толкающие мембрану. После отключения сигнала газ исчезает за миллисекунды в ходе спонтанной реакции горения [23]. Такой актюатор является перспективным для использования в микрофлюидике. Он имеет компактный размер около 0.5 мм и перемещает менее 1 нл жидкости за цикл, что определяет высокую точность дозирования. Благодаря высокой рабочей частоте насос на его основе сможет развивать приемлемую скорость перекачки при относительно небольших габаритах. В настоящей работе представлен перистальтический микронасос на основе быстрого электрохимического актюатора. Детально описан принцип работы, технология изготовления и приведены результаты первых испытаний.

2. ПРИНЦИП РАБОТЫ НАСОСА

Насос схематично изображен на рис. 1. Он содержит три актюатора, сформированных в слое фоторезиста SU-8 толщиной 16 мкм на стеклянной подложке толщиной 500 мкм. Каждая рабочая камера имеет два электрода. Материалом электродов является проводящий слой алюминия толщиной 500 нм, покрытый рабочим слоем рутения толщиной 150 нм, обладающим высокой стойкостью к износу в электрохимическом процессе перемен-

ной полярности [24, 25]. Камеры соединены друг с другом каналом для электролита и закрыты тонкой пленкой полидиметилсилоксана (ПДМС), играющей роль мембраны. Над актюаторами проходит канал для перекачиваемой жидкости, выполненный в слое SU-8 толщиной 10 мкм. Верхней стенкой канала служит кремниевая пластина толщиной 380 мкм с отверстиями для заполнения насоса жидкостью. Каналы для электролита и перекачиваемой жидкости имеют отдельные отверстия и заполняются независимо.

Форма каналов схематично показана на рис. 2. Камеры актюаторов имеют диаметр 500 мкм, что совпадает с размером исходного актюатора, испытанного ранее [22]. Они соединяются друг с другом каналом шириной 50 мкм. Расстояние между камерами составляет 500 мкм. Подача управляющего сигнала на одну пару электродов запускает электролиз в соседних камерах. С целью минимизации этого эффекта длина канала между актюаторами увеличена до 10 мм за счет его зигзагообразной формы. Канал для перекачиваемой жидкости имеет прямую форму и ширину 120 мкм. Он содержит три камеры диаметром 500 мкм, расположенные над актюаторами. Рабочая часть насоса занимает объем около 3 мм³, что на порядок меньше по сравнению с габаритами мембранных насосов, известных на сегодняшний день [18–21, 26]. Электроды имеют концентрическую форму, обеспечивающую наибольшее отклонение мембраны по сравнению с другими конфигурациями [27]. Диаметр внутреннего электрода составляет 150 мкм, внешний электрод имеет форму кольца шириной 50 мкм.

Актюатор работает следующим образом. В камеру закачивается раствор сульфата натрия в дистиллированной воде, играющий роль электролита. На электроды подается серия импульсов напряжения переменной полярности частотой порядка 100 кГц. Над электродами создаются нанопузырьки водорода и кислорода, давление в камере увеличивается, и мембрана движется вверх. Важно отметить,

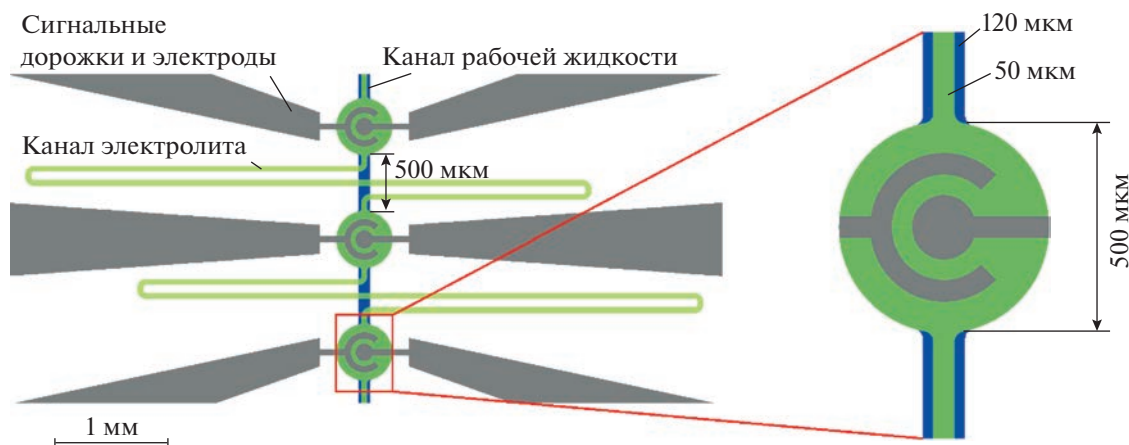


Рис. 2. Схематическое изображение электродов и каналов, вид сверху.

что в электрохимическом процессе переменной полярности формируются лишь нанопузырьки размером 60–80 нм [28]. Главным недостатком электрохимических актюаторов, работающих на постоянном токе, является весьма медленное удаление произведенного газа, занимающее несколько минут и более [29]. Электролиз переменной полярности решает эту проблему. В нанопузырьках, содержащих смесь H_2 и O_2 , реакция горения зажигается спонтанно [30]. Механизм реакции окончательно не ясен, но известно, что важную роль играет большое отношение площади поверхности нанопузырьков к объему [23]. После отключения импульсов давление в камере быстро падает, поскольку встреча двух пузырьков с разными газами приводит к их слиянию вследствие диффузионного газообмена и исчезновению в течение 10 нс в результате реакции горения. Быстрое удаление газа в камере резко сокращает время возвращения мембраны в исходное положение. Таким образом, производство газа в виде нанопузырьков имеет принципиальное значение для ускорения работы актюатора.

Перекачка жидкости осуществляется перистальтическим методом, реализуемым за счет последовательного срабатывания актюаторов. Перистальтика является простым и надежным способом перекачки, который широко применяется в микрофлюидике с использованием актюаторов различных типов [31–34]. Актюаторы срабатывают в последовательности, показанной на рис. 3а, создавая перистальтическую волну и толкая жидкость слева направо. Цикл перекачки состоит из шести фаз. В каждой фазе по меньшей мере одна мембрана находится в поднятом положении, препятствуя обратному течению жидкости. Требуемая последовательность задается управляющими сигналами, показанными на рис. 3б. Серия прямоугольных импульсов напряжения подается на каждый актюатор в течение активного времени t_a . Мембрана

поднимается и остается в поднятом положении, вытесняя жидкость. В течение пассивного времени t_p импульсы выключены, и мембрана возвращается в исходное положение. Сигнал имеет одинаковую форму для всех актюаторов, но для среднего и правого устройств он сдвинут по времени на $2t_a/3$ и $4t_a/3$.

Активное время выбрано равным 20 мс. Работа актюатора в этом режиме широко исследована [24, 27, 35, 36]. Возвращение мембраны в исходное положение занимает 40–60 мс, но в шестифазном цикле t_a и t_p равны, поэтому на обратное движение отводится лишь 20 мс. В этом случае мембрана не успевает вернуться в исходное состояние и осциллирует в поднятом положении. Испытания актюатора показали, что за активное время ее центр поднимается относительно этого положения на величину $d \approx 5$ мкм [24]. Объем жидкости, перекачиваемый за цикл, равен половине объема, вытесняемого мембраной:

$$\Delta V \approx \frac{1}{2} \frac{\pi r^2 d}{2}, \quad (1)$$

где $r = 250$ мкм — радиус камеры. Согласно выражению (1), насос перекачивает жидкость порциями величиной $\Delta V = 0.25$ нл. Классические микронасосы делают это с шагом в несколько сотен нанолитров [19, 37, 38]. Таким образом, представленное изделие существенно превосходит их по точности дозирования.

Цикл работы насоса имеет длительность, равную сумме активного и пассивного времени $t_c = t_a + t_p = 40$ мс, а рабочая частота устройства составляет $f_c = 1/t_c = 25$ Гц. Скорость перекачки можно оценить как $R = \Delta V f_c = 0.37$ мкл/мин. Это значение невелико по сравнению с расходом жидкости порядка 10 мкл/мин, развиваемым множеством других более крупных насосов [17, 19, 37–39]. Тем не менее, за 1 час работы насос будет перекачивать

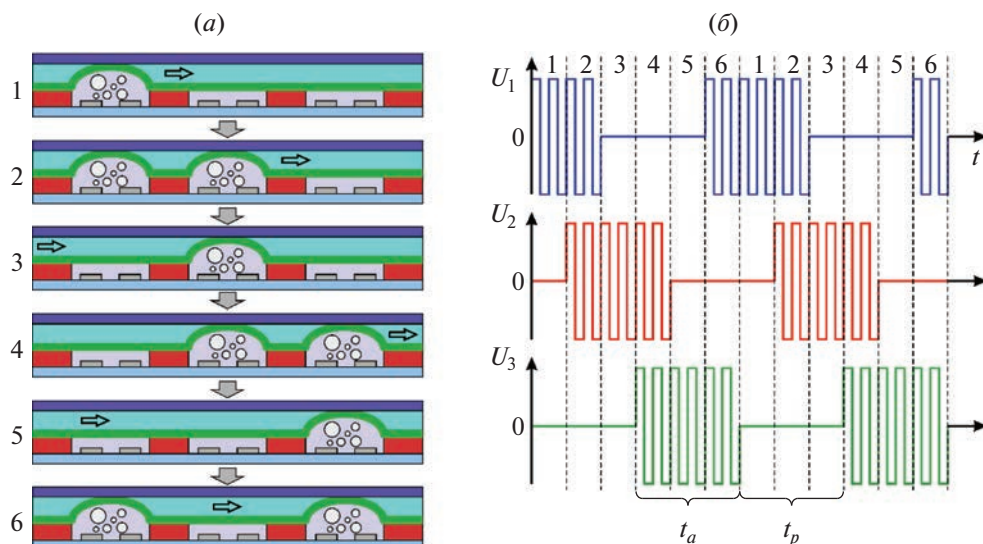


Рис. 3. Принцип работы насоса: (а) последовательность работы актюаторов на одном цикле; (б) осциллограммы управляющего напряжения, подаваемого на актюаторы.

около 22 мкл жидкости. Этот объем примерно соответствует резервуару размером $5 \times 5 \times 1$ мм, который представляет собой типовую емкость компактной микрофлюидной системы. Кроме того, актюатор способен работать на частотах в 100 Гц и более [35]. В этом случае скорость перекачки будет превышать 1.4 мкл/мин. Таким образом, насос способен обеспечить достойную производительность в сочетании с высокой точностью дозирования, что является весьма привлекательным для систем прецизионной доставки лекарств.

3. ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ

Насос изготавливается на основе стеклянной и кремниевой пластин диаметром 100 мм. Основные технологические этапы представлены на рис. 4. Первым этапом на стеклянной пластине марки Borofloat 33 формируются электроды, сигнальные линии и контактные площадки. Для этого на нее методом магнетронного распыления последовательно наносятся адгезионный слой Ti и проводящий слой Al с толщинами 10 и 500 нм соответственно. Затем методом взрывной фотолитографии формируется маска с рисунком электродов, состоящая из последовательно напыленных слоев Ti и Ru толщиной 10 и 150 нм. Через эту маску выполняется жидкостное травление нижних слоев Al и Ti. Таким образом, электроды представляют собой многослойную структуру Ti/Al/Ti/Ru. Вторым этапом на стеклянную пластину методом центрифугирования наносится слой фоторезиста SU-8 3005 толщиной 16 мкм, в котором формируются камеры актюаторов. Предварительная и финальная сушка фоторезиста проводятся при температуре 95 и 80°C в течение 20 и 10 мин соответ-

ственно. Задубливание не выполняется, чтобы исключить окончательное сшивание резиста и сохранить податливость и химический состав поверхности для дальнейшего сращивания.

Третьим этапом формируется мембрана из ПДМС марки Sylgard 184. Базовый компонент и отвердитель смешиваются в соотношении 10 : 1. Полученная смесь обезгаживается и наносится методом центрифугирования на гибкую полиэстеровую пленку при скорости вращения 1000 об./мин. После высыхания при температуре 100°C на пленке формируется слой ПДМС толщиной 60 мкм, который затем сращивается со слоем SU-8 на стеклянной подложке (этап 4). Сращивание выполняется путем обработки ПДМС в азотной плазме в течение 210 с при давлении 0.4 мбар с помощью установки плазменной очистки Diener Atto. Обработанная структура прижимается к слою SU-8, и сборка прогревается в сушильном шкафу в течение 30 мин при температуре 100°C.

Сращивание происходит в результате химической реакции между эпоксидными группами, находящимися на поверхности слоя SU-8, с аминогруппами на поверхности структуры из ПДМС. Достаточное количество эпоксидных групп на поверхности SU-8 обеспечивается естественным образом, если не проводить термических обработок фоторезиста при температуре выше 95°C (именно поэтому задубливание не выполняется). В то же время, аминогруппы на поверхности ПДМС в нормальном состоянии отсутствуют. Они искусственно вносятся путем обработки ПДМС в азотной плазме. Обработанная поверхность ПДМС приводится в контакт с поверхностью SU-8, и выполняется прогрев сборки. Повышенная темпе-

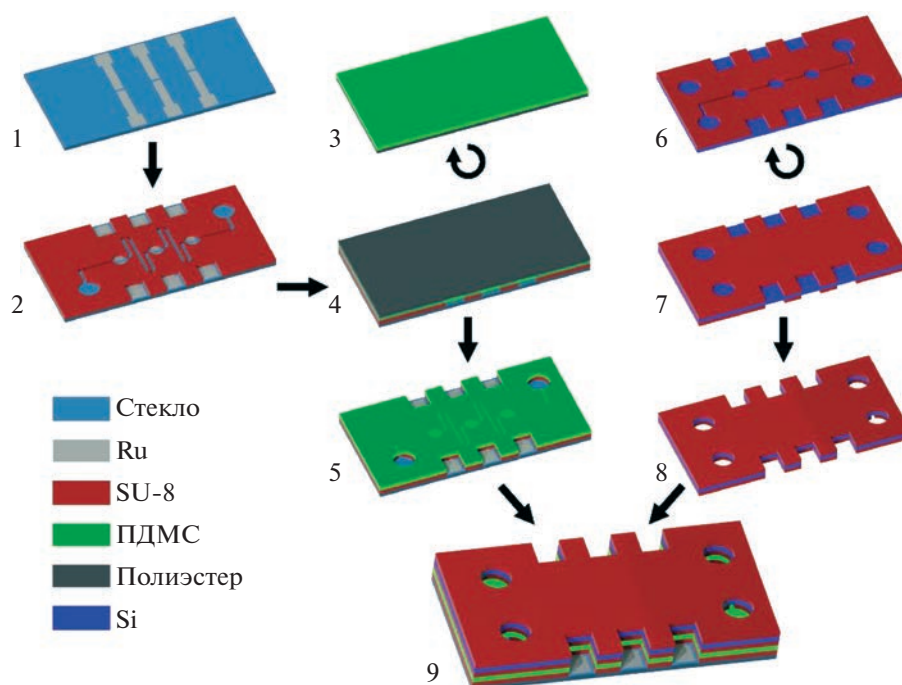


Рис. 4. Основные этапы изготовления микронасоса.

ратура запускает химическую реакцию, в результате которой образуется пептидная (N-C) связь [40]. После срачивания адгезия ПДМС к SU-8 существенно превосходит адгезию ПДМС к пленке, что позволяет удалить пленку вручную. После снятия пленки в слое ПДМС выполняются отверстия для подачи электролита и доступа к контактным площадкам (этап 5).

В предыдущей версии микронасоса использовалась мембрана из нитрида кремния [41]. Процесс срачивания был чувствителен к дефектам и неровностям поверхности пластин и обеспечивал низкий выход годных образцов. ПДМС является гораздо более мягким материалом. Его модуль Юнга составляет 1.3 МПа, в то время как у SiN_x эта величина равняется 250 ГПа. Это свойство позволяет огибать детали рельефа и облегчает процесс срачивания. Кроме того, эластичность ПДМС делает мембрану способной выдерживать большое растяжение, имеющее место при взрыве микропузыря в рабочей камере [22].

Следующие этапы выполняются на кремниевой пластине с двусторонней полировкой. На лицевую сторону наносится слой SU-8 толщиной 10 мкм, в котором методом контактной фотолитографии формируются каналы и камеры для рабочей жидкости (этап 6). На тыльную сторону наносится маска из SU-8 (этап 7), через которую выполняется глубокое реактивное ионное травление кремния с использованием плазмы SF_6 и CH_4F_8 [42] (этап 8). В результате травления в пластине формируются

отверстия для заправки жидкости и окна для доступа к контактным площадкам. Заключительной операцией является срачивание стеклянной и кремниевой пластин по описанной выше процедуре (этап 9).

Изготовленный микронасос показан на рис. 5. Он представляет собой чип с латеральным размером 20×30 мм и толщиной около 0.9 мм. Со стороны стеклянной подложки видны электроды и каналы с электролитом и перекачиваемой жидкостью. Прозрачность стекла позволяет наблюдать движение мембран и менисков в каналах. Со стороны кремниевой пластины располагаются четыре входных отверстия диаметром 0.5 мм для заполнения каналов жидкостью и окна для доступа к контактным площадкам электродов.

4. ИЗМЕРЕНИЕ РАБОЧИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Испытание насоса проводится с помощью держателя, специально изготовленного на 3D-принтере. Фотография держателя представлена на рис. 6. Чип помещается на нижнюю платформу стеклянной стороной вниз и прижимается верхней платформой с использованием винтов. Нижняя платформа содержит шесть вольфрамовых зондов, которые устанавливаются на контактные площадки образца и обеспечивают подачу управляющих сигналов на электроды. Кроме того, в ней предусмотрено окно для наблюдения за движением мембран и жидкости в каналах. Вид образца в смотровое

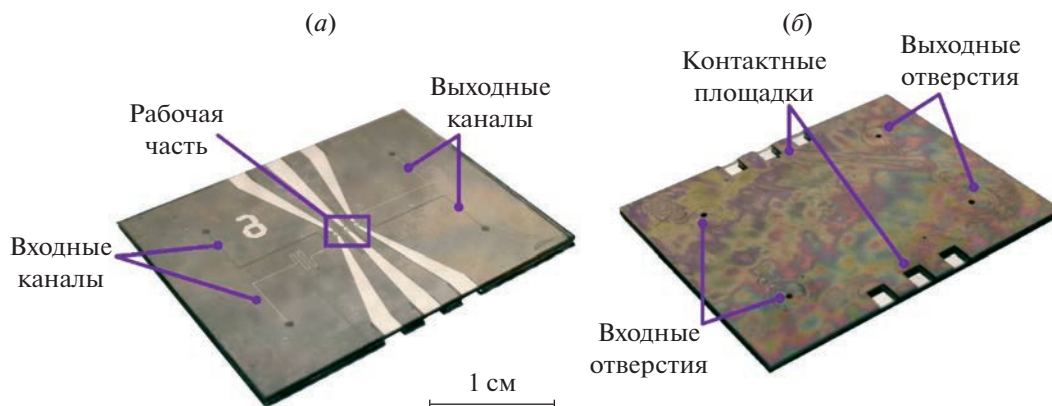


Рис. 5. Изготовленный микронасос: (а) вид со стороны стеклянной пластины; (б) вид со стороны кремниевой пластины.

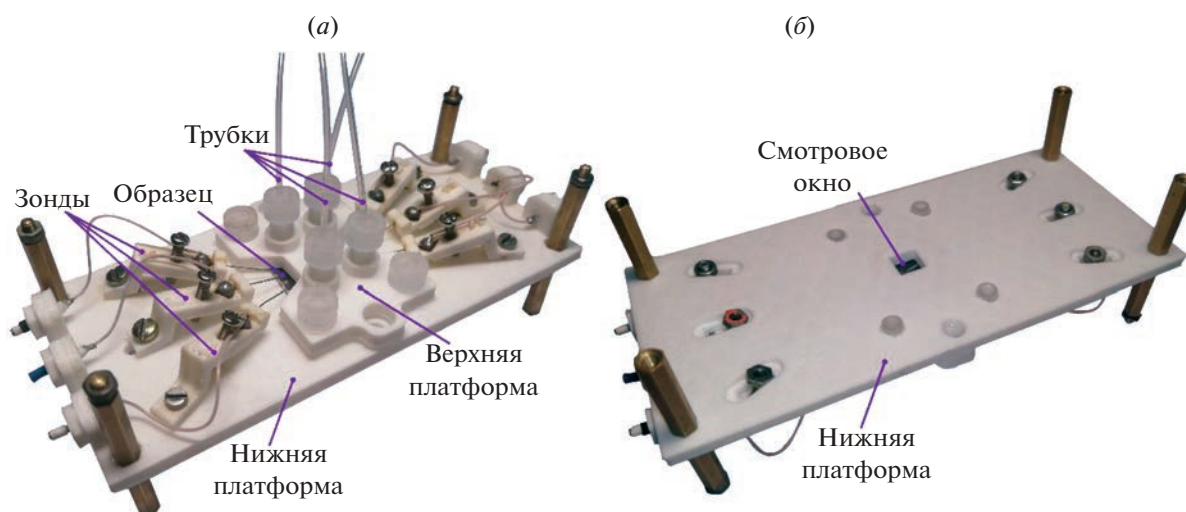


Рис. 6. Держатель образца: (а) вид со стороны микрофлюидных трубок и зондов; (б) вид со стороны смотрового окна.

окно показан на рис. 7. Верхняя платформа имеет четыре гнезда для присоединения микрофлюидных трубок внешним диаметром 1.6 мм с помощью специальных уплотнителей. В первую очередь актюаторы заполняются электролитом с помощью шприца. Затем канал для перекачиваемой жидкости заполняется дистиллированной водой. Держатель помещается в оптический микроскоп, оснащенный видеокамерой Moticam 1SP. Образец проверяется на герметичность и подвижность мембран. Для этого в каналах создается избыточное давление за счет сильного нажатия на поршень шприца.

Управляющее напряжение подается на актюаторы от специально спроектированного и изготовленного трехканального генератора прямоугольных импульсов. Его основой является микроконтроллер STM32G474RBT3, создающий сигнал методом прямого цифрового синтеза, который за-

тем усиливается в 20 раз с помощью встроенного усилителя мощности класса АВ. Требуемая форма сигнала задается с помощью специально разработанного программного обеспечения. Для каждого актюатора серия прямоугольных импульсов напряжения подается на рабочий электрод, в то время как противоположный электрод заземлен. Ранее было показано, что увеличение частоты импульсов увеличивает отклонение мембраны и замедляет деградацию электродов [35]. В настоящей работе используется наивысшая частота $f = 500$ кГц, которую может выдать генератор. Серия содержит $N = 10^4$ импульсов и имеет длительность $t_a = N/f = 20$ мс. Пассивное время также установлено равным 20 мс, поэтому рабочая частота насоса составляет $f_c = 25$ Гц.

Движение мениска перекачиваемой жидкости в канале регистрируется видеокамерой. Видеозапись позволяет измерить расстояние, пройденное

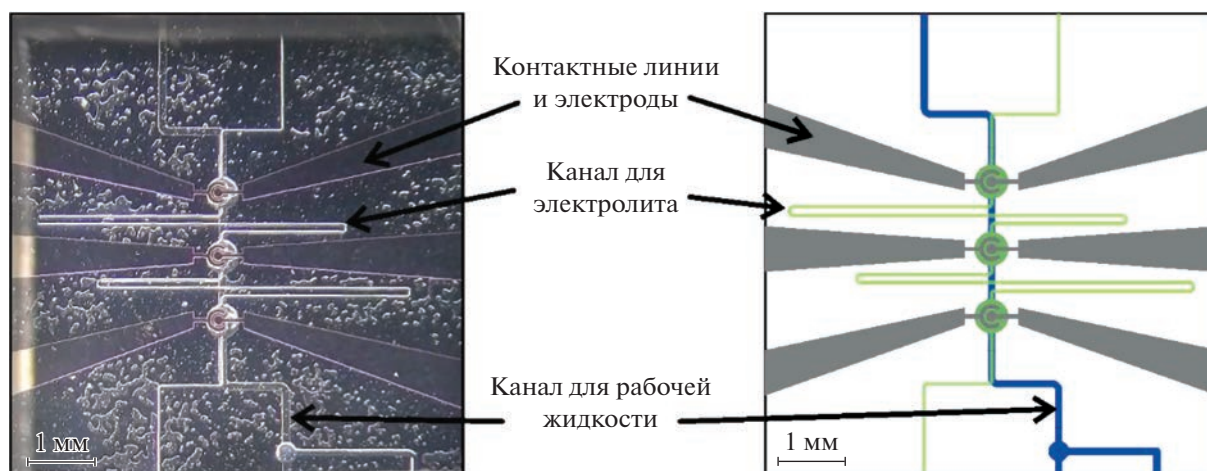


Рис. 7. Фрагмент образца, наблюдаемый в смотровое окно держателя (слева), и схема этого фрагмента с обозначением структурных элементов (справа).

мениском, и рассчитать точность дозирования и скорость перекачки. Оценка точности дозирования выполняется путем запуска одиночного цикла работы насоса. Для этого на электроды каждого актюатора подается серия импульсов амплитудой $U_a = 5$ В. За один цикл работы насос перекачивает объем жидкости $\Delta V = 0.14$ нл, что примерно на 40% меньше расчетного значения. Причиной расхождения является уменьшенный ход мембран актюаторов по сравнению с предполагаемой величиной. Отклонение $d \approx 5$ мкм достигается при $U_a = 11$ В и наличии над мембраной воздуха при атмосферном давлении [24]. В насосе над ней находится перекачиваемая жидкость, которая нагружает мембрану и уменьшает ее ход. Кроме того, испытания проводятся при небольшой амплитуде импульсов, чтобы избежать образования видимых пузырей газа в камерах актюаторов. Прозрачность ПДМС не позволяет измерить отклонение мембраны с помощью интерферометра, как это делалось при исследовании актюатора, покрытого отражающим слоем алюминия [22]. Вытесняемый объем $\Delta V = 0.14$ нл соответствует ходу мембраны $d = 2.9$ мкм.

Скорость перекачки измеряется в режиме непрерывной работы насоса. На электроды актюаторов подаются множественные серии импульсов в последовательности, представленной на рис. 3б. Перемещение мениска в канале иллюстрируется видеозаписью, замедленной в 4 раза. На записи видна дискретность перекачки, обусловленная циклическостью работы насоса. За время 1.7 с мениск проходит расстояние 1460 мкм, что соответствует расходу жидкости $R = 0.06$ мкл/мин. Эта величина примерно в 6 раз меньше расчетного значения. Столь большое расхождение нельзя объяснить снижением хода мембран под нагрузкой. Вероятно, дополнительной причиной является противодавление (backpressure). Выталкива-

ние жидкости в канал нагнетает в нем избыточное давление, которое стремится подать жидкость в обратную сторону. Отклонение мембран недостаточно велико для полного перекрытия канала, поэтому обратный поток не блокируется. Для исключения этого эффекта необходимо привести в соответствие ход мембраны и высоту канала, чтобы обеспечить его перекрытие. Кроме того, следует оснастить насос обратным клапаном, блокирующим обратный поток в случае, когда актюаторы не работают.

Интерес представляет сравнение представленного насоса с известными устройствами. Он имеет существенно меньшие габариты, поэтому сравнение удобно проводить по расходу жидкости, отнесенному к объему рабочей части. Для представленного насоса эта величина составляет 0.02 мкл/(мин мм³). Электрохимические устройства, использующие электролиз постоянного тока, развивают удельную скорость перекачки 0.05 мкл/(мин мм³) [18–21]. Насосы других типов [32, 37–39] способны перекачивать жидкость со скоростью от 1 до 1000 мкл/мин и имеют объем рабочей части свыше 100 мм³. Удельная скорость перекачки данных изделий за редким исключением составляет менее 0.02 мкл/(мин мм³). Таким образом, насос на основе быстрого электрохимического актюатора демонстрирует производительность, сопоставимую с классическими насосами электрохимического типа и изделиями на других рабочих принципах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлен микронасос на основе быстрого электрохимического актюатора с рутениевыми электродами и ПДМС-мембраной. Чип представляет собой сборку из стеклянной и кремниевой

пластин и изготавливается с использованием стандартных техпроцессов микроэлектроники. Технология включает в себя два процесса срачивания ПДМС с SU-8, определяющих герметичность каналов. Устройство содержит три актюатора, работающих по перистальтической схеме. Их малый размер обеспечивает небольшие габариты рабочей части около 3 мм³ и прецизионную дозировку жидкости с точностью 0.14 нл. Частота работы актюаторов составляет 25 Гц и на несколько порядков превышает рабочую частоту классических приводов электрохимического типа. Это позволяет насосу развивать скорость перекачки 0.06 мкл/мин. Насос демонстрирует существенное снижение рабочих характеристик по сравнению с расчетными значениями вследствие уменьшенного хода мембран и наличия противодействия. Тем не менее, по расходу жидкости, отнесенному к размеру рабочей части, насос сопоставим с известными устройствами, а по точности дозировки во много раз превосходит их. В совокупности с малыми габаритами, эти особенности делают его подходящим для использования в микрофлюидных системах, в т.ч. имплантируемых модулях доставки лекарств.

БЛАГОДАРНОСТИ И ССЫЛКИ НА ГРАНТ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 18-79-10038.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tang W., Jiang D., Li Z., Zhu L., Shi J., Yang J., Xiang N. Recent advances in microfluidic cell sorting techniques based on both physical and biochemical principles // *Electrophoresis*. 2019. V. 40. № 6. P. 930–954. <https://doi.org/10.1002/elps.201800361>
2. Xu X., Huang X., Sun J., Wang R., Yao J., Han W., Yin M. Recent progress of inertial microfluidic-based cell separation // *Analyst*. 2021. V. 146. № 23. P. 7070–7086. <https://doi.org/10.1039/D1AN01160J>
3. Fujii S.I., Tokuyama T., Abo M., Okubo A. Fluorometric determination of sulfite and nitrite in aqueous samples using a novel detection unit of a microfluidic device // *Anal. sci.* 2004. V. 20. № 1. P. 209–212. <https://doi.org/10.2116/analsci.20.209>
4. Bodor R., Madajová V., Kaniánsky D., Masár M., Jöhneck M., Stanislawski B. Isotachopheresis and isotachopheresis—zone electrophoresis separations of inorganic anions present in water samples on a planar chip with column-coupling separation channels and conductivity detection // *J. Chromatogr. A*. 2001. V. 916. № 1–2. P. 155–165. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)01080-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)01080-3)
5. Garcia-Cordero J.L., Maerkl S.J. Microfluidic systems for cancer diagnostics // *Current opinion in biotechnol.* 2020. V. 65. P. 37–44. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2019.11.022>
6. Luan Q., Macaraniag C., Zhou J., Papautsky I. Microfluidic systems for hydrodynamic trapping of cells and clusters // *Biomicrofluidics*. 2020. V. 14. № 3. P. 031502. <https://doi.org/10.1063/5.0002866>
7. Riahi R., Tamayol A., Shaegh S.A.M., Ghaemmaghami A.M., Dokmeci M.R., Khademhosseini A. Microfluidics for advanced drug delivery systems // *Curr. Opin. Chem. Eng.* 2015. V. 7. P. 101–112. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2014.12.001>
8. Pons-Faudoa F.P., Ballerini A., Sakamoto J., Grattoni A. Advanced implantable drug delivery technologies: transforming the clinical landscape of therapeutics for chronic diseases // *Biomed. microdevices*. 2019. V. 21. № 2. P. 1–22. <https://doi.org/10.1007/s10544-019-0389-6>
9. Wang Y.N., Fu L.M. Micropumps and biomedical applications—A review // *Microelectron. Eng.* 2018. V. 195. P. 121–138. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2018.04.008>
10. Gidde R.R., Pawar P.M., Ronge B.P., Dhamgaye V.P. Design optimization of an electromagnetic actuation based valveless micropump for drug delivery application // *Microsyst. Technol.* 2019. V. 25. № 2. P. 509–519. <https://doi.org/10.1007/s00542-018-3987-y>
11. Pawinanto R.E., Yunas J., Alwani A., Indah N., Alva S. Electromagnetic micro-actuator with silicon membrane for fluids pump in drug delivery system // *lab-on a chip*. 2019. V. 1. № 2. P. 3. <https://doi.org/10.18178/ijmerr.8.4.576-579>
12. Conrad H., Schenk H., Kaiser B., Langa S., Gaudet M., Schimmanz K., Lenz M. A small-gap electrostatic micro-actuator for large deflections // *Nat. Commun.* 2015. V. 6. № 1. P. 1–7. <https://doi.org/10.1038/ncomms10078>
13. Lee I., Hong P., Cho C., Lee B., Chun K., Kim B. Four-electrode micropump with peristaltic motion // *Sens. Actuator A Phys.* 2016. V. 245. P. 19–25. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2016.04.010>
14. Chia B.T., Liao H.H., Yang Y.J. A novel thermo-pneumatic peristaltic micropump with low temperature elevation on working fluid // *Sens. Actuator A Phys.* 2011. V. 165. № 1. P. 86–93. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2010.02.018>
15. Sassa F., Al-Zain Y., Ginoza T., Miyazaki S., Suzuki H. Miniaturized shape memory alloy pumps for stepping microfluidic transport // *Sens. Actuators B: Chem.* 2012. V. 165. № 1. P. 157–163. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.12.085>
16. Pečar B., Križaj D., Vrtačnik D., Resnik D., Dolžan T., Možek M. Piezoelectric peristaltic micropump with a single actuator // *J. Micromech. Microeng.* 2014. V. 24. № 10. P. 105010. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/24/10/105010>
17. Sayar E., Farouk B. Multifield analysis of a piezoelectric valveless micropump: effects of actuation frequency and electric potential // *Smart mater. and struct.* 2012. V. 21. № 7. P. 075002. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/21/7/075002>

18. Kim H., Hwang H., Baek S., Kim D. Design, fabrication and performance evaluation of a printed-circuit-board microfluidic electrolytic pump for lab-on-a-chip devices // *Sens. Actuator A Phys.* 2018. V. 277. P. 73–84.
<https://doi.org/10.1016/j.sna.2018.04.042>
19. Geipel A., Goldschmidtboeing F., Jantschke P., Esser N., Massing U., Woias P. Design of an implantable active microport system for patient specific drug release // *Biomed. microdevices.* 2008. V. 10. P. 469–478.
<https://doi.org/10.1007/s10544-007-9147-2>
20. Yi Y., Chiao M., Wang B. An electrochemically actuated drug delivery device with in-situ dosage sensing // *Smart Mater. and Struct.* 2021. V. 30. № 5. P. 055003.
<https://doi.org/10.1088/1361-665X/abee34>
21. Cobo A., Sheybani R., Tu H., Meng E. A wireless implantable micropump for chronic drug infusion against cancer. *Sens. Actuator A Phys.* 2016. V. 239. P. 18–25.
<https://doi.org/10.1016/j.sna.2016.01.001>
22. Uvarov I.V., Lokhanin M.V., Postnikov A.V., Melenev A.E., Svetovoy V.B. Electrochemical membrane microactuator with a millisecond response time // *Sens. Actuator B: Chem.* 2018. V. 260. P. 12–20.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.12.159>
23. Svetovoy V.B. Spontaneous chemical reactions between hydrogen and oxygen in nanobubbles // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2021. V. 52. P. 101423.
<https://doi.org/10.1016/j.cocis.2021.101423>
24. Uvarov I.V., Svetovoy V.B. Nanoreactors in action for a durable microactuator using spontaneous combustion of gases in nanobubbles // *Sci. Reports.* 2022. V. 12. № 1. P. 20895.
<https://doi.org/10.1038/s41598-022-25267-2>
25. Shlepakov P.S., Uvarov I.V., Svetovoy V.B. Ruthenium as an electrode material for the fast electrochemical actuator // *St. Petersburg State Polytech. Univ. J. Phys. and Math.* 2022. V. 15. № 3.2. P. 280–284.
<https://doi.org/10.18721/JPM.153.351>
26. Zhao B., Cui X., Ren W., Xu F., Liu M., Ye Z. G. A controllable and integrated pump-enabled microfluidic chip and its application in droplets generating // *Sci. Reports.* 2017. V. 7. № 1. P. 1–8.
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-10785-1>
27. Uvarov I.V., Melenev A.E., Selyukov R.V., Svetovoy V.B. Improving the performance of the fast electrochemical actuator // *Sens. Actuator A Phys.* 2020. V. 315. P. 112346.
<https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.112346>
28. Postnikov A.V., Uvarov I.V., Penkov N.V., Svetovoy V.B. Collective behavior of bulk nanobubbles produced by alternating polarity electrolysis // *Nanoscale.* 2018. V. 10. № 1. P. 428–435.
<https://doi.org/10.1039/C7NR07126D>
29. Yi Y., Buttner U., Carreno A.A., Conchouso D., Foulds I.G. A pulsed mode electrolytic drug delivery device // *J. Micromech. Microeng.* 2015. V. 25. № 10. P. 105011.
<https://doi.org/10.1088/0960-1317/25/10/105011>
30. Svetovoy V.B., Sanders R.G., Lammerink T.S., Elwenspoek M.C. Combustion of hydrogen-oxygen mixture in electrochemically generated nanobubbles // *Phys. Rev. E.* 2011. V. 84. № 3. P. 035302.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.84.035302>
31. Stout J.M., Baumgarten T.E., Stagg G.G., Hawkins A.R. Nanofluidic peristaltic pumps made from silica thin films // *J. Micromech. Microeng.* 2019. V. 30. № 1. P. 015004.
<https://doi.org/10.1088/1361-6439/ab4cc9>
32. Forouzandeh F., Arevalo A., Alfadhel A., Borkholder D.A. A review of peristaltic micropumps // *Sens. Actuator A Phys.* 2021. V. 326. P. 112602.
<https://doi.org/10.1016/j.sna.2021.112602>
33. Tanaka Y. A peristaltic pump integrated on a 100% glass microchip using computer controlled piezoelectric actuators // *Micromachines.* 2014. V. 5. № 2. P. 289–299.
<https://doi.org/10.3390/mi5020289>
34. Jeong O.C., Konishi S. Fabrication of a peristaltic micro pump with novel cascaded actuators // *J. Micromech. Microeng.* 2008. V. 18. № 2. P. 025022.
<https://doi.org/10.1088/0960-1317/18/2/025022>
35. Uvarov I.V., Melenev A.E., Lokhanin M.V., Naumov V.V., Svetovoy V.B. A fast electrochemical actuator in the non-explosive regime. // *J. Micromech. Microeng.* 2019. V. 29. № 11. P. 114001.
<https://doi.org/10.1088/1361-6439/ab3bde>
36. Uvarov I.V., Melenev A.E., Svetovoy V.B. Fast Electrochemical Actuator with Ti Electrodes in the Current Stabilization Regime // *Micromachines.* 2022. V. 13. № 2. P. 283.
<https://doi.org/10.3390/mi13020283>
37. Dumont-Fillon D., Tahriou H., Conan C., Chappel E. Insulin micropump with embedded pressure sensors for failure detection and delivery of accurate monitoring // *Micromachines.* 2014. V. 5. № 4. P. 1161–1172.
<https://doi.org/10.3390/mi5041161>
38. Spieth S., Schumacher A., Holtzman T., Rich P.D., Theobald D.E., Dalley J.W., Zengerle R. An intra-cerebral drug delivery system for freely moving animals // *Biomed. microdevices.* 2012. V. 14. № 5. P. 799–809.
<https://doi.org/10.1007/s10544-012-9659-2>
39. Mousoulis C., Ochoa M., Papageorgiou D., Ziaie B. A skin-contact-actuated micropump for transdermal drug delivery // *IEEE. Trans. Biomed. Eng.* 2011. V. 58. № 5. P. 1492–1498.
<https://doi.org/10.1109/TBME.2011.2113347>
40. Zhang Z., Zhao P., Xiao G., Watts B.R., Xu C. Sealing SU-8 microfluidic channels using PDMS // *Biomicrofluidics.* 2011. V. 5. № 4. P. 046503.
<https://doi.org/10.1063/1.3659016>
41. Uvarov I.V., Shlepakov P.S., Melenev A.E., Ma K., Svetovoy V.B., Krijnen G.J. A Peristaltic Micropump Based on the Fast Electrochemical Actuator: Design, Fabrication, and Preliminary Testing // *Actuators.* 2021. V. 10. № 3. P. 62.
<https://doi.org/10.3390/act10030062>
42. Golishnikov A.A., Kostyukov D.A., Putrya M.G. Research and development of deep anisotropic plasma silicon etching process to form MEMS structures // *Russian Microelectronics.* 2012. V. 41. № 7. P. 365–369.
<https://doi.org/10.1134/S1063739712070062>

ПЛАЗМА ВОДОРОДА В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОН-ЦИКЛОТРОННОГО РЕЗОНАНСА В ТЕХНОЛОГИИ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

© 2023 г. Е. А. Полушкин^{1, 2, *}, С. В. Нефедьев¹,
А. В. Ковальчук², О. А. Солтанович², С. Ю. Шаповал²

¹АО “Научно-исследовательский институт молекулярной электроники”,
ул. Академика Валиева, 6/1, Москва, Зеленоград, 124460 Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем
технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук,
ул. Академика Осипяна, 6, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

*E-mail: epolushkin@niime.ru

Поступила в редакцию 13.12.2022 г.

После доработки 02.02.2023 г.

Принята к публикации 02.02.2023 г.

В работе представлены результаты применения водородной ЭЦР плазмы в технологии микроэлектроники. Продемонстрировано ее влияние на радиационную стойкость ИС и на качество омического контакта при формировании UBM металлизации. Проведен анализ устройств, полученных с применением ЭЦР плазмы и без нее.

Ключевые слова: ЭЦР, радиационная стойкость, водород, водородная обработка материалов

DOI: 10.31857/S0544126923700321, **EDN:** UECTWT

1. ВВЕДЕНИЕ

Использование водородной обработки для модификации свойств и характеристик различных полупроводниковых устройств и элементов их конструкции может осуществляться на различных этапах изготовления широкого спектра полупроводниковых изделий. Как показано в ряде работ, водород способен влиять на свойства пассивирующих и изолирующих диэлектрических покрытий, на интерфейс между технологическими слоями, на металлические структуры и на свойства самих полупроводниковых материалов [1]. Использование водородной обработки в кремниевой технологии позволяет значительно увеличить радиационную стойкость как МДП приборов, так и биполярных приборов [2].

Применение водородной обработки материалов позволяет получать новые технологические приемы модификации их свойств. Водородное воздействие на материалы включает физическую, химическую, физико-химическую и механическую компоненты [3], каждая из которых может приводить к определенным эффектам. Например, физическая компонента водородного воздействия проявляется в изменении электронного строения материала, в возможных изменениях фононного спектра кристаллической решетки и водородной подсистемы, в увеличении равновесной концентрации вакансий и, соответственно,

диффузионной подвижности атомов замещения и внедрения, во взаимодействии водорода с кристаллическими дефектами и изменении их стабильности и подвижности, тем самым способствует процессам “очистки” активных областей кремниевых приборов от различных радиационных дефектов и сторонних примесей. Химическая компонента водородного воздействия (особенно при использовании атомарного и ионизированного водорода) является очень сильным восстановителем и позволяет модифицировать поверхностные и, как показывают эксперименты, скрытые слои.

Для эффективного внедрения водорода была использована плазма электрон – циклотронного резонанса (ЭЦР) [4]. Для нее характерны низкие рабочие давления от 10^{-3} – 10^{-5} торр, высокая степень ионизации плазмообразующего газа, возможность подачи смещающего напряжения на подложкодержатель – все это делает ЭЦР плазму хорошим инструментом для внедрения атомарного водорода в различные структуры.

2. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ H_2 ЭЦР ПЛАЗМЫ НА РАДИАЦИОННУЮ СТОЙКОСТЬ ПОЛЕВЫХ И БИПОЛЯРНЫХ ТРАНЗИСТОРОВ

В данном разделе будет продемонстрировано качественное влияние водородной обработки на

свойства кремния и оксида кремния — основных конструкционных материалов микроэлектроники.

На качество работы полевых и биполярных кремниевых транзисторов, и интегральных схем, изготовленных по соответствующим технологиям, большое влияние оказывают дефекты, возникающие при радиационном воздействии, которые могут накапливаться на протяжении длительного времени при эксплуатации прибора [5]. На работу МОП-структур в большей степени влияет заряд, вносимый в подзатворный диэлектрик, и деградация границы раздела диэлектрика с кремнием, а на работу биполярных транзисторов большое влияние оказывают радиационные дефекты в области $p-n$ переходов.

Для исследования влияния водородной обработки на радиационную стойкость $p-n$ перехода было использовано серийно выпускаемое изделие. Часть партии была подвергнута водородной обработке в ЭЦР плазме и формированию геттерного слоя. Изготовленные изделия подвергались радиационному воздействию по изменению их функциональных параметров определялось влияние водородных обработок на радиационную стойкость. На рис. 1 показана зависимость коэффициента β (усиления транзистора по току), определяемого как отношение тока коллектора к току базы и являющегося одним из важнейших параметров биполярного транзистора.

Как видно из рис. 1, обработка в ЭЦР плазме водорода повышает радиационную стойкость биполярных транзисторов, а при комбинированном применении геттерирования и водородной обработки эффект становится еще более выраженным. Повышение радиационной стойкости биполярных транзисторов обуславливается увеличением скорости релаксации радиационных дефектов, катализатором чего является внедренный водород.

Для исследования влияния водородной обработки на радиационную стойкость полевых транзисторов исследовались вольт-фарадные характеристики МДП-структур. Опробованы различные режимы обработки в ЭЦР плазме. Исследовано влияние на свойства МДП структур различных режимов плазменной обработки и радиационного воздействия.

Известно, что при радиационном воздействии в диэлектриках образуются заряды, влияющие на работу полевых транзисторов, особенно если этот диэлектрический слой является подзатворным. Для оценки влияния воздействия водородной ЭЦР плазмы и гамма-излучения на диэлектрик были изготовлены МОП-структуры. Исходные пластины представляли собой пластины кремния КДБ-10 с эпитаксиальным слоем n -типа проводимости (концентрация электронов $n \sim 2 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, толщина слоя $\sim 10 \text{ мкм}$) с нанесенными слоями оксида кремния толщиной $500 \text{ \AA}$.

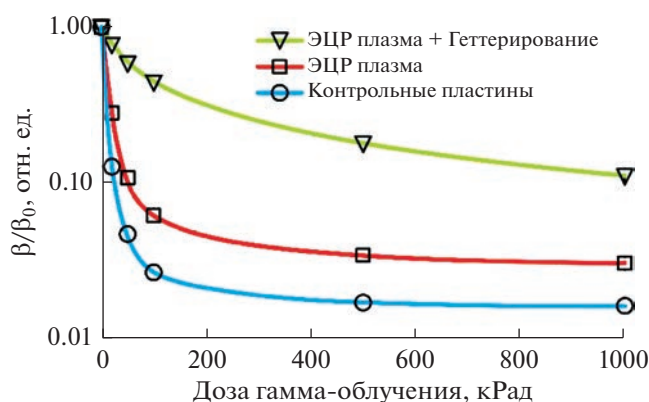


Рис. 1. Дозовые зависимости нормированного коэффициента усиления тока транзистора. Все зависимости нормированы на значение β_0 до облучения. Для контрольных пластин (кривая, помеченная символом $\circ$), для гидрогенизированных пластин (кривая, помеченная символом $\square$) и для гидрогенизированных пластин с опцией геттерирования (кривая, помеченная символом $\blacktriangledown$). Зависимости представлены для $p-n-p$ транзисторов.

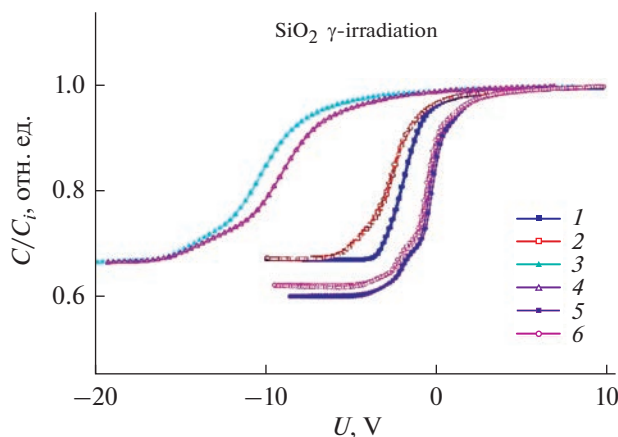


Рис. 2. Нормализованные вольт-фарадные характеристики МОП-структур исходных (1, 2), обработанных в водородной плазме без смещения (3, 4) и со смещением -120 В (6, 5). До облучения (1, 3, 5) и после (2, 4, 6).

Свойства диэлектрика и его границы раздела с поверхностью кремния исследовались методом вольт-фарадных характеристик (ВФХ) с помощью емкостного моста EG&G PAR-410 с тестовой частотой 1 МГц . По значению напряжения плоских зон U_{FB} можно охарактеризовать заряд в диэлектрике, а по наклону ВФХ — качество границы раздела с кремнием. На рис. 2 представлены вольт-фарадные характеристики МДП структур до и после радиационного воздействия. Величина смещения ВФХ относительно исходного значения при радиационном воздействии будет определять, насколько сильно изменятся характеристики полевого прибора.

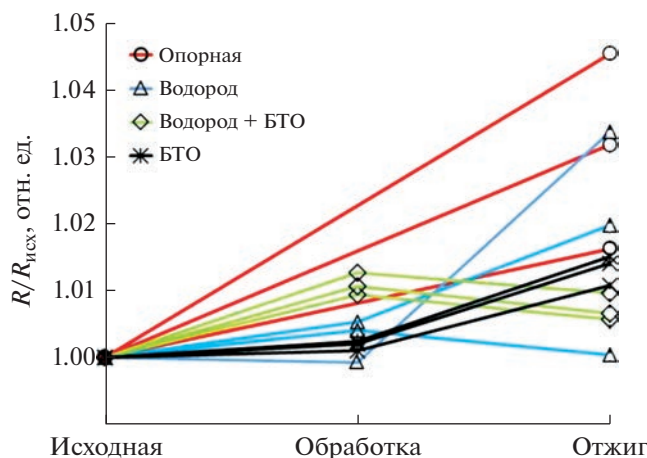


Рис. 3. Относительные изменения сопротивления однотипных контактных пар на образцах, подвергавшихся различным обработкам. Красные кривые — опорные образцы, не проходившие обработку, синие кривые — образцы, обработанные в ЭЦР водородной плазме, черные кривые — образцы, прошедшие через БТО (быстрый термический отжиг), зеленые кривые — образцы, обработанные в плазме, а затем прошедшие БТО.

Как видно, различные режимы обработки в водородной ЭЦР плазме по-разному влияют на ВФХ — увеличивая и уменьшая значение U_{FB} , они также по-разному могут влиять на угол наклона характеристик, что свидетельствует об изменении плотности поверхностных состояний на границе диэлектрик/полупроводник. Однако очевидно, что расхождение кривых 6 и 5 на рис. 2 минимально, что свидетельствует о невосприимчивости структур, обработанных в ЭЦР водородной плазме при высоких значениях напряжений, к радиационному воздействию.

3. ПРИМЕНЕНИЕ H_2 ЭЦР ПЛАЗМЫ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ КАЧЕСТВА ГРАНИЦЫ UBM- КОНТАКТНАЯ ПЛОЩАДКА

UBM (under bump metallization) — контакт на ИС, предназначенный для дальнейшего монтажа оловянных припойных контактов (бампов) с целью организации флип-чип монтажа [5]. По сути UBM это химически или гальванически осажденный на контактную площадку металлический слой толщиной несколько микрометров, обеспечивающий хорошую смачиваемость оловом при монтаже припойных контактов. UBM формируется на контактных площадках на пластине перед процессом ее скрайбирования. Зачастую загрязнения, окислы, остающиеся на поверхности алюминия, могут приводить к дальнейшей деградации омических контактов. Особенно такая деградация заметна в силовых цепях ИС, где высокая плотность тока провоцирует выделение тепла на участ-

ках цепи с повышенным электрическим сопротивлением. Разогрев активирует процессы, ухудшающие качество контакта, в результате это приводит к выводу из строя прибора.

В данной работе было экспериментально продемонстрировано влияние водородной обработки на деградацию качества интерфейса UBM — контактная площадка. Пластины со сформированными UBM контактами подвергались следующим обработкам: выдерживании во водородной ЭЦР плазме, быстрому термическому отжигу (БТО) и комбинации водородной плазмы с БТО. Длительный температурный нагрев пластины эмитировал возможные условия работы схемы. На пластине контролировались однотипные контактные пары, в цепи которых отсутствуют $p-n$ переходы, путем измерения их сопротивления четырехзондовым методом. Контрольное измерение проводилось после каждого вышеописанного воздействия. Также были промерены опорные образцы, не подвергавшиеся никаким обработкам. На рис. 3 продемонстрировано, как изменялось сопротивление однотипной контактной пары на образцах, подвергавшихся различным обработкам. Для наглядности продемонстрировано нормализованное значение сопротивления.

Как видно на рисунке, образцы, которые подвергались обработке в водородной плазме и БТО, показали самое минимальное изменение сопротивления после процедуры длительного отжига, также стоит отметить минимизацию разброса финальных значений относительно других экспериментальных групп.

Таким образом, диффузия атомизированого водорода в область контактов между металлическими слоями способствовала восстановлению окислов металлов, благодаря чему существенно увеличилось качество омического контакта и его стабильность при длительных термических нагрузках. Непременная такая обработка способствует улучшению качества продукции. Стоит отметить тот факт, что все вышеописанные операции проводились после формирования UBM толщиной 4 мкм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение водородной обработки в технологии микроэлектроники позволяет изменять и получать новые свойства материалов, увеличивать радиационную стойкость приборов, повышать коэффициент выхода годных приборов, а, следовательно, уменьшать себестоимость продукции и улучшать ее потребительские качества.

Стоит отметить, что применение водородной обработки в технологическом процессе не требует каких-либо модификаций топологии и конструктива обрабатываемых изделий.

Применяемое плазмохимическое оборудование для водородной обработки идеально согласуется с гигиеной микроэлектронного производства и не требует каких-либо особых условий для размещения на технологической линии.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках темы государственного задания ИПТМ РАН № 075-01304-23-00.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Herring C.* Energy levels of isolated interstitial hydrogen in silicon / C. Herring, N.M. Johnson, C.G. Van De Walle // *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*. 2001. V. 64. № 12. P. 1252091–12520927. EDN XOOMMJ <https://doi.org/10.1103/physrevb.64.125209>
2. Influence of diffusion hydrogen on the radiation hardness of silicon devices / E.A. Polushkin, A.V. Kovalchuk, O.A. Soltanovich [et al.] // *Proceedings of SPIE V. 12157, International Conference on Micro- and Nano-Electronics 2021, 1215711 (2022)*. EDN MBGAEW <https://doi.org/10.1117/12.2624184>
3. *Гольцов В.А.* Фундаментальные основы водородной обработки материалов / В.А. Гольцов // Письма в международный научный журнал “Альтернативная энергетика и экология”. 2014. № 2(2). С. 31–33. EDN RYPZWV.
4. *Popov O.A.* 2.45 GHz microwave plasmas at magnetic fields below ECR / O.A. Popov, S.Y. Shapoval, M.D. Yoder // *Plasma Sources Science and Technology*. 1992. V. 1. № 1. P. 7–12. EDN VECNSX <https://doi.org/10.1088/0963-0252/1/1/002>
5. *Темирбулатов М.С.* Космическая программа и радиационная стойкость современных интегральных микросхем / М.С. Темирбулатов, В.И. Эннс // *Электронная техника. Серия 3: Микроэлектроника*. 2015. № 2(158). С. 76–88..
6. *Змеев С.В.* Коммутация кристаллов припойными шариками в микросистемах 2,5D- и 3D-сборок / С.В. Змеев // *Наноиндустрия*. 2020. № S96-2. С. 434–437. EDN UKVTNK <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2020.13.3s.434.437>

МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ НАНОАНТЕНН, РАСПОЛОЖЕННЫХ В КАНАЛЕ TSV, В КАЧЕСТВЕ СИСТЕМЫ ПРИЕМА-ПЕРЕДАЧИ ДАННЫХ

© 2023 г. Д. А. Серов^{1, 2, *}, И. А. Хорин^{1, **}

¹Физико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН, Нахимовский просп., 36, корп. 1, Москва, 117218 Россия

²МИРЭА – Российский технологический университет, просп. Вернадского, 78, стр. 4, Москва, 119454 Россия

*E-mail: d.serov589@gmail.com

**E-mail: khorin@ftian.ru

Поступила в редакцию 17.01.2023 г.

После доработки 11.02.2023 г.

Принята к публикации 15.02.2023 г.

Представлены результаты теоретического исследования поведения системы устройств нанофотоники, состоящей из приемной и передающей плазмонных металлических антенн. На основе метода конечных элементов рассчитаны основные параметры антенн, располагающихся в канале TSV и принимающих сигнал в терагерцовом диапазоне частот. Определены предельная дальность передачи сигнала, а также коэффициент его усиления. Сделаны выводы о пригодности представленной конфигурации в качестве системы беспроводного приема-передачи данных в трехмерных интегральных схемах.

Ключевые слова: нанофотоника, оптика, наноантенна, TSV, моделирование

DOI: 10.31857/S0544126923700333, **EDN:** UEFFUV

1. ВВЕДЕНИЕ

В связи с постоянно растущим количеством транзисторов, располагающихся на единице площади, и появлением дополнительных задач, требующих все больше вычислительных мощностей, специалисты прогнозируют интеграцию десятков и даже сотен вычислительных ядер в процессоры в течение следующего десятилетия. Системы с таким большим количеством ядер представляют значительные проблемы при проектировании сетевой архитектуры, поскольку их производительность все больше ограничивается обменом информацией между вычислительными блоками, а не самими вычислениями [1]. Требования по коммуникации многоядерных процессоров не могут быть удовлетворены стандартными электронными межсоединениями, поскольку обладают недостатками в виде высокого рассеивания мощности и ограниченной полосы пропускания. Поэтому ведутся активные работы по разработке систем коммуникации на новых принципах, в том числе с помощью фотонных наноустройств, исполняющих функцию оптических межсоединений, способных обеспечить более высокую пропускную способность и более низкое энергопотребление [2–4]. Базовым элементом таких систем является плазмонная антенна.

Падающий свет или ИК-волна индуцируют локализованный поверхностный плазмон в наноантенне на определенной длине волны, а колеблющиеся заряды, сконцентрированные на выводах антенны, приводят к усилению поля. Благодаря

малому отклику наноантенны в оптическом диапазоне частот, ранее они изучались в целях улучшения характеристик оптических детекторов и устройств сбора ИК-энергии [5, 6]. Теперь, в связи с причинами, перечисленными выше, наноантенны рассматривают в качестве устройств приема и передачи данных в терагерцовом диапазоне частот.

Стоит отметить, что на данном этапе рассматривается создание системы связи на чипе, но только лишь на поверхности кристалла. Пока что не были рассмотрены возможности реализации беспроводной системы связи в трехмерной интегральной схеме между различными слоями. В связи с этим выдвигается предложение об интеграции оптических антенн с соединениями типа Through Silicon Via (TSV). TSV соединения обычно заполняются медью для осуществления процесса передачи сигнала между слоями 3D ИС. Однако у данного метода имеются недостатки. В процессе эксплуатации медь окисляется [7] и нагревается, что приводит к существенному ухудшению передаточных характеристик. Предлагается заменить медные столбики на оптические наноантенны, таким образом устранятся ключевые недостатки данной технологии.

Основной проблемой наноантенн является дальность передачи данных. Ширина сквозных каналов TSV соединений варьируется в диапазоне от 0.5 до 5 мкм, а их высота – от 1 до 50 мкм [7]. Следовательно, от оптических антенн следует добиться дальности передачи сигнала не менее не-

скольких микрометров для их потенциального применения в качестве устройств приема-передачи данных в дальнем поле.

2. ОПИСАНИЕ АНТЕНН В ДАЛЬНОМ ПОЛЕ

Характеристика антенны дальнего действия может быть получена путем рассмотрения потока мощности в условиях ограничения потребления энергии. Однако расстояние от антенны до ее дальнего поля зависит от геометрических размеров антенны, и обычно считается, что область дальнего поля начинается после расстояния

$$R = r = \frac{2D^2}{\lambda}, \quad (1)$$

где D — размер наибольшего включения антенны. Это связано с различными расстояниями распространения вкладов поля от разных частей антенны до точки наблюдения. В дальнем поле каждая антенна считается точечным источником, и критерий дальнего поля в уравнении (1) получен исходя из предположения, что фазовые ошибки из-за из-

менения расстояний распространения сигнала меньше $\pi/8$. Представим, что антенна находится в центре сферы. Также предположим, что антенна передает сигнал. Она имеет следующие параметры:

- P_t — мощность, принятая антенной, Вт;
- P_{rad} — мощность, излучаемая антенной, Вт;
- η — эффективность излучения.

Представленные параметры связаны уравнением (2):

$$\eta = \frac{P_{\text{rad}}}{P_t}. \quad (2)$$

Антенны также обладают параметром $S_t(\theta, \varphi)$ — плотность мощности, который не зависит от расстояния от начала дальнего поля до антенны r . Полная мощность излучения может быть получена путем вычисления интеграла плотности мощности в пределах поверхности, содержащей антенну. Такая область может принимать любую форму. Для простоты данную область представляют в виде сферы.

$$P_{\text{rad}} = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi S_t(\theta, \varphi) r^2 \sin\theta d\theta d\varphi \quad (3)$$

Средняя плотность мощности принимает значение:

$$P_{\text{avg}} = \frac{P_{\text{rad}}}{4\pi r^2}. \quad (4)$$

Представим следующий параметр D_t — направленность, то есть способность антенны концентрировать излучаемую мощность в определенном направлении. Она связана с плотностью мощности следующим образом:

$$D_t(\theta, \varphi) = \frac{S_t(\theta, \varphi)}{P_{\text{avg}}} = \frac{S_t(\theta, \varphi)}{P_{\text{rad}}/4\pi r^2}. \quad (5)$$

Направленность антенны — это отношение достигнутой плотности мощности в определенном направлении к плотности мощности изотропной антенны.

G_t — коэффициент усиления антенны. Данный показатель связан с направленностью и излучаемой плотностью мощности уравнением (6):

$$G_t(\theta, \varphi) = \eta D_t(\theta, \varphi) = \frac{\eta S_t(\theta, \varphi)}{P_{\text{rad}}/4\pi r^2}. \quad (6)$$

Из которого следует, что

$$G_t(\theta, \varphi) = \frac{S_t(\theta, \varphi)}{P_t/4\pi r^2}. \quad (7)$$

В случае, если моделируется антенна без потерь, направленность и коэффициент усиления будут равны.

Рассмотрим приемную антенну, подверженную воздействию плотности мощности, излучаемой некоторой передающей антенной. Способность антенны к получению энергии вычисляется с помощью $A_{e,r}$ — эффективной площади (м^2), где предполагается расположение антенны в начале системы координат.

Эффективная площадь антенны связана с коэффициентом усиления формулой (8):

$$A_{e,r}(\theta, \varphi) = \frac{\lambda^2}{4\pi} G_r(\theta, \varphi), \quad (8)$$

где λ — длина волны. Заметим, что формула (7) зависит от длины волны и, следовательно, от частоты. Исходя из этого, определение характеристик антенны может быть выполнено либо как для передающего, либо как для принимающего устройства, при этом поведение для другого случая сразу известно.

Стоит отметить, что через эффективную площадь антенны возможно рассчитать мощность самой антенны по формуле (9):

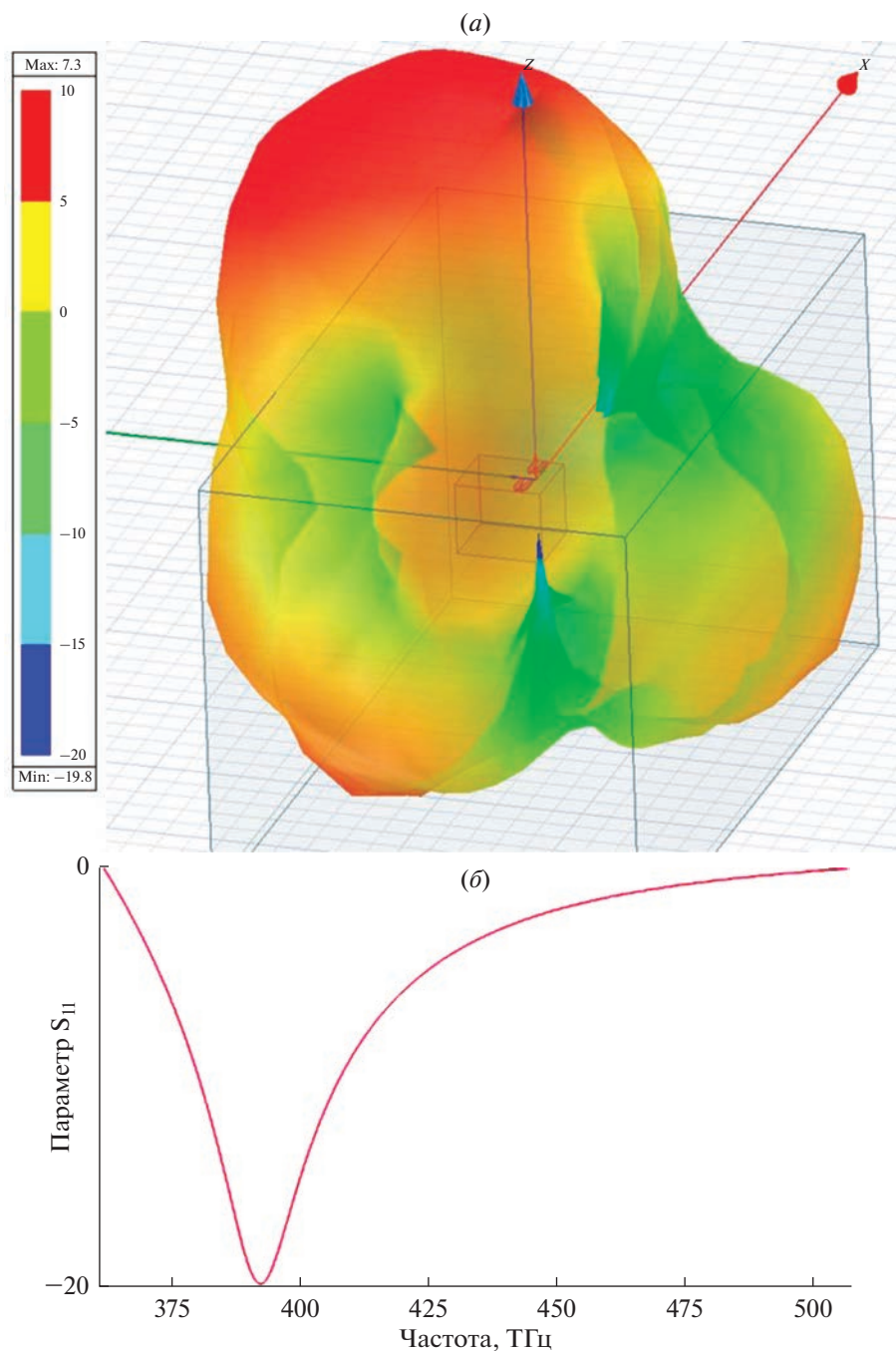


Рис. 2. *a* — диаграмма направленности наноантенны с коэффициентом усиления сигнала; *б* — зависимость параметра S_{11} от частоты падающего излучения.

Из формулы (10) следует, что

$$P_r = \frac{G_t P_t \lambda^2 G_r}{4\pi r^2 4\pi} \quad (11)$$

$$P_r = \left(\frac{\lambda}{4\pi r} \right)^2 G_t G_r D_t, \quad (12)$$

где G_t — коэффициент усиления передающей антенны в направлении принимающей и G_r — коэф-

фициент усиления приемной антенны в направлении передающей [8].

Угловую зависимость излучающих и приемных свойств антенны в дальнем поле часто называют диаграммой направленности антенны. Таким образом, шаблон представляет собой нормализованный график направленности, усиления или эффективной диафрагмы в зависимости от угла и часто приводится в масштабе дБ. Обычно излу-

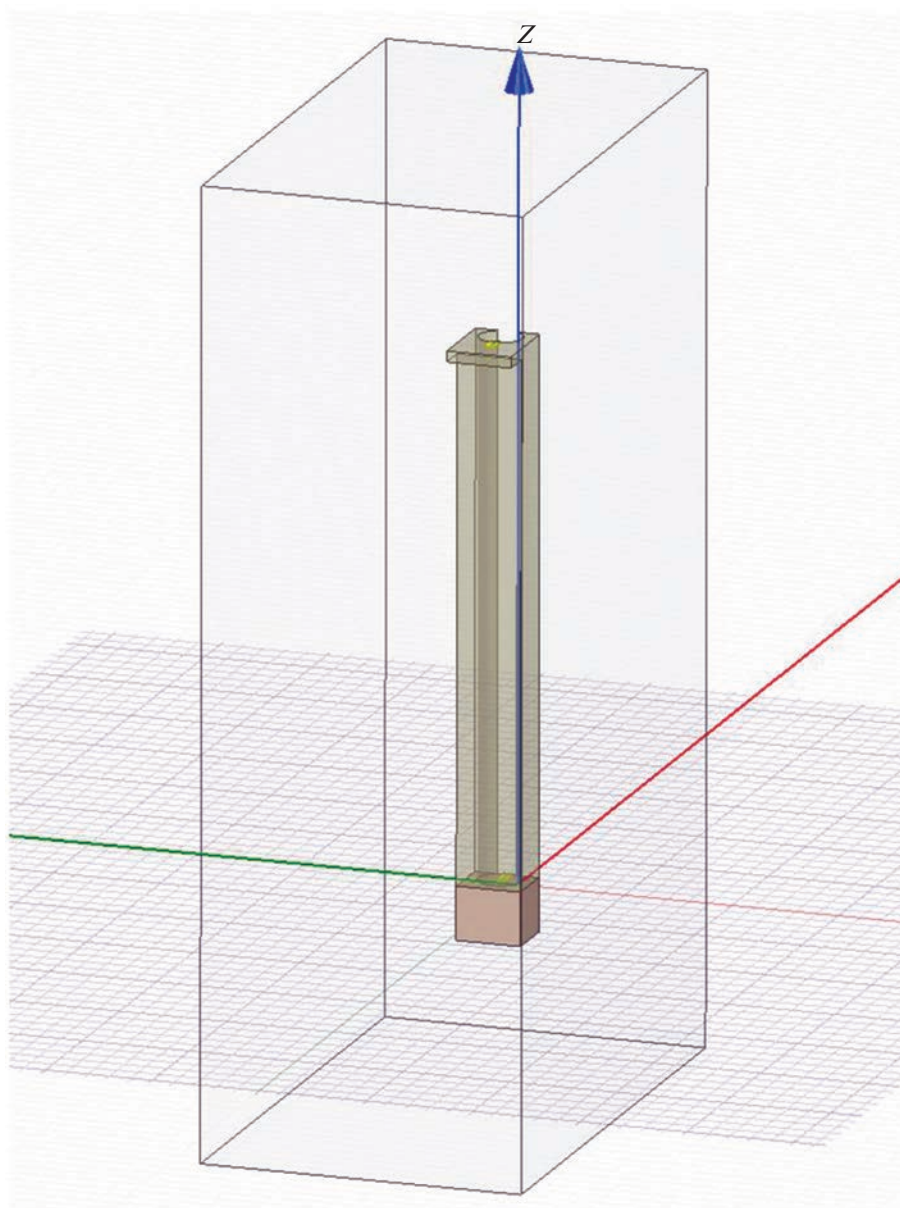


Рис. 3. Система связи плазмонных антенн в канале связи TSV.

емая нормированная плотность мощности или излучаемое поле отображаются в дБ.

3. МОДЕЛИРОВАНИЕ

С помощью метода конечных элементов было проведено моделирование наноантенны для выявления наиболее оптимальных геометрических параметров, подходящих для передачи сигнала в дальнем поле. Полученная модель представлена на рис. 1. Высота антенны составляет 20 нм. Моделирование проводилось при следующих условиях:

- материал наноантенны — золото;
- материал подложки — кремний;

- среда распространения излучения — воздух;
- частотный диапазон падающего излучения — от 1 до 600 ТГц (шаг — 0.05 ТГц).

Представленная модификация оптической наноантенны имеет хорошие передаточные характеристики, резонансную частоту 392.3 ТГц, что соответствует инфракрасному спектру, сформированное направление распространения излучения, коэффициент усиления сигнала, принимающий значение 7.3 (рис. 2а), а также низкий коэффициент пропускания S_{11} , равный -19.95 дБ (рис. 2б). Судя по диаграмме направленности, представленной на рис. 2, дальность передачи сигнала составляет ~ 5 мкм. Поскольку высота каналов TSV ва-

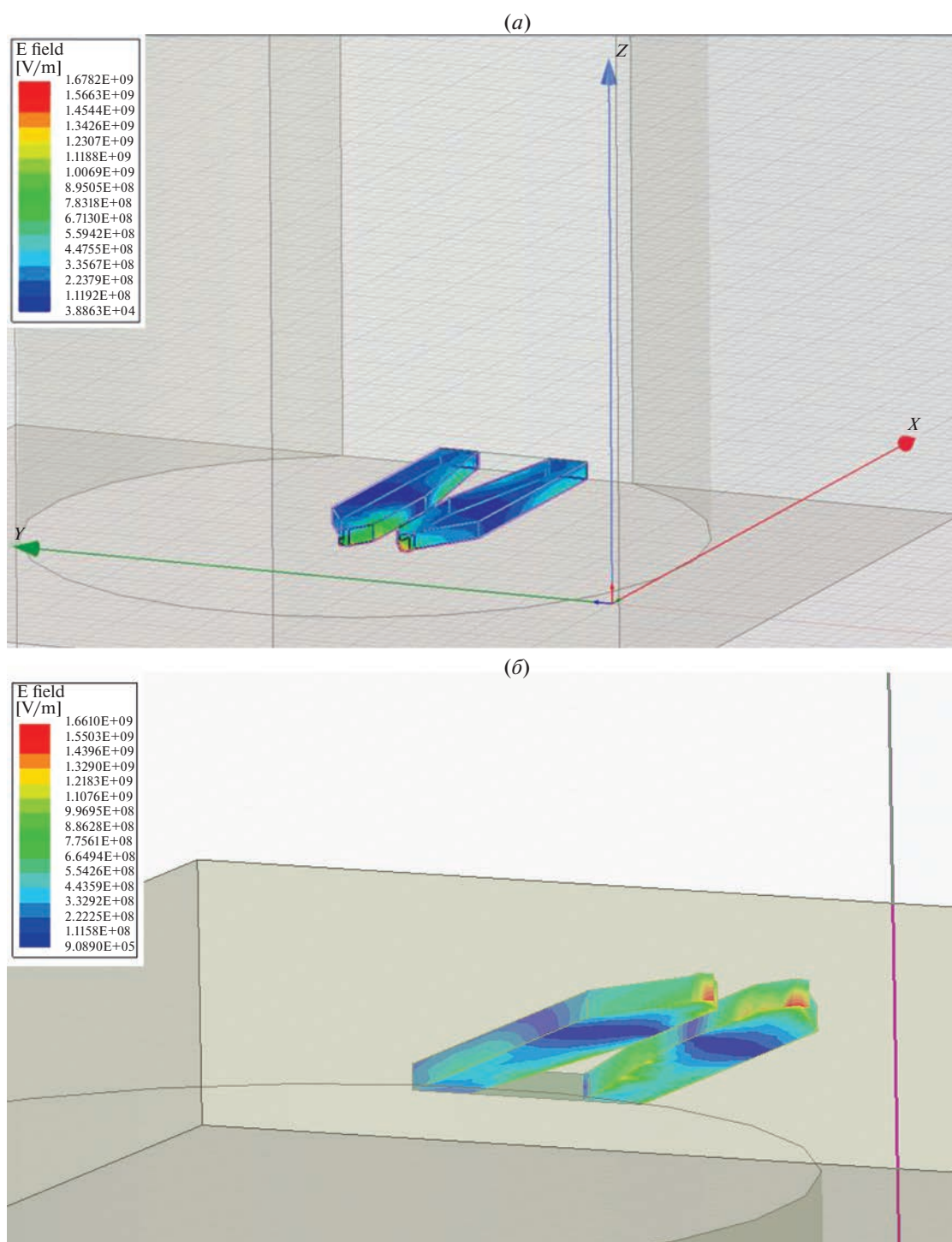


Рис. 4. Напряженность электрического поля антенны: *a* – передающая антенна; *б* – приемная антенна.

рируется в пределах от 1 до 50 мкм, то представленная модификация наноантенны может быть применена в определенных случаях, где высота сквозного канала не превышает 5 мкм.

Затем проводилось моделирование системы, состоящей из излучающей и приемной плазмонных

антенн, находящихся в канале связи TSV. Геометрические параметры антенн остались неизменными. Высота канала составляет 5 мкм, диаметр – 0.5 мкм. Полученная модель представлена на рис. 3.

Передающая антенна располагается внизу, в то время как приемная – сверху канала. Данный

шаг необходим для того, чтобы понять, что сигнал успешно дошел до приемной антенны, а также проверить эффективность передачи сигнала. Для этого была рассчитана напряженность электрического поля внутри каждой антенны. Полученные результаты моделирования представлены на рис. 4.

Как видно из рис. 4, напряженность электрического поля внутри излучающей антенны принимает значение 1.68×10^9 В/м, в то время как для приемной наноантенны (рис. 4б) она равна 1.66×10^9 В/м. На основе полученных результатов возможно посчитать коэффициент полезного действия (КПД) передающей антенны. Поскольку КПД антенны — отношение излучаемой мощности, создаваемой антенной, к мощности подводимого к антенне сигнала, то его возможно рассчитать через соотношение напряженностей полей антенн (формула (9)). Таким образом, эффективность передачи сигнала внутри канала TSV на расстоянии 5 мкм составляет 97.63%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках проводимого исследования производилось моделирование системы наноантенн, находящихся в канале TSV, в качестве устройств приема-передачи сигнала. Золотые наноантенны располагались на кремниевой подложке, среда распространения излучения — воздух. Частота падающего излучения варьировалась в диапазоне от 1 до 600 ТГц. Было установлено, что представленное исполнение оптической антенны способно передавать сигнал на расстояние до 5 мкм с КПД, равным 97.63 процентов, что делает его пригодным для совместного использования с технологией TSV в трехмерных интегральных схемах для пе-

редачи сигнала между их слоями. Резонансная частота наноантенны принимает значение 392.3 ТГц, что соответствует инфракрасному диапазону, коэффициент усиления антенны принимает значение 7.3, коэффициент пропускания S_{11} равен -19.95 дБ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *O'Connor I.* Optical solutions for system-level interconnect, in: Proceedings of the 2004 International Workshop on System Level Interconnect Prediction, ACM.
2. *Shacham A., Bergman K., Carloni L.P.* Photonic networks-on-chip for future generations of chip multiprocessors // IEEE Trans. Comput. 2008. V. 57(9). P. 1246–1260.
3. *Guo P., Hou W., Guo L., Yang Q., Ge Y., Liang H.* Low insertion loss and non-blocking microring-based optical router for 3d optical network-on-chip // IEEE, Photon. J. 2018. V. 10(2). P. 1–10.
4. *Grani P., Bartolini S.* Scalable path-setup scheme for all-optical dynamic circuit switched nocs in cache coherent cmps // ACM J. Emerg. Technol. Comput. Syst. 2018. V. 14(1). P. 12.
5. *Sarabandi K., Choi S.* Design optimization of bowtie nanoantenna for high-efficiency thermophotovoltaics // Journal of Applied Physics. 2013. V. 114. № 21. P. 214303.
6. *Gadalla M.N., Abdel-Rahman M., Shamim A.* Design, optimization and fabrication of a 28.3 THz nano-rectenna for infrared detection and rectification // Scientific reports. 2014. V. 4. P. 4270.
7. *Jiawei Marvin Chan, Kheng Chooi Lee, Chuan Seng Tan.* Effects of Copper Migration on the Reliability of Through-Silicon Via (TSV) // IEEE Transactions on Device and Materials Reliability. V. 18. Is. 4. December 2018.
8. *Volakis J.L.* Antenna Engineering Handbook, McGraw-Hill Education, 2006.