

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

З УТВЕРЖДАЮ
Председатель СПбНЦ РАН
академик

Ж. И. Алфёров
25.01.17

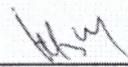


О Т Ч Е Т

по теме «Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий (код программы 1.1 П)»
(№ 0240-2016-0001)

Этап 2016 года

Научный руководитель
д.ф.-м.н., чл.-корр. РАН



(Жуков А.Е.)

Санкт-Петербург

2016

СОДЕРЖАНИЕ

1	Разработка технологии молекулярно-пучковой эпитаксии квантово-каскадных лазеров терагерцового диапазона (1.1.4.1.)	3
2	Оптоэлектронные структуры на основе таммовских плазмонов (1.1.4.6.)	37
3	Комплексное исследование физических основ технологии эпитаксиального роста прецизионных многослойных полупроводниковых наноструктур: синтез, измерение характеристик, компьютерное моделирование роста и свойств (1.1.8.7.)	54
4	Исследование пьезосвойств структур с нитевидными нанокристаллами (1.1.8.8.)	86
5	Разработка фундаментальных основ масс-спектрометрического определения первичной структуры нанообъектов пептидной природы в концентрированных водных солевых растворах (3.1.13.)	111
6	Создание новых молекулярных конструкций на основе проникающих пептидов для высокоэффективной внутриклеточной доставки миРНК (3.2.1.)	124
7	Разработка новых лекарственных нанопрепаратов для восстановления функции фоторецепторных клеток дегенеративно- пораженной сетчатки глаза на основе фотохромных переключателей (3.2.6.)	138

**Тема 1.1.4.1. «Разработка технологии молекулярно-пучковой
эпитаксии квантово-каскадных лазеров терагерцового
диапазона»**

Этап 2016 года

СПИСОК ОСНОВНЫХ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

по теме 1.1.4.1. «Разработка технологии молекулярно-пучковой эпитаксии
квантово-каскадных лазеров терагерцового диапазона»

Этап 2016 года

Организация-исполнитель: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Санкт-Петербургский научный центр Российской академии
наук (СПбНЦ РАН)

Руководитель темы:

г.н.с., д.ф.-м.н., член-
корр. РАН

А.Е. Жуков
(все разделы)

Исполнители темы:

в.н.с., д.ф.-м.н.

Г.Э. Цырлин
(все разделы)

в.н.с., к.ф.-м.н.

А.Д. Буравлев
(все разделы)

в.н.с., к.ф.-м.н.

Н.Ю. Гордеев
(все разделы)

в.н.с., к.ф.-м.н.

Ю.М. Шерняков
(все разделы)

н.с.

О.И. Симчук
(все разделы)

РЕФЕРАТ

Отчет 34 стр., 1 том, 10 рис., 2 табл., 22 ист., 1 прил.

ТЕРАГЕРЦОВОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ, КВАНТОВО-КАСКАДНЫЙ ЛАЗЕР, МОЛЕКУЛЯРНО-ПУЧКОВАЯ ЭПИТАКСИЯ

В соответствии с техническим заданием, в течение этапа 2016 года были проведены следующие исследования:

- разработка конструкции многослойных гетероструктур GaAs/AlGaAs для квантово-каскадных лазеров ТГц диапазона;
- эпитаксиальный синтез тестовых эпитаксиальных гетероструктур ТГц ККЛ;
- исследование структурных и оптических свойств синтезированных эпитаксиальных гетероструктур ТГц ККЛ, сопоставление экспериментальных данных с результатами моделирования;
- расчет переходов ТГц-диапазона между уровнями каскада;
- разработка конструкции и этапов изготовления полоскового лазера ТГц-ККЛ с двойным металлическим волноводом;
- подбор режимов реактивного ионного травления в индуцированно-связанной плазме в смеси газов BCl_3/Ar для получения вертикальных стенок гребневых мезаполосков ККЛ и минимального распыления маски Ti/Au;
- апробация технологии пост-ростового изготовления ТГц-ККЛ полосковой конструкции, включающей в себя In-Au термокомпрессионное соединение с легированной подложкой n⁺-GaAs, механическую шлифовку и селективное жидкостное травление подложки, сухое травление гребневых мезаполосков ККЛ через маску металлизации Ti/Au с шириной 50 и 100 мкм.

Основные результаты, полученные в ходе проведенных исследований, опубликованы в 2 работах, изданных в журналах перечня Web of Science.

Таким образом, в результате выполнения исследований в течение этапа 2016 года все задачи, поставленные на данном этапе, выполнены полностью.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

Русскоязычные сокращения

ДМ	- двойной металлический (волновод)
ИК	- инфракрасный
ККЛ	- квантово-каскадный лазер
МПЭ	- молекулярно-пучковая эпитаксия
МС	- монослой
ТГц	- терагерцы
ФЛ	- фотолюминесценция

Англоязычные термины

E – electrons	– электроны
FWHM – full width at half maximum	– полная ширина на половине высоты
HH – heavy holes	– тяжелые дырки
LH – light holes	– легкие дырки
QCL – quantum cascade laser	– квантово-каскадный лазер
RF – radio frequency	– высокочастотный
THz – terahertz	– терагерцы
XRD – X-ray diffraction	– рентгеновская дифракция

ВВЕДЕНИЕ

Источники терагерцового (ТГц) диапазона частот востребованы для различных применений как гражданского, так и специального назначений, включая спектроскопию, в том числе определение следовых количеств различных веществ, создание систем формирования изображений объектов, скрытых для обычных оптических систем, широкополосные системы связи и т.д. Одной из основных проблем является отсутствие компактных достаточно мощных хроматических источников излучения этого спектрального диапазона. Наиболее перспективным кандидатом для реализации ТГц-систем различного назначения в настоящее время считается квантово-каскадный лазер (ККЛ) [1, 2]. Первые ККЛ ТГц-диапазона были продемонстрированы в начале 2000-х гг. [3, 4]. К настоящему времени продемонстрированы подобные ТГц-ККЛ, работающие вплоть до 200 К [5], обладающие при температуре жидкого азота мощностью излучения несколько десятков мВт. Также были реализованы работающие при комнатной температуре лазерные источники терагерцового излучения [6], основанные на внутризонном усилении разностной частоты двух ККЛ среднего инфракрасного диапазона [7].

Несмотря на очевидную научную и практическую значимость ККЛ, в нашей стране эта технология начала развиваться лишь несколько лет назад, когда были продемонстрированы ККЛ, синтезированные методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ), излучающие на длине волны около 5-6 мкм [8-10], а также синтезированные методом эпитаксии из металл-органических соединений на длину волны около 10 мкм [11]. В то же время, о создании в России ТГц-ККЛ до сих пор не сообщалось.

Еще одной проблемой, стоящей на пути создания эффективных ТГц ККЛ, является формирование волноводного ограничения. В данной работе поставлена задача изготовления ТГц ККЛ с двойным металлическим (ДМ) волноводом, когда активная область, генерирующая ТГц излучение, заключена между металлическими слоями. В данном случае обеспечивается высокое

модовое ограничение, т.е. фактор перекрытия волноводной моды с активной областью лазера близок к единице. Кроме того, в ТГц диапазоне ДМ волновод обладает малыми потерями на зеркалах, что позволяет изготавливать ТГц ККЛ с малой длиной резонатора и, как следствие, оптимизировать отведение тепла от активной области лазера. Использование резонансно-фононной схемы работы ТГц ККЛ с ДМ волноводом позволило увеличить рабочие температуры до 199.5 К [5, 13].

Стоит отметить, что использование ДМ волновода в ТГц ККЛ дает больше возможностей для электромагнитного инжиниринга, что позволяет разрабатывать одномодовые ТГц ККЛ на основе распределенной обратной связи второго порядка [14]. Кроме того, ДМ волновод обеспечивает модовое ограничение для ТГц и ГГц частот, что позволяет на основе высокочастотной модуляции разрабатывать ТГц ККЛ с активной синхронизацией мод [15]. Выдающиеся результаты по созданию “широкополосного” ТГц ККЛ с непрерывным излучением в диапазоне 1.64 – 3.35 ТГц [16], а также ТГц частотной гребенки [17], также были получены на основе ТГц ККЛ с ДМ волноводом.

Однако использование ДМ волновода в ТГц ККЛ значительно усложняет постростовую обработку лазерных гетероструктур, по сравнению с традиционной технологией для ККЛ инфракрасного диапазона частот [18]. Для создания ДМ волновода необходимо “перенести” активную область многослойной гетероструктуры на токопроводящую подложку с напыленным металлическим слоем, который будет являться “нижним” металлом ДМ волновода [19]. При этом подложка GaAs, на которой была выращена гетероструктура, должна быть “удалена” для нанесения на активную область “верхнего” металла ДМ волновода.

В настоящей работе нами исследована возможность МПЭ синтеза многопериодных многослойных гетероструктур, предназначенных для создания ККЛ частотного диапазона около 3 ТГц. Нами осуществлена эпитаксия двух многослойных гетероструктур GaAs/AlGaAs, отличающихся

толщинами слоев GaAs, исследованы их структурные и оптические свойствами методами рентгеновской дифракции и спектроскопии фотолюминесценции, соответственно, проведен расчет межзонных оптических переходов в несмещенной структуре и внутризонных переходов при приложении прямого смещения. Также в данной работе нами была осуществлена разработка и апробация технологии постростовой обработки многослойных эпитаксиальных гетероструктур GaAs/AlGaAs для изготовления ТГц ККЛ с ДМ волноводом.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

1 Конструкция и эпитаксиальный синтез квантово-каскадных лазеров терагерцового спектрального диапазона

В качестве базовой конструкции квантово-каскадного лазера ТГц-диапазона в настоящей работе была выбрана многослойная гетероструктура с туннельно-прозрачными барьерами, в которой ТГц-излучение возникает в результате переходов электронов между уровнями с соответствующей энергией перехода. Достоинством таких ТГц-ККЛ, использующих принцип прямой генерации, является то, что они могут быть реализованы в системе материалов AlGaAs/GaAs на подложках GaAs, что, с одной стороны, позволяет избежать проблем, связанных с рассогласованием постоянных кристаллических решеток эпитаксиальных слоев и подложки, а с другой стороны, обеспечивает более высокую механическую прочность и меньшую цену подложек по сравнению с гетероструктурами для ККЛ в системе материалов InGaAs/InAlAs на подложках InP. За основу была взята конструкция многопериодной гетероструктуры, описанная в [5], которая продемонстрировала лазерную генерацию в температурном диапазоне 8-200К на частоте 2.75-3.22 ТГц.

Эпитаксиальные структуры, обозначенные нами ККЛ-1 и ККЛ-2, были синтезированы методом молекулярно-пучковой эпитаксии в установке МПЭ Riber 21 с использованием твердотельного источника мышьяка. Рост осуществлялся на полуизолирующих подложках GaAs(100) в мышьяк-стабилизированных условиях. Особое внимание уделялось точности установки скоростей роста и поддержанию их стабильности во время формирования активной области. Калибровка скоростей роста проводилась на отдельном образце непосредственно перед ростом лазерных структур. Скорости роста по GaAs и AlAs были установлены для структуры ККЛ-1 равными 0.85 и 0.15 монослоя в секунду (МС/с), соответственно, для ККЛ-2 равными 0.7 и 0.105 МС/с. Для уменьшения толщины переходных слоев использовались

специальные высокоскоростные заслонки. В нашем случае скорость срабатывания заслонок алюминиевого и галлиевого источников не превышала 0.15 сек.

На буферном слое GaAs был осажден стоп-слой $Al_{0.8}Ga_{0.2}As$ толщиной 200 нм. Активная область содержала 228 периодов, каждый из которых имел структуру, описанную в Таблице 1. Каждый каскад содержит двойную квантовую яму GaAs/AlGaAs, между уровнями которой происходит лазерный переход, и более широкую квантовую яму, служащую инжектором/экстрактором электронов. Снизу и сверху активная область была ограничена контактными слоями GaAs:Si ($5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$) толщиной 75 и 50 нм, соответственно. Средняя часть слоев инжектора/экстрактора также имела легирование n-типа с концентрацией около $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

При синтезе методом МПЭ гетероструктур, предназначенных для генерации излучения ТГц-диапазона, толщина которых может составлять около 10 мкм, может, тем не менее, происходить уменьшение скорости роста GaAs вследствие истощения источника галлия в процессе длительного осаждения. По этой же причине может иметь место невоспроизводимость толщин слоев от структур к структуре. Чтобы прояснить, насколько велико влияние точного поддержания скорости осаждения арсенида галлия, нами были синтезированы и исследованы две структуры, ККЛ-1 и ККЛ-2, сконструированные таким образом, что толщины всех GaAs слоев в ККЛ-1 на 15% меньше толщин соответствующих слоев в ККЛ-2 (Таблица 1).

Таблица 1 – Структурные параметры многослойных гетероструктур

Структура	Каскад ($Al_{0.15}Ga_{0.85}As/$ GaAs), А	Толщина каскада, А	
		номинальный	XRD
ККЛ-1	<u>43/75.6/24.6/69.3/41/136</u>	389.5	383
ККЛ-2	<u>43/89/24.6/81.5/41/160</u>	439.1	436

2 Исследование структурных свойств эпитаксиальных образцов квантово-каскадных лазеров

Структурные свойства эпитаксиальных образцов исследовались с помощью рентгеновской дифракции высокого разрешения. Использовался дифрактометр D8 DISCOVER Bruker AXS ($\lambda = 0.15406$ нм) с полушириной первичного пучка менее 12 угловых секунд в режиме Ω -2 Θ сканирование.

На рисунке 1 показана кривая качания вблизи симметричного рефлекса (004) GaAs, измеренная на структуре ККЛ-1. Ширина на половине высоты спутанных пиков, обусловленных периодическим повторением каскадов ККЛ, составляет 15-19 угловых секунд. Отметим, что полная ширина сверхструктурных пиков в модельном спектре с учетом изгиба структуры под действием упругих напряжений составляет 22.4 угловых секунды. Это означает, что в исследуемых структурах можно пренебречь как возможным влиянием неточности поддержания толщины каскада в пределах всей структуры, так и шероховатостью гетероинтерфейсов, подтверждая правильность выбора технологических параметров при синтезе активной области.

Расчетная кривая качания для модельной структуры, обеспечивающей наилучшее согласие с экспериментальными данными, также показана на рисунке 1. Толщина одного каскада, определенная с помощью моделирования рентгеновских кривых качания, составила 38.3 и 43.6 нм для структур ККЛ-1 и ККЛ-2, соответственно, вместо ожидаемых значений 38.95 и 43.91 (Таблица 1). Таким образом, расхождение ожидаемых и экспериментально измеренных значений периода составило 1.7 и 0.7 % в структурах ККЛ-1 и ККЛ-2, соответственно.

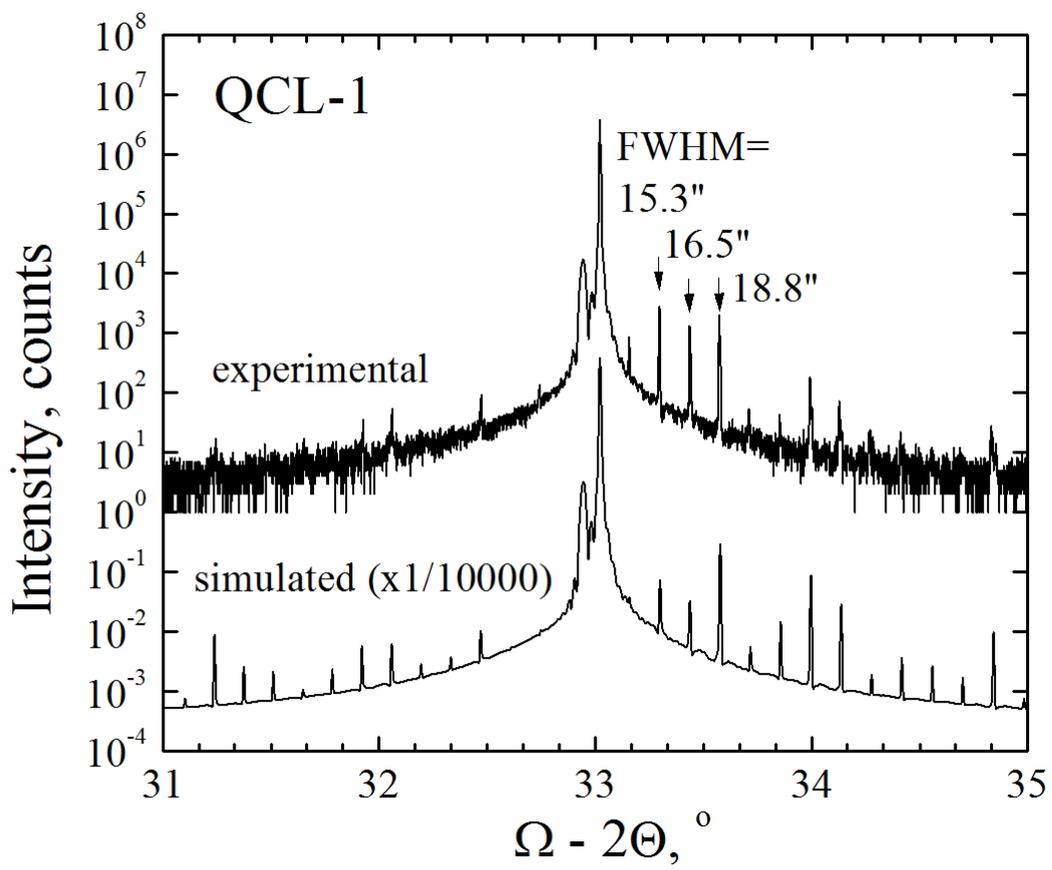


Рисунок 1 – Рентгеновская кривая качания структуры ККЛ-1 вблизи рефлекса GaAs (004), а также модельная кривая.

3 Исследования оптических свойств эпитаксиальных образцов квантово-каскадных лазеров

В лазерах ближнего и среднего ИК-диапазонов, работающих на межзонных оптических переходах, длина волны лазерной генерации оказывается близка к длине волны фотолюминесценции активной области. Использование средств люминесцентной экспресс-диагностики, которые могут быть применены в отношении неотпроцессированных эпитаксиальных структур, существенно упрощает отработку технологии таких лазеров, позволяя, в случае необходимости, внести коррективы в конструкцию лазерной структуры.

В случае же ТГц-ККЛ подобные прямые методы экспресс-определения ожидаемой длины волны генерации, отсутствуют. В связи с этим представляется эффективным сопоставление результатов измерения энергий электронно-дырочных оптических переходов и их сопоставление с результатами расчета. В случае их хорошего согласия можно полагать, что и энергии внутризонных переходов между электронными уровнями каскадов также будут хорошо совпадать с предсказанными по результатам моделирования.

Оптические свойства исследовались методом спектроскопии фотолюминесценции (ФЛ). Измерения проводились в температурном диапазоне 77-300 К. Оптическая накачка осуществлялась с помощью YAG:Nd лазера, работающего на второй гармонике в непрерывном режиме (длина волны 527 нм), плотность мощности накачки варьировалась от 2.5 до 15 Вт/см². Сигнал ФЛ детектировался с помощью монохроматора FHR 1000 и одноканального охлаждаемого Si фотодетектора.

На рисунке 2,*a* представлены спектры ФЛ структуры ККЛ-1, измеренные при 77 К при различной мощности возбуждения в диапазоне 2.5-15 Вт/см², а на рисунке 2,*b* - структуры ККЛ-2, измеренные при фиксированной плотности мощности (15 Вт/см²) и различных температурах в диапазоне 77-140 К. В

спектрах обеих структур можно различить три пика излучения, которые были идентифицированы как переходы между первым электронным уровнем и первым уровнем тяжелых дырок (E1-NH1), первым электронным уровнем и первым уровнем легких дырок (E1-LH1) и вторым электронным уровнем и вторым уровнем тяжелых дырок (E2-NH2). Такая интерпретация наблюдаемых пиков находится в согласии с тем, что с ростом уровня возбуждения относительная интенсивность более коротковолновых пиков растет, а при изменении температуры спектральное положение пиков сдвигается в соответствии с температурным ходом ширины запрещенной зоны GaAs. Отметим, что интенсивная люминесценция на длине волны основного оптического перехода E1-NH1 наблюдалась в обеих структурах вплоть до комнатной температуры.

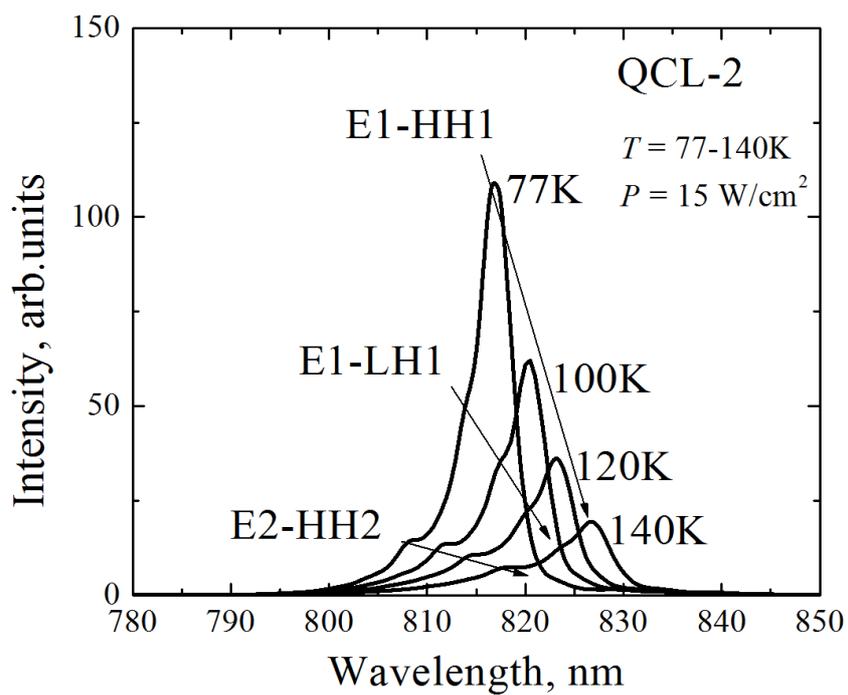
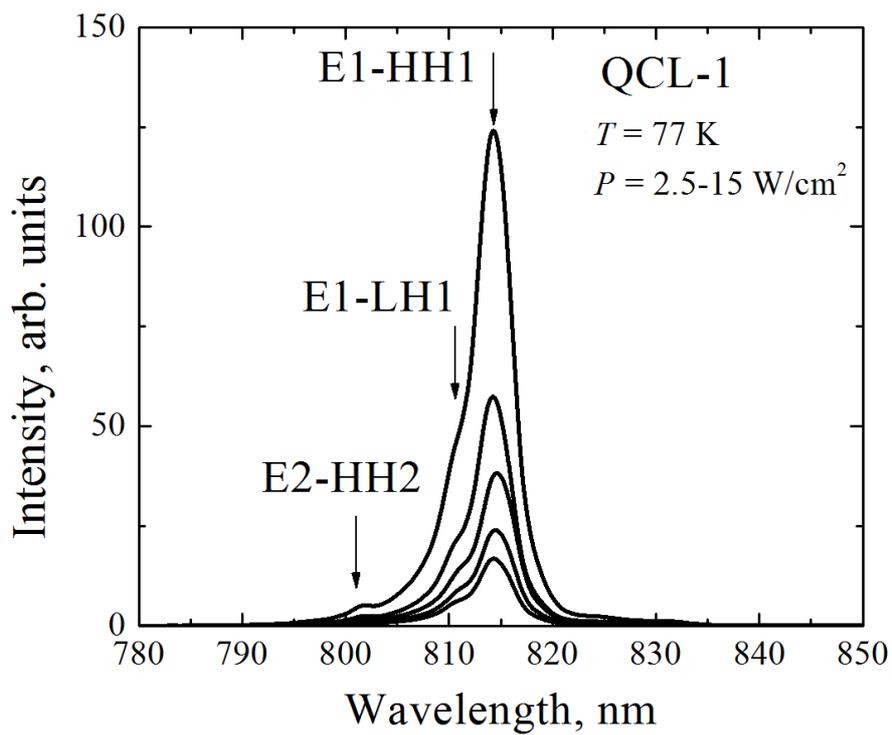


Рисунок 2 – Спектры фотолуминесценции структуры ККЛ-1 при 77 К и варьируемой мощности возбуждения (*a*) и ККЛ-2 при фиксированной мощности и различных температурах измерения (*b*).

4 Расчет уровней энергии и оптических переходов ТГц-диапазона

Нами был выполнен расчет уровней размерного квантования. Моделирование проводилось методом матрицы переноса. Моделирование выполнялось для структуры, содержащей десять периодов, каждый из которых соответствовал описанию, приведенному в Таблице 1. На обоих концах модельной структуры мы полагали бесконечные потенциальные барьеры. Ширина запрещенной зоны GaAs при 77 К полагалась равной 1508 мэВ. Вычисленная энергия оптических переходов была затем уменьшена на 6 мэВ, чтобы учесть энергию донорного уровня в GaAs.

В Таблице 2 сведены экспериментальные и расчетные значения энергий межзонных оптических переходов для температуры 77 К. Как видно, для большинства переходов расхождение результатов вычислений с данными эксперимента не превосходит 1 мэВ.

Таблица 2 – Энергии межзонных оптических переходов при 77К

Структура	Энергия перехода, мэВ (расчет / эксперимент)		
	E1-НН1	E1-LН1	E2-НН2
ККЛ-1	1522.2 /	1529.2 /	1546.8 /
	1522.8	1529.1	1546.1
ККЛ-2	1517.7/	1523.1/	1535.5/
	1517.9	1522.8	1533.7

С использованием метода матрицы переносов нами также был выполнен расчет электронных уровней и соответствующих им волновых функций. С помощью золотого правила Ферми был выполнен расчет силы осциллятора для переходов между уровнями, возникающих в прямо смещенных многопериодных гетероструктурах [12]. На рисунке 3 приведен профиль потенциала для ККЛ-1 при приложении электрического поля напряженностью

12.2 кВ/см. Также на рисунке показаны те квадраты волновых функций и уровни размерного квантования (1, 2, 3 и 4), которые участвуют в процессе генерации излучения ТГц-диапазона.

Полученные нами расчетные значения энергий лазерных переходов E13и E23, усредненные для 8 средних каскадов, составляют 14.54и 11.49 мэВ (3.52 и 2.78 ТГц, соответственно), разница уровней энергии в экстракторе E41 равна 34.3 мэВ. Эти значения находятся в хорошем согласии с данными, приведенными для аналогичной структуры в работе [5]: E13= 14.2 мэВ, E23 = 11.5 мэВ, E41 = 34.6 мэВ.

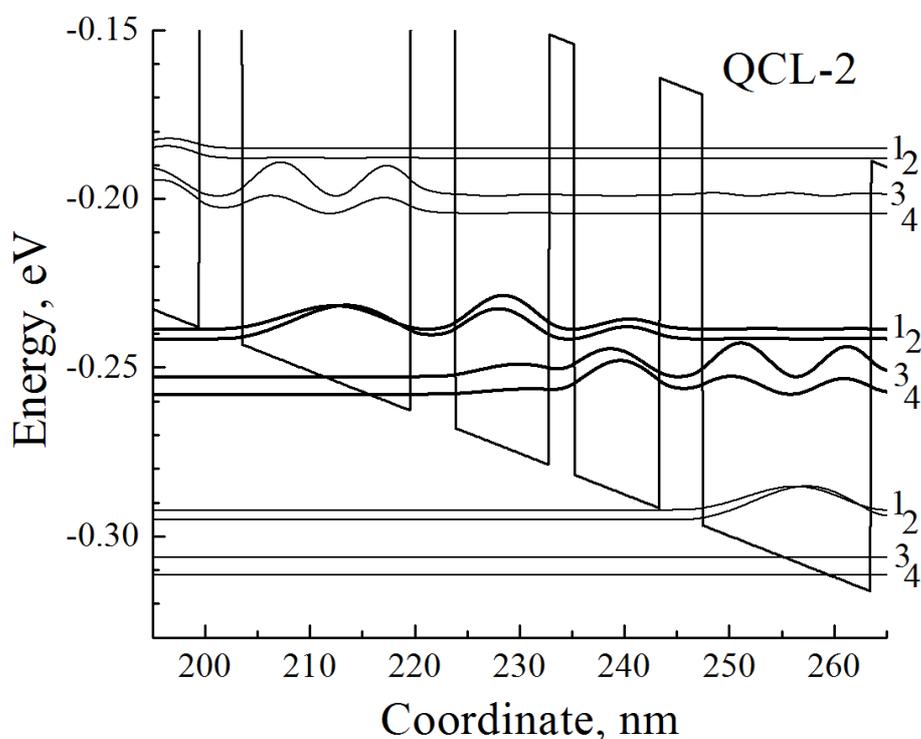


Рисунок 3 – Зонная диаграмма смещенной структуры ККЛ-2.

Рисунок 4 обобщает расчетные данные по частоте перехода и силе осциллятора для различных оптических переходов, рассчитанных для структур ККЛ-1 и ККЛ-2. Как видно, в структуре ККЛ-1 наиболее вероятным является переход 2→4 с частотой 3.21 ТГц. При этом сила осциллятора для такого перехода, равная согласно расчетам 0.425, оказывается приблизительно в два

раза выше силы осциллятора (0.211) для перехода $1 \rightarrow 3$ в структуре ККЛ-2, обладающего близкой частотой 3.52 ТГц. Переходы, имеющие частоту около 2.6-2.8 ТГц, обладают в обеих структурах сходной силой осциллятора около 0.3.

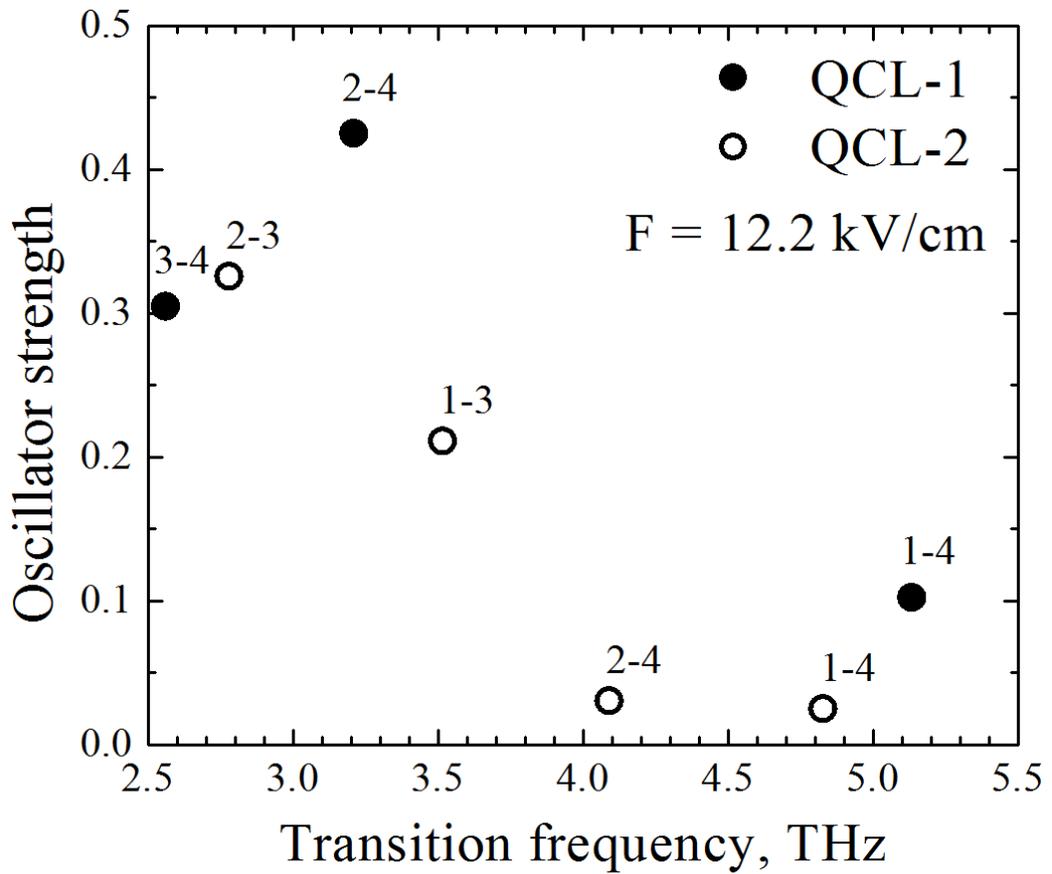


Рисунок 4 – Соотношение между силой осциллятора и частотой переходов для ККЛ-1 и ККЛ-2.

5 Конструкция лазера ТГц-диапазона на основе многослойных гетероструктур GaAs/AlGaAs с двойным металлическим волноводом

На рисунке 5 приведено схематическое изображение конструкции разрабатываемого ТГц ККЛ с ДМ волноводом. Геометрические размеры гребневого мезаполоска составляют: длина 1 – 3 мм, ширина 20 – 150 мкм. Обычно на образце формируется серия мезаполосков, которые находятся на расстоянии ~ 500 мкм друг от друга.

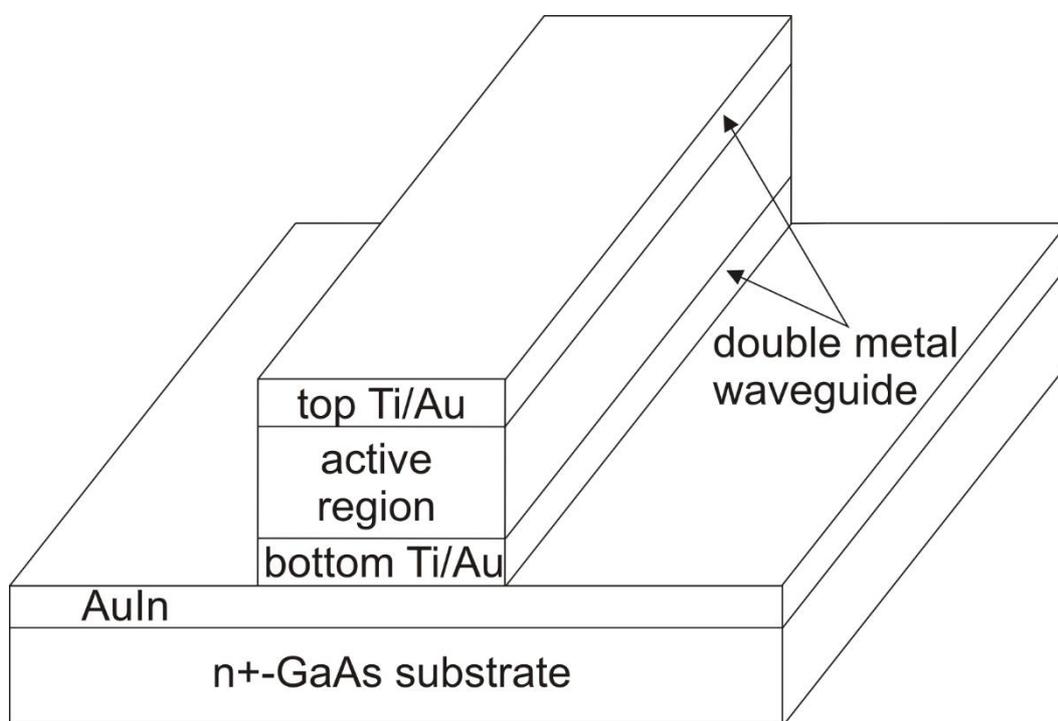


Рисунок 5 – Схематический вид ТГц ККЛ с двойным металлическим волноводом

Расчет на основе модели Друде-Лоренца показывает, что глубина проникновения данного ТГц излучения в золото не превышает ~ 100 нм [19]. Таким образом, для создания “нижнего” металла ДМ волновода толщина слоя Au может не превышать 0.5 мкм.

Существует несколько вариантов при выборе “нижнего” металла ДМ волновода. Например, в работе [13] исследованы две конструкции

металлизации - Ti/Au, Ta/Cu. Использование Ta/Cu улучшает отвод тепла от активной области ККЛ и повышает рабочие температуры.

В данной работе нами была использована Ti/Au (10/500 нм) конструкция “нижнего” металла ДМ волновода. Слой Ti является адгезионным слоем, толщина которого выбрана исходя из двух факторов: 1) создание омического контакта; 2) предотвращение диффузии Au в активную область МГ.

Напыление металлических слоев проводилось резистивным методом в вакуумной камере. Перед процессом нанесения металлизации Ti/Au проводилась зачистка поверхности образцов ККЛ-1 и ККЛ-2 и токопроводящей подложки n⁺-GaAs от остатков углеводородов в плазме ВЧ разряда в кислороде, а также снятие окислов полупроводника в растворе HCl:H₂O (1:5). При напылении Ti/Au образцы находились при комнатной температуре.

6 Отработка метода термокомпрессионного соединения на основе металлизации «индий-золото»

Для того, чтобы “перенести” активную область МГ на токопроводящую подложку n+-GaAs применялся метод термокомпрессионного соединения на основе In-Au. Для этого необходимо на поверхность образцов ККЛ-1 и ККЛ-2 напылить слой индия с толщиной ~ 1 мкм. Индий является легкоплавким металлом (температура плавления 156 °С) и имеет особенности образовывать капли на поверхности полупроводника. Для подбора оптимальных параметров резистивного напыления In были проведены пробные процессы напыления на подложку GaAs. Изображение поверхности напыленной пленки In, полученное с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ), представлено на рисунке 6. С помощью оптического профилометра Zygo было проведено исследование морфологии пленок In. При оптимальном режиме напыления шероховатость пленки In составила 15 нм.

Для термокомпрессионного соединения была использована установка приклейки пластин WSBU 1 фирмы Logitech. В связи с тем, что хорошее качество термокомпрессионного соединения полупроводников получить на небольших площадях ~ 1 см², образцы ККЛ и подложка n+-GaAs были расколоты по кристаллографическим осям на кусочки квадратной формы с размерами $\sim 0.7 \times 0.7$ см и 1.0×1.0 см, соответственно. После раскалывания образцов проводилось исследование поверхности пленки In при косом падении коллимированного пучка света для проверки наличия осколков на поверхности.

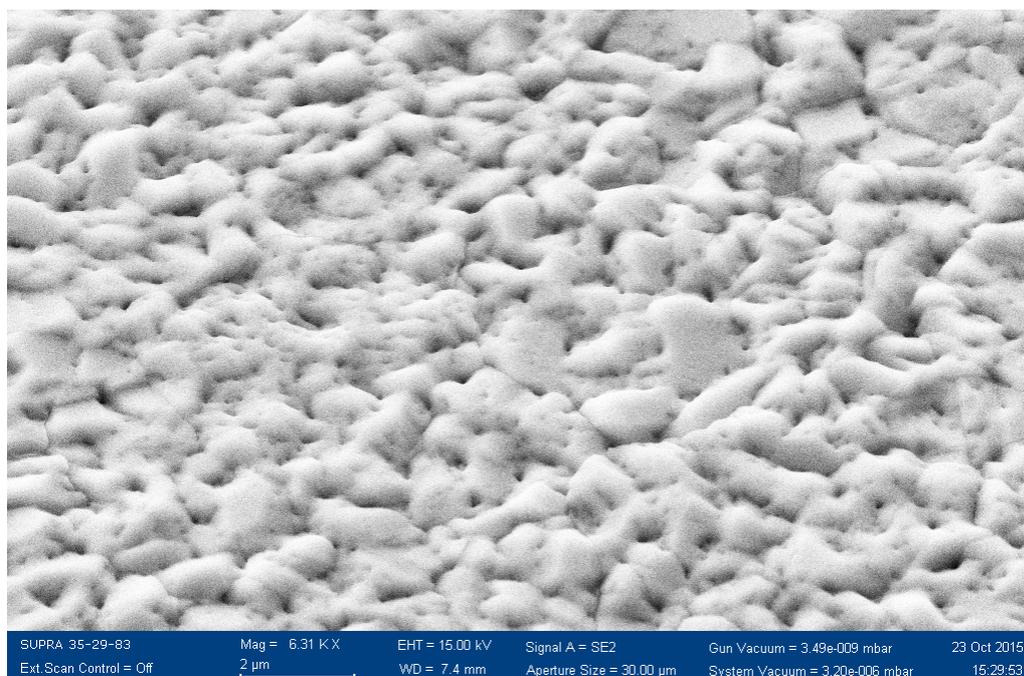


Рисунок 6 – Полученное с помощью растрового электронного микроскопа изображение поверхности индия, напыленного на GaAs

Процедура подготовки поверхности в перед термокомпрессионным соединением включала обдув газообразным азотом для удаления частиц, чистку поверхности в ультрафиолете в течении 15 мин и повторную обдувку. Если после данной процедуры на поверхности образцов оставались осколки, они удалялись их с помощью мягкой кисточки.

Далее полученные кусочки “лицом к лицу” при температуре 200 °С и давлении 0.3 МПа в течение 45 минут термокомпрессионно соединялись. В ходе данной операции слой напыленного In плавится и растекается по поверхности полупроводника, заполняя все неровности. Жидкий индий диффундирует в слой Au и образует соединения AuIn, AuIn₂ и др. Температура плавления получившихся соединений больше 450 °С, т.е. данная система устойчива при высоких температурах.

7 Отработка методов утонения гетероструктуры и вскрытия активной области

На рисунке 7 приведена последовательная схема операций по “удалению” подложки GaAs, на которой были выращены эпитаксиальные гетероструктуры. Исходная толщина подложки GaAs составляет 450 мкм. Конструкция МГ имеет стоп-слой $\text{Al}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}$ толщиной 200 нм, выращенный на буферном слое GaAs.

Первый этап заключался в механическом утонении подложки GaAs до толщин $\sim 50 - 100$ мкм. Утонение подложки многослойной гетероструктуры проводилось на установке шлифования и полировки РМ-5 фирмы Logitech. Для этого образцы приклеивались на стеклянный диск-носитель и на края образцов был нанесен фоторезист Shipley 1813 для защиты от латерального подтравы. Шлифовка образцов в абразиве с размером зерен ~ 9 мкм проводилась со скоростью 10 мкм/мин.

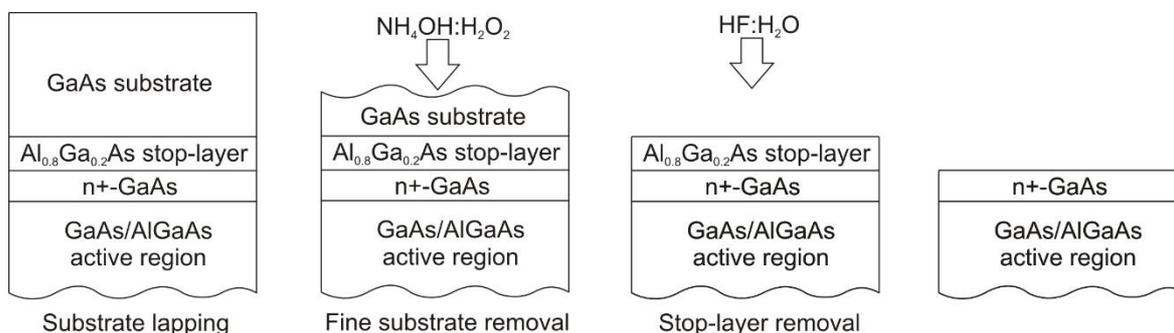


Рисунок 7 – Последовательность операций по вскрытию поверхности активной области гетероструктуры

Наличие стоп-слоя с мольной долей Al более 0.3 позволяет селективно травить оставшуюся часть подложки GaAs в $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2$. Для определения скоростей травления были проведены пробные процессы на подложках GaAs с маской из фоторезиста. Для глубокого травления на $50 - 100$ мкм осуществлялось постоянное перемешивание травителя для получения

постоянных скоростей травления. Профиль травления GaAs на глубину ~ 140 мкм приведен на рисунке 8.

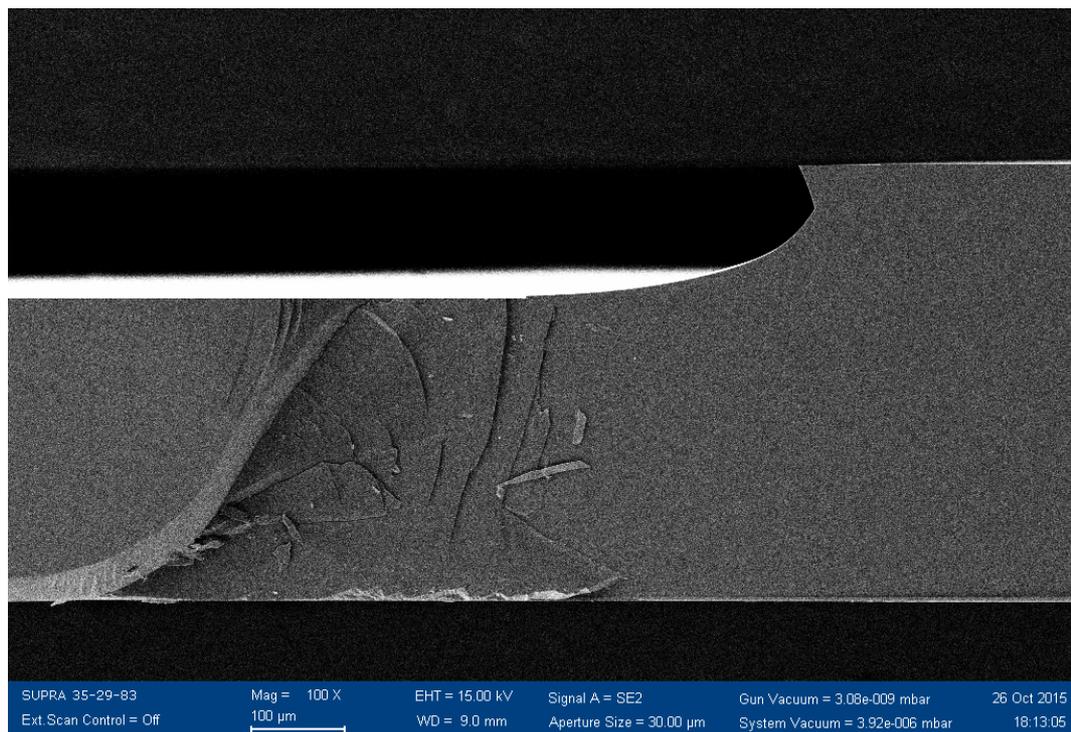


Рисунок 8 – Полученное с помощью растрового электронного микроскопа изображение профиля травления GaAs в растворе $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2$ под маской резиста

Для оценки селективности травителя методом МПЭ была выращена гетероструктура со следующей последовательностью слоев: буферный слой GaAs – 250 нм, стоп-слой $\text{Al}_{0.77}\text{Ga}_{0.23}\text{As}$ – 180 нм, слой GaAs – 500 нм. На основании пробных процессов травления был выбран состав травителя $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2$ (1:19) со скоростью травления ~ 4 мкм/мин и селективностью более 175.

Третий этап состоял в удалении стоп-слоя $\text{Al}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}$. Для этого был использован раствор плавиковой кислоты $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$ (1:31), который имеет высокую селективность травления (не менее 1000) и не травит GaAs. Таким образом, проведя перечисленные операции, на поверхности образцов находится контактный слой $n^+\text{-GaAs}$, на котором можно формировать “верхний” металл ДМ волновода.

8 Отработка метода формирования гребневых мезаполосков квантово-каскадных лазеров

Существует два способа изготовления гребневых мезаполосков: 1) с помощью жидкостного химического травления; 2) с помощью сухого травления. В первом случае формируются гребневые мезаполоски с наклонными стенками, во втором с вертикальными стенками. В данной работе было выбрано самосовмещённое с “верхним” металлом ДМ волновода сухое травление.

На образцы ККЛ была нанесена двухслойная система электронного резиста и с помощью электронно-лучевой литографии на установке Voyager фирмы Raith было проведено экспонирование полосков “верхнего” металла ДМ волновод с шириной 50 и 100 мкм. Процесс электронно-лучевой литографии подробно описан в работах [20-22]. Далее проводилось напыление Ti/Au (10/500 нм) с последующим “взрывом” в ацетоне. В итоге на поверхности образцов были получены металлические полоски, которые являлись маской для сухого травления.

Для травления гребневых мезаполосков ТГц ККЛ использовалась установка низкоэнергетичного плазменного травления SI-500 ICP фирмы Sentech Instruments, имеющая источник индуктивно связанной плазмы PTSA 200. Были исследованы режимы реактивного ионного травления GaAs с напыленной металлической маской в индуцировано-связанной плазме в смеси газов BCl_3/Ar .

Были исследованы режимы реактивного ионного травления подложки GaAs с напыленной металлической маской в смеси газов BCl_3/Ar источником индуктивно связанной плазмы. При давлении $P = 8-10$ Па в рабочей камере и отношении $[\text{BCl}_3] / [\text{Ar}] = 1/2$ скорость травления GaAs составила 0.5 мкм/мин. При этом наблюдается подтрав GaAs под маской Ti/Au и развитый рельеф поверхности полупроводника (рисунок 9,а). В связи с этим основная часть экспериментов проводилась при пониженном давлении в рабочей камере.

При давлении 1 Па и отношении $[BCl_3]/[Ar] = 1/2$ с мощностью источника индуктивно связанной плазмы (ICP) 500 Вт и мощностью высокочастотного (RF) генератора 100 Вт были получены вертикальные стенки с гладкой поверхностью полупроводника, но за счет больших энергий ионов маска Ti/Au полностью распыляется (рисунок 9, *b*). Для уменьшения энергии ионов была уменьшена RF мощность до 50–60 Вт, что позволило сохранить маску Ti/Au при сохранении достаточно гладкой боковой стенки вытравленного рельефа с небольшим углом, $\sim 5^\circ$, относительно нормали к поверхности (рисунок 9, *c*). При уменьшении RF мощности скорость травления GaAs практически не изменилась и составила 0.7 мкм/мин. Травление GaAs идет за счет физического распыления и химического травления хлорсодержащей плазмой. Уменьшение энергии ионов сильно не изменяет скорость травления GaAs, так как основной вклад идет за счет химического травления. Отношение $[BCl_3]/[Ar] = 1/1$ в смеси газов при неизменных других параметрах позволяет формировать гребневый мезаполосок с вертикальными стенками при скорости травления 0.7 мкм/мин, что является оптимальным для контролируемого травления на глубину ~ 10 мкм (рисунок 9, *d*). Стоит отметить, что в результате сухого травления стенки гребневых мезаполосков имеют узкие «плечи» вблизи дна. Это упрощает раскалывание гребневых мезаполосков для создания резонатора Фабри–Перо.

На основе подобранного режима сухого травления были изготовлены гребневые мезаполоски ТГц ККЛ с шириной 50 и 100 мкм (рисунок 10). Было обнаружено, что для улучшения качества сколов необходимо утонять подложку n⁺-GaAs до толщин ~ 150 мкм. Также для уменьшения сопротивления контакта необходимо на обратную сторону подложки n⁺-GaAs металлизацию Ti/Au.

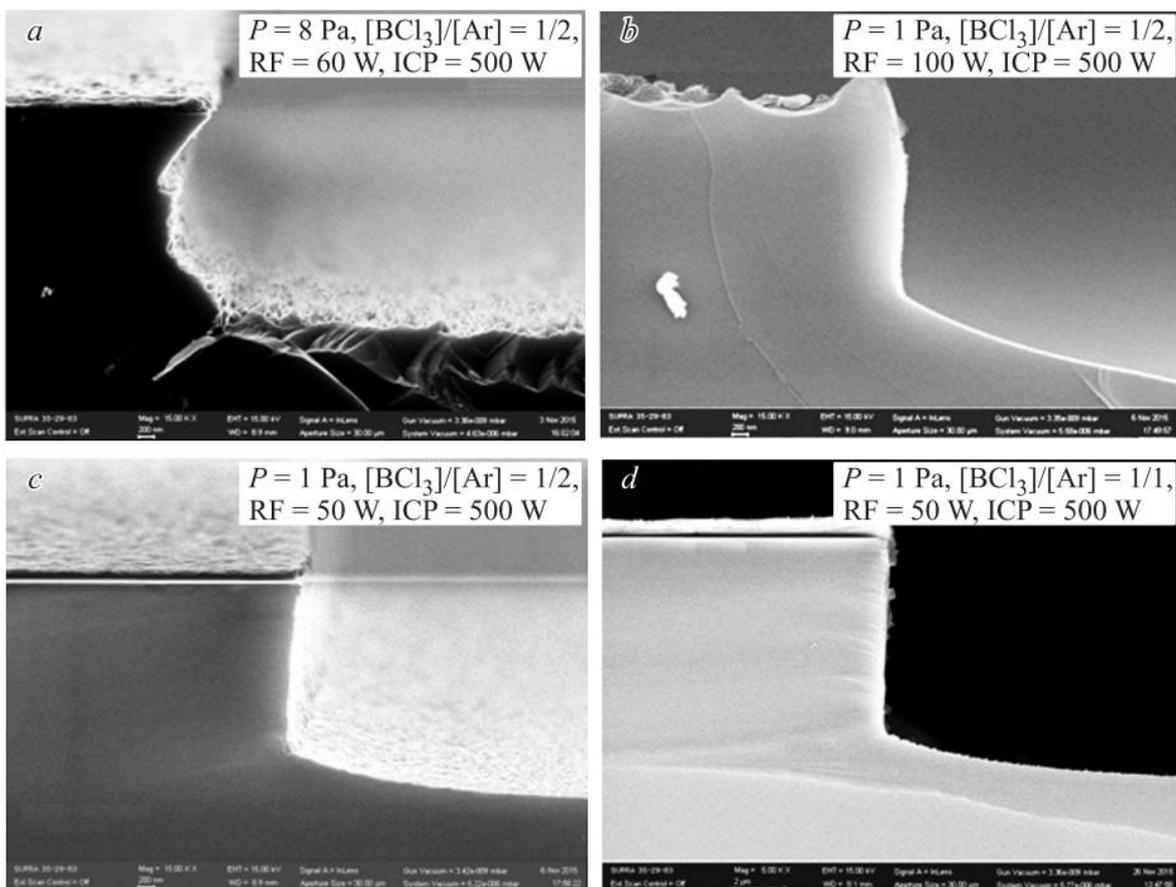


Рисунок 9 – Полученные с помощью растрового электронного микроскопа изображения профиля стенок вытравленного мезаполоска при использовании различных режимов травления

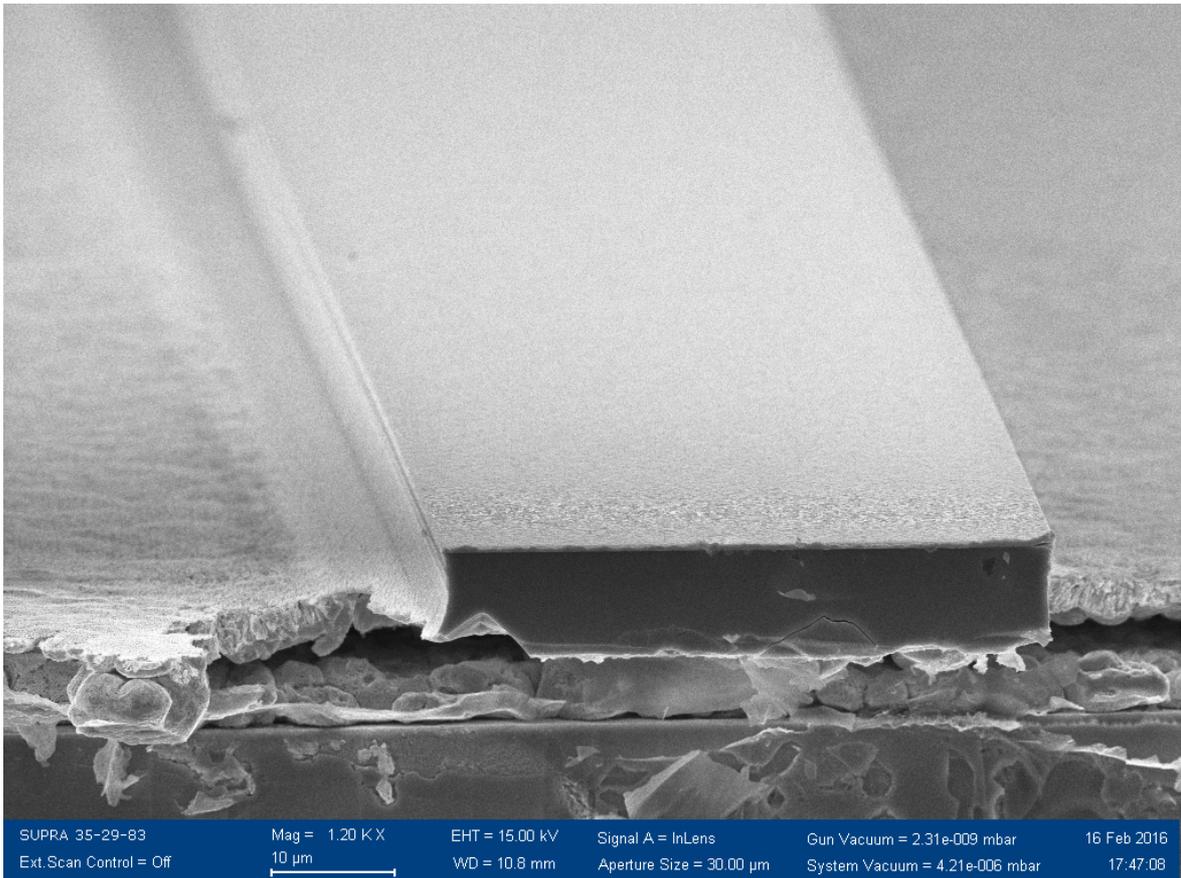


Рисунок 10 – Полученное с помощью растрового электронного микроскопа изображение скола гребневого мезаполоска ККЛ конструкции ДМ с шириной 50 мкм

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Р.Ф. Казаринов, Р.А. Сурис, О возможности усиления электромагнитных волн в полупроводниках со сверхрешеткой, ФТП 5(4), 797-800 (1971).
2. J. Faist, F. Capasso, D.L. Sivco, A.L. Hutchinson, A.Y. Cho, Quantum cascade laser, Science 264, 553–556 (1994).
3. R. Koehler, A. Tredicucci, F. Beltram, H.E. Beere, E.H. Linfield, A.G. Davies, D.A. Ritchie, R.C. Iotti, F. Rossi, Terahertz semiconductor heterostructure laser, Nature 417, 156–159 (2002).
4. M. Rochat, L. Ajili, H. Willenberg, J. Faist, H. Beere, G. Davies, E. Linfield, D. Ritchie, Low-threshold terahertz quantum-cascade lasers, Appl. Phys. Lett. 81(8), 1381-1383 (2002).
5. S. Fatholouloumi, E. Dupont, C.W.I. Chan, Z.R. Wasilewski, S.R. Laframboise, D. Ban, A. Matyas, C. Jirauschek, Q. Hu, H.C. Liu, Terahertz quantum cascade lasers operating up to ~200 K with optimized oscillator strength and improved injection tunneling, Opt. Exp., 20(4), 3866-3876 (2012).
6. Q.Y. Lu, N. Bandyopadhyay, S. Slivken, Y. Bai, M. Razeghi, Continuous operation of a monolithic semiconductor terahertz source at room temperature, Appl. Phys. Lett. 104, 221105 (2014).
7. M.A. Belkin, Q.J. Wang, C. Pflugl, A. Belyanin, S.P. Khanna, A.G. Davies, E.H. Linfield, F. Capasso, High-Temperature Operation of Terahertz Quantum Cascade Laser Sources, IEEE J. Select. Topics Quantum Electron, 15(3), 952-967 (2009).
8. В.В. Мамутин, В.М. Устинов, J. Boettcher, H. Kuenzel, Выращивание молекулярно-пучковой эпитаксией и характеристика квантовых каскадных лазеров на длину волны 5мкм, ФТП 44(7), 995-1001 (2010).
9. А.Ю. Егоров, П.Н. Брунков, Е.В. Никитина, Е.В. Пирогов, М.С. Соболев, А.А. Лазаренко, М.В. Байдакова, Д.А. Кириленко, С.Г. Конников, Многопериодные квантово-каскадные наногетероструктуры: эпитаксия и диагностика, ФТП 48(12), 1640-1645 (2014).

10. А.Ю. Егоров, А.В. Бабичев, Л.Я. Карачинский, И.И. Новиков, Е.В. Никитина, М. Tchernycheva, А.Н. Софронов, Д.А. Фирсов, Л.Е. Воробьев, Н.А. Пихтин, И.С. Тарасов, Генерация многопериодных квантово-каскадных лазеров в спектральном диапазоне 5.6 -5.8 мкм при токовой накачке, ФТП 49(11), 1574-1577 (2015)
11. И.И. Засавицкий, М.Д. Кузьмичев, А.Н. Зубов, А.А. Мармалюк, М.А. Ладугин, А.А. Падалица, А.В. Лобинцов, Ю.В. Курнявко, С.М. Сапожников, Т.А. Багаев, А.Ю. Андреев, В.А. Симаков, С.С. Зарубин, Квантовый каскадный лазер, излучающий в ИК области спектра около 10 мкм, XII Российская конференция по физике полупроводников, Звенигород, 21-25 сентября 2015 (номер доклада: Чт Б 2-1у).
12. М.А. Kaliteevski, К.А. Ivanov, G. Pozina, A.J. Gallant, Single and double bosonic stimulation of THz emission in polaritonic systems, Sci. Rep. 4, 5444 (2014).
13. М.А. Belkin, J.A. Fan, S. Hormoz, F. Capasso, S.P. Khanna, M. Lachab, A.G. Davies, E.H. Linfield, Terahertz quantum cascade lasers with copper metal-metal waveguides operating up to 178 K Opt. Express, 16(5), 3242 (2008).
14. S. Kumar, B.S. Williams, Q. Qin, A.W.M. Lee, Q. Hu, Surface-emitting distributed feedback terahertz quantum-cascade lasers in metal-metal waveguides, Opt. Express, 15(1), 113 (2007).
15. S. Barbieri, M. Ravaro, P. Gellie, G. Santarelli, C. Manquest, C. Sirtori, S.P. Khanna, E.H. Linfield, A.G. Davies, Coherent sampling of active mode-locked terahertz quantum cascade lasers and frequency synthesis, Nature Photon., 5, 306 (2011).
16. M. Rosch, G. Scalari, M. Beck, J. Faist, Octave-spanning semiconductor laser, Nature Photon., 9, 42 (2015).
17. D. Burghoff, T.Y. Kao, N. Han, C.W.I. Chan, X. Cai, Y. Yang, D.J. Hayton, J.R. Gao, J.L. Reno, Q. Hu, Terahertz laser frequency combs. Nature Photon., 8, 462 (2014).

18. В.В. Мамутин, Н.Д. Ильинская, Д.А. Бедарев, Р.В. Левин, Б.В. Пушный, Исследование постростового процесса изготовления квантовых каскадных лазеров, ФТП, 48(8), 1132 (2014).
19. A. Szerling, K. Kosiel, M. Szymański, Z. Wasilewski, K. Gołaszewska, A. Laszcz, M. Pluska, A. Trajnerowicz, M. Sakowicz, M. Walczakowski, N. Palka, R. Jakiela, A. Piotrowska, Processing of AlGaAs/GaAs quantum-cascade structures for terahertz laser, J. Nanophoton., 9(1), 093079 (2015).
20. Д.В. Лаврухин, А.Э. Ячменев, Р.Р. Галиев, Р.А. Хабибуллин, Д.С. Пономарев, Ю.В. Федоров, П.П. Мальцев, МНЕМТ с предельной частотой усиления по мощности $f_{\max}=0.63$ ТГц на основе наногетероструктуры $\text{In}_{0.42}\text{Al}_{0.58}\text{As}/\text{In}_{0.42}\text{Ga}_{0.58}\text{As}/\text{In}_{0.42}\text{Al}_{0.58}\text{As}/\text{GaAs}$, ФТП, 48(1), 73 (2014).
21. D.V. Lavrukhin, A.E. Yachmenev, R.R. Galiev, A.S. Bugaev, Y.V. Fedorov, R.A. Khabibullin, D.S. Ponomarev, P.P. Maltsev, Investigation and Fabrication of the Semiconductor Devices Based on Metamorphic InAlAs/InGaAs/InAlAs Nanoheterostructures for THz Applications, Int. J. High Speed Electron. Syst., 24(1&2), 1520001 (2015).
22. Р.Р. Галиев, А.Э. Ячменев, А.С. Бугаев, Г.Б. Галиев, Ю.В. Федоров, Е.А. Климов, Р.А. Хабибуллин, Д.С. Пономарев, П.П. Мальцев, Перспективные материалы электронной компонентной базы для создания детекторов и генераторов ТГц-диапазона частот (0.5–5.0 ТГц), Известия РАН. Серия физическая, 80(4), 523 (2016).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований получены следующие основные результаты:

1) Методом молекулярно-пучковой эпитаксии синтезированы многопериодные (228 каскадов, около 10 мкм) эпитаксиальные структуры GaAs/AlGaAs, предназначенные для создания квантово-каскадных лазеров терагерцового диапазона. Экспериментальное значение толщины каскада соответствует ожидаемому с точностью лучше, чем 2%. При этом угловая ширина сверхструктурных пиков на рентгеновской кривой качания не превосходит 20 угловых секунд.

2) Исследования спектров фотолюминесценции продемонстрировали хорошее (в пределах 1 мэВ) согласие энергий межзонных оптических переходов с расчетными значениями. При этом изменение толщины GaAs-слоев на 15% приводит к надежно детектируемому сдвигу положений оптических переходов. Это означает, что для оценки положения уровней энергии в таких сложных структурах могут быть использованы различные оптические методики экспресс-диагностики, работающие в ближнем ИК диапазоне.

3) Расчет ТГц переходов в прямосмещённых структурах показал возможность сдвига частоты излучения в диапазоне вблизи 3 ТГц при сохранении высокой вероятности переходов с помощью масштабирования толщины квантовых ям в каскаде.

4) Была отработана процедура постростовой обработки многослойных эпитаксиальных гетероструктур GaAs/AlGaAs ТГц-ККЛ, включающая термокомпрессионное соединение гетероструктуры к легированной подложке n⁺-GaAs на основе In-Au, механическое утонение подложки МГ до толщины ~50 – 100 мкм, селективное жидкостное травление подложки МГ в NH₄OH:H₂O₂ до стоп-слоя Al_{0.8}Ga_{0.2}As и последующее травление стоп-слоя в

NF:H₂O, сухое травление гребневых мезаполосков ТГц ККЛ через маску металлизации Ti/Au с шириной 50 и 100 мкм.

5) Подобраны режимы реактивного ионного травления в индуцированно-связанной плазме в смеси газов BCl₃/Ar для получения вертикальных стенок гребневых мезаполосков ТГц ККЛ и минимального распыления маски Ti/Au.

6) Изготовлены гребневые мезаполоски ТГц-ККЛ, в которых активная область толщиной около 10 мкм заключена между верхним электродом Ti/Au и “нижним металлом” In/Au, что представляет собой двойной металлический волновод для терагерцового излучения.

Основные результаты, полученные в ходе проведенных исследований, опубликованы в 2 работах, входящих в списки цитирования системы Web of Science.

Таким образом, в результате выполнения исследований в течение этапа 2016 года все задачи, поставленные на данном этапе, выполнены полностью.

Сведения о публикациях по проекту

Основные результаты, полученные в ходе проведенных исследований, опубликованы в 2 работах, изданных в журналах перечня WebofScience:

1. А.Е. Жуков, Г.Э. Цырлин, Р.Р. Резник, Ю.Б. Самсоненко, А.И. Хребтов, М.А. Калитеевский, К.А. Иванов, Н.В. Крыжановская, М.В. Максимов, Ж.И. Алфёров, Многослойные гетероструктуры для квантово-каскадных лазеров терагерцового диапазона, ФТП 50(5), 674-678 (2016)<http://journals.ioffe.ru/articles/43109>.

2. Р.А. Хабибуллин, Н.В. Щаврук, А.Ю. Павлов, Д.С. Пономарев, К.Н. Томош, Р.Р. Галиев, П.П. Мальцев, А.Е. Жуков, Г.Э. Цырлин, Ф.И. Зубов, Ж.И. Алфёров, Изготовление терагерцового квантово-каскадного лазера с двойным металлическим волноводом на основе многослойных гетероструктур GaAs/AlGaAs, ФТП 50(10), 1395-1400 (2016)<http://journals.ioffe.ru/articles/43655>.

**Тема 1.1.4.6. «Оптоэлектронные структуры на основе
таммовских плазмонов»**

Этап 2016 года

СПИСОК ОСНОВНЫХ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

по теме 1.1.4.6. «Оптоэлектронные структуры на основе таммовских плазмонов». Этап 2016 года

Организация-исполнитель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Санкт-Петербургский научный центр Российской академии наук (СПбНЦ РАН)

Руководитель темы: г.н.с., д.ф.-м.н.	М.А. Калитеевский (все разделы)
Исполнители темы: к.ф.-м.н.	Е.В. Никитина (все разделы)
аспирант	А.А. Лазаренко (все разделы)
м.н.с.	К.А. Иванов (все разделы)
аспирант	А.Р. Губайдуллин (все разделы)

РЕФЕРАТ

Отчет 17 стр., 1 том, 5 рис., 15 ист., 1 прил.

ПЛАЗМОН, ЛАЗЕР, РЕЗОНАТОР

В соответствии с техническим заданием, в течение этапа 2016 года были проведены следующие исследования:

- разработка конструкции гибридных наноструктур для локализации таммовских плазмонов;
- исследование поглощения света в металлических слоях наноструктур;
- оптимизация структуры с целью минимизации поглощения;
- вычисление вероятности спонтанной эмиссии в гибридных наноструктурах.

Основные результаты, полученные в ходе проведённых исследований, опубликованы в 1 работе, изданной в журнале перечня Web of Science.

Таким образом, в результате выполнения исследований в течение этапа 2016 года все задачи, поставленные на данном этапе, выполнены полностью.

ВВЕДЕНИЕ

Локализованные состояния электромагнитного поля на границе металла и брэгговского отражателя (таммовские плазмоны) с момента их теоретического предсказания [1,2] и экспериментального обнаружения [3,4] являются объектом интенсивных исследований. Применения ТП связаны с возможностью их применения для локализации света в латеральном направлении в вертикальных микрорезонаторах [5], и использовании структур на их основе для создания лазеров [6,7], источников одиночных фотонов [8] и других приборов. Слои металла (как правило серебра или золота), используемые в структурах с ТП, поглощают свет, что ограничивает применимость металлических элементов в оптоэлектронных приборах. Проблема поглощения света в металлических элементах лазеров может быть решена путём усиления взаимодействия света с активной средой в «суб-волновых» лазерах на основе металлических нанорезонаторов [9], при этом до недавнего времени было принято считать, что использование металлических слоёв в качестве зеркал для полупроводниковых лазеров на основе вертикальных или планарных резонаторов Фабри-Перо должно приводить к деградации структур.

Недавно было показано, что особенности пространственного распределения поля в структурах с ТП, позволяют решить проблему поглощения света в металле. В частности, в структурах с активной областью из органического материала, соединённой со слоем серебра, наблюдалась макроскопическая оптическая когерентность [10]. Кроме этого, в микрорезонаторах с внутриврезонаторными металлическими слоями [11], было экспериментально продемонстрировано существенное снижение поглощения в металлических слоях.

Такое снижение поглощения достигается дизайном профиля собственной оптической моды микрорезонатора с таммовскими плазмонами, при котором тонкому слою металла соответствует узел электрического поля собственной моды. Задача данной работы состояла в том, чтобы исследовать возможность

уменьшения затухания оптических мод, сконструированных с использованием таммовского плазмона в микрорезонаторе с металлическими контактами и исследовать скорости спонтанной эмиссии в таких структурах.

В настоящей работе нами была предложена оптимизированная структура, которая может быть использована для создания вертикально-излучающих лазеров и других оптических устройств на основе таммовских плазмонов. Нами была исследована модовая структура и зависимость затухания мод от ширины слоёв активной области, найдены энергии гибридных мод, вычислены распределения электрического поля для каждой из них. В результате нами было показано, что наименьшее затухание реализуется при ширине слоёв, отличной от длины волны. Кроме этого, при помощи методики S-квантования нами была вычислена вероятность спонтанной эмиссии в предложенной структуре и показано, что она увеличивается на два порядка по сравнению вероятностью в свободном пространстве.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

1 Разработка и оптимизация гибридных наноструктур для локализации таммовских плазмонов

В качестве модели для исследования была выбрана структура, схема которой показана на рисунке 1. Активная область, состоящая из органического материала DCM+Alq3 [12], заключена между двумя слоями серебра и брэгговскими отражателями из четвертьволновых слоёв SiO₂/TiO₂. На границах металла и брэгговского отражателя локализованы таммовские плазмоны. Кроме этого, мода Фабри-Перо локализована между двумя слоями серебра. Если частоты всех трёх мод (двух таммовских плазмонов и моды Фабри-Перо) близки, то моды гибридизуются и расщепляются, при этом величина расщепления определяется толщиной внутрирезонаторных слоёв металла.

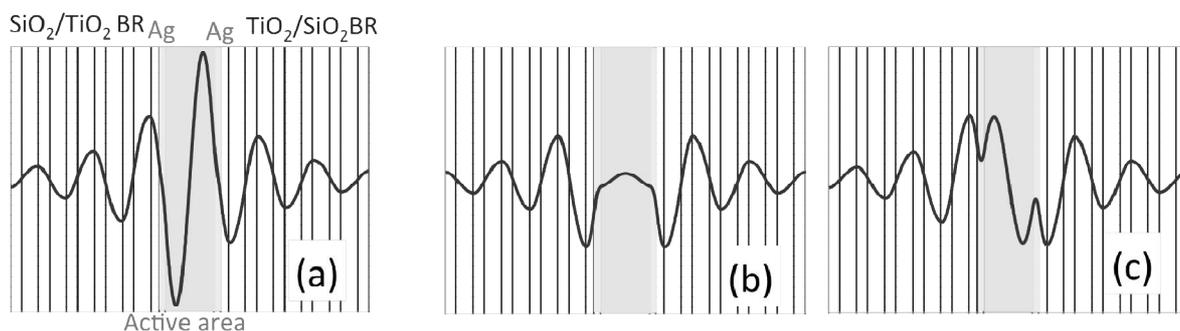


Рисунок 1 – Схема структуры: два слоя серебра толщиной 40 нм расположены на границах брэгговских зеркал микрорезонаторах и центральной активной области. Толщина слоев TiO₂ и SiO₂ в брэгговских зеркалах выбрана так, чтобы брэгговская длина волны равнялась 630 нм. Сплошной линией показаны профили электрического поля для собственных с комплексными частотами а) (2043 - *i*3.252) мЭВ, (мода с минимальным затуханием и максимальным перекрытием с активной областью; б) (1969 - *i*8.110) мЭВ; и с) (1929 - *i*10.66) мЭВ.

В связи с конечной глубиной проникновения поля в металл, фаза коэффициента отражения света от металла отлична от π и зависит от частоты. Поэтому, для того, чтобы частота таммовского плазмона соответствовала

центру запрещённой зоны брэгговского отражателя, необходимо чтобы ширина слоя брэгговского отражателя, прилегающего к металлу, была отлична от четвертьволновой.

Были рассчитаны параметры структуры, при которых частоты моды Фабри–Перо, локализованной между двумя одиночными слоями серебра толщиной 40 нм и частоты одиночных таммовских плазмонов соответствуют брэгговской частоте. На рисунке 2 показаны спектры отражения от такой структуры. Три провала в спектре соответствуют трём гибридным модам. Нами было отмечено, что ширины провалов сильно различаются, что указывает на различную величину затухания мод. Для сравнения были вычислены спектры отражения, соответствующие микрорезонатору без металлических слоёв и одиночному таммовскому плазмону; данные спектры также приведены на рисунке. Ширина каждой из гибридных мод меньше, чем ширина одиночного таммовского плазмона, но больше, чем ширина моды микрорезонатора без металлических слоёв. Частоты всех гибридных мод демонстрируют параболическую зависимость от угла падения, как показано на вставке к рисунку 2. Три гибридные моды имеют разный пространственный профиль, и электрическое поле моды, представляющей интерес для создания лазера (показанная на рис 1а) должна обладать наименьшим перекрытием с металлическими слоями и максимальным перекрытием с активной областью. Минимизации затухания моды типа А можно достичь, варьируя толщину активной области L_c и толщины фазосогласующих слоёв L_1 .

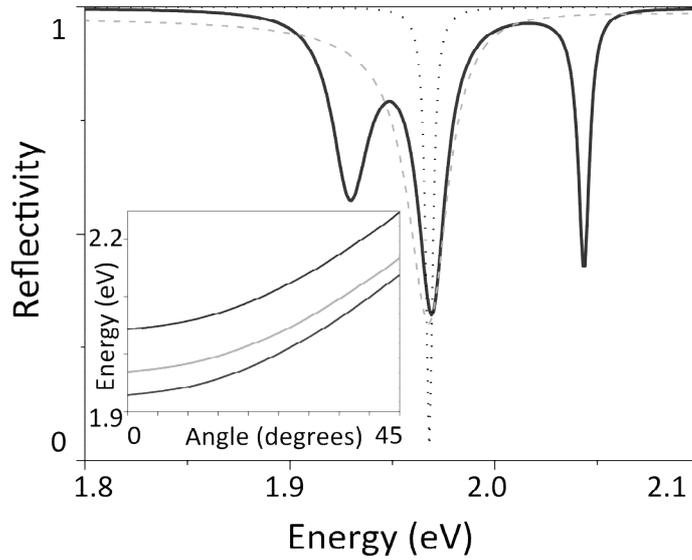


Рисунок 2 – Спектры отражения структуры, показанной на рисунке 1 (сплошная линия). Для сравнения, пунктирной и штриховой линией показаны спектры отражения от микрорезонатора без металлических слоев (пунктирная линия) и одиночного брэгговского отражателя с металлическим слоем (одиночный таммовский плазмон, пунктирная линия), соответственно. На вставке показаны зависимости частот трёх гибридных мод, от угла падения.

2 Исследование затухания собственных мод в металлических слоях

Нами было рассчитано затухание собственной моды путём решения уравнений Максвелла методом матриц переноса с постановкой граничных условий, соответствующих убегаящим волнам [13]. Оптимальная мода должна обладать минимальным значением затухания, определяемым мнимой частью собственной частоты, рассчитанной методом убегаящих волн.

На рисунке 3а показана зависимость затухания гибридной моды, локализованной в активной области микрорезонатора от толщины полости микрорезонатора и фазосогласующих слоёв. Можно видеть, что для значений толщин $L_c = 361$ нм и $L_1 = 79.5$ величина затухания составляет 1.2 мЭВ. Отметим, что минимальное затухание достигается в случае, когда толщина полости микрорезонатора отлична от целого числа полуволн. Профиль моды с минимальным затуханием показан на рисунке 1а, её энергия составляет $(2043 - i3.252)$ мЭВ. Электрическое поле этой моды обладает минимальным перекрытием с металлическими слоями структуры. На рисунках 1b и 1c показаны профили электрического поля для мод с комплексными собственными энергиями $(1969 - i8.110)$ мЭВ и $(1929 - i10.66)$ мЭВ. Можно видеть, что для данных мод перекрытие с активной областью меньше, а с металлическими слоями — больше, чем для моды, изображённой на рисунке 1а. Таким образом, структура предоставляет возможность для селекции мод: порог генерации для моды, изображённой на рисунке 1а, достигается значительно раньше, чем для остальных гибридных мод.

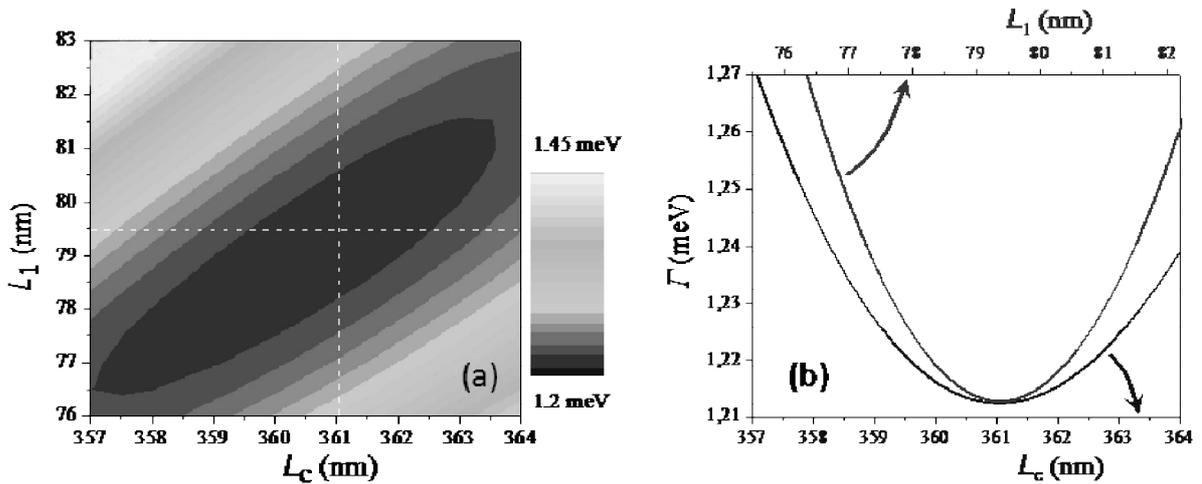


Рисунок 3 – (а) Зависимость затухания гибридной моды, показанной на рисунке 1а, от толщины активной области L_c и фазосогласующих слоев L_1 . (б) Зависимость затухания моды от L_c при фиксированном L_1 , нижняя шкала (от L_1 при фиксированном L_c , верхняя шкала). Фиксированные значения L_1 и L_c отмечены штриховыми линиями на рисунке 3а.

В обычных микрорезонаторах, без металлических слоёв, затухание собственной моды экспоненциально падает при увеличении толщины зеркал, как показано на рисунке 4. Для одиночного таммовского плазмона увеличение ширины зеркала после некоторого предела не приводит к повышению добротности структуры, вследствие поглощения в металле. В случае структуры, для моды, изображённой на рисунке 1а, затухание существенно меньше чем для таммовского плазмона, но при этом существует оптимальная толщина зеркал, при превышении которой дальнейшее увеличение толщины зеркала не приводит к существенному уменьшению затухания, как показано на рисунке 4.

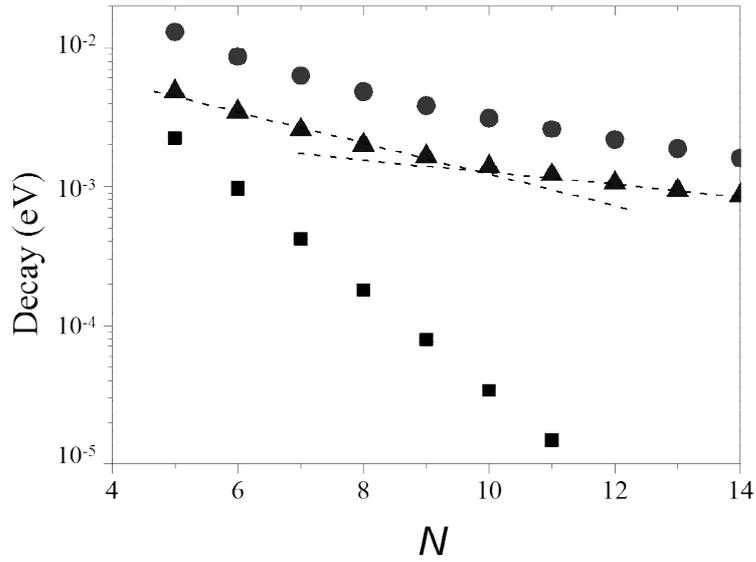


Рисунок 4 – Зависимость затухания оптической моды, показанной на рисунке 1 в микрорезонаторе без металлических слоев (квадраты), в микрорезонаторе с металлическими слоями, показанном на рисунке 3, (треугольники) и одиночного таммовского плазмона (круги). N — число пар слоёв в брэгговском отражателе.

3 Вычисление вероятности спонтанной эмиссии

На рисунках 5a, b показана вероятность спонтанной эмиссии света для диполя, помещённого в пучность электрического поля моды, изображённой на рисунке 1a. Вероятность была рассчитана методом S-квантования [14, 15]. Для сравнения на рисунке 5c приведена аналогичная величина для диполя в центре структуры, что соответствует пучности поля моды на рисунке 1b. Можно видеть, что на рис. 5 a, b проявляются только две моды (изображённые на рисунках 1a и 1c, нечётные моды). В то же время, для диполя, помещённого в центр структуры, проявляется мода, изображённая на рисунке 1b (чётная мода). Можно видеть, что степень усиления спонтанной эмиссии на частоте собственной моды пропорциональна величине поля в точке расположения излучателя.

Нами показано, что угловая зависимость пиков вероятности эмиссии соответствует брэгговскому условию для длин волн каждой из мод и совпадает с угловой зависимостью пиков в спектре отражения, приведённой на рис. 2.

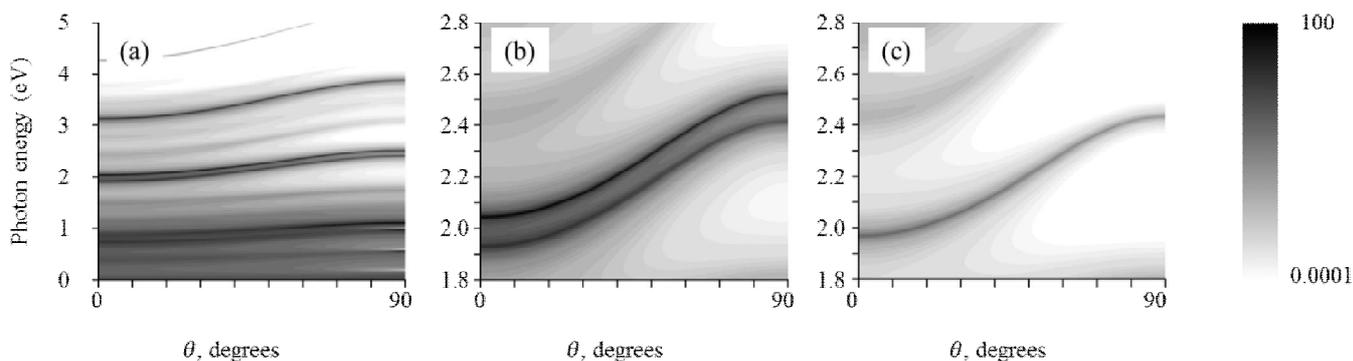


Рисунок 5 – Зависимость вероятности спонтанной эмиссии (нормализованной на вероятность эмиссии в свободном пространстве) для ТЕ поляризации от частоты света и направления распространения для оптимизированного микрорезонатора с внутриврезонаторными металлическими контактами, изображенном на рисунке 1. Диполь помещен в пучность электрического поля моды, изображенной на рисунке 1a (a,b) или в центр структуры (c).

Дополнительные линии усиления соответствуют краевым состояниям брэгговского отражателя. Видно, в частности, что для моды, которая ранее была нами выделена как имеющая самый низкий порог генерации (рисунок 1а, раздел 1) наблюдается и самое высокое усиление спонтанной эмиссии — на два порядка по сравнению со свободным пространством при нулевом нормальном излучении. Следует отметить, что эта же мода имеет и самый узкий пик в спектре отражения (рис. 2) и наибольшую энергию из всех трёх мод.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A.P. Vinogradov, A.V. Dorofeenko, S.G. Erokhin, M. Inoue, A.A. Lisyansky, A.M. Merzlikin, A.B. Granovsky, Surface state peculiarities at one-dimensional photonic crystal interfaces, *Phys. Rev. B.* 74, 045128 (2006).
2. M. Kaliteevski, I. Iorsh, S. Brand, R.A. Abram, J.M. Chamberlain, A.V. Kavokin, I.A. Shelykh, Tamm plasmon-polaritons: Possible electromagnetic states at the interface of a metal and a dielectric Bragg mirror, *Phys.Rev. B* 76, 165415 (2007).
3. M.E.Sasin, R.P.Seisyan, M. Kaliteevski, S. Brand, R.A. Abram, J.M. Chamberlain, A.Yu. Egorov, A.P. Vasil'ev, V.S. Mikhlin, A.V. Kavokin, Tamm plasmon-polaritons: slow and spatially compact light, *Appl. Phys. Lett.* 92(25), 251112 (2008).
4. T. Goto, A.V. Dorofeenko, A.M. Merzlikin, A.V. Baryshev, A.P. Vinogradov, M. Inoue, A.A. Lisyansky, A.B. Granovsky, Optical Tamm states in one-dimensional magnetophotonic structures, *Phys. Rev. Lett.* 101, 113902 (2008).
5. O. Gazzano, S. Michaelis de Vasconcellos, K. Gauthron, C. Symonds, J. Bloch, P. Voisin, J. Bellessa, A. Lemaître, P. Senellart, Evidence for confined Tamm plasmon modes under metallic microdisks and application to the control of spontaneous optical emission, *Phys. Rev. Lett.* 107, 247402 (2011).
6. C. Symonds, G. Lheureux, J.P. Hugonin, J.J. Greffet, J. Laverdant, G. Brucoli, A. Lemaitre, P. Senellart, J. Bellessa, Confined Tamm plasmon lasers, *Nano letters*, 13(7) 3179-3184 (2013).
7. O. Gazzano, S. Michaelis de Vasconcellos, K. Gauthron, C. Symonds, P. Voisin, J. Bellessa, A. Lemaitre, P. Senellart, Single photon source using confined Tamm plasmon modes, *Appl. Phys. Lett.* 100, 232111 (2012).
8. C. Symonds, A. Lemaitre, P. Senellart, M.H. Jomaa, S. Aberra Guebrou, E. Homeyer, G. Brucoli, J. Bellessa, Lasing in a hybrid GaAs/silver Tamm structure, *Appl. Phys. Lett.* 100, 121122 (2012).

9. K. Ding, M.T. Hill, Z.C. Liu, L.J. Yin, P.J. van Veldhoven, C.Z. Ning, Record performance of electrical injection sub-wavelength metallic-cavity semiconductor lasers at room temperature, *Optics Express* 21(4), 4729 (2013).
10. R. Brückner, A.A. Zakhidov, R. Scholz, M. Sudzius, S.I. Hintschich, H. Fröb, V.G. Lyssenko, K. Leo, Phase-locked coherent modes in a patterned metal-organic microcavity, *Nature photonics*, 6(5), 322-326 (2012).
11. M.A. Kaliteevski, A.A. Lazarenko, N.D. Il'inskaya, Yu.M. Zadiranov, M.E. Sasin, D. Zaitsev, V.A. Mazlin, P.N. Brunkov, S.I. Pavlov, A.Yu. Egorov, Experimental demonstration of reduced light absorption by intracavity metallic layers in Tamm plasmon-based microcavity, *Plasmonics*, 10(2), 281-284 (2015).
12. R. Brückner, M. Sudzius, S.I. Hintschich, H. Fröb, V.G. Lyssenko, M.A. Kaliteevski, I. Iorsh, R.A. Abram, A.V. Kavokin, K. Leo, Parabolic polarization splitting of Tamm states in a metal-organic microcavity, *Appl. Phys. Lett.* 100, 062101 (2012).
13. D.M. Beggs, M.A. Kaliteevski, S. Brand, R.A. Abram, V.V. Nikolaev, Stability of the photonic band gap in the presence of disorder, *Phys. Rev. B*, 73(3), 033106 (2006).
14. М.А. Калитеевский, В.А. Мазлин, К.А. Иванов, А.Р. Губайдуллин, Квантование электромагнитного поля в неоднородной среде на основе формализма матрицы рассеяния (S-квантование), *Оптика и спектроскопия* 119(5), 810–815 (2015).
15. М.А. Калитеевский, А.Р. Губайдуллин, К.А. Иванов, В.А. Мазлин, Квантование электромагнитного поля и анализ эффекта Парселла на основе формализма матрицы рассеяния, *Оптика и спектроскопия* 121(3), 446 – 456 (2016).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведённых исследований получены следующие результаты:

1) Разработана оптимизированная структура, которая может быть использована для создания вертикально-излучающих лазеров и других оптических устройств на основе таммовских плазмонов. Благодаря специфическому распределению электрического поля собственных состояний значительно уменьшено затухание внутри металлических слоёв. Это достигается из-за того, что на эти слои приходятся узлы поля.

2) Исследована модовая структура и зависимость затухания мод от ширины слоёв активной области. Найдены энергии гибридных мод, вычислены распределения электрического поля для каждой из них. Каждое распределение имеет узлы в металлических слоях, при этом две моды (первая и третья по величине энергии) — нечётные, а вторая — чётная.

3) Показано, что наименьшее затухание реализуется при ширине слоёв, отличной от длины волны. На длинах волн, соответствующих энергиям мод, наблюдаются пики в спектрах пропускания.

4) При помощи методики S-квантования вычислена вероятность спонтанной эмиссии в предложенной структуре — для высокоэнергетической нечётной моды вероятность спонтанной эмиссии увеличивается на два порядка по сравнению вероятностью в свободном пространстве.

Основные результаты, полученные в ходе проведённых исследований, опубликованы в 1 работе, изданной в журнале перечня Web of Science.

Таким образом, в результате выполнения исследований в течение этапа 2016 года все задачи, поставленные на данном этапе, выполнены полностью.

Сведения о публикациях по проекту

Основные результаты, полученные в ходе проведенных исследований, опубликованы в 1 работе, изданной в журнале перечня Web of Science:

1. А.А. Лазаренко, К.А. Иванов, А.Р. Губайдуллин, М.А. Калитеевский, Оптимизация вертикально-излучающего лазера с внутриврезонаторными металлическими слоями, ФТП (принята к печати на 2017 г., рег. номер 8419).

Тема 1.1.8.8. «Комплексное исследование физических основ технологии эпитаксиального роста прецизионных многослойных полупроводниковых наноструктур: синтез, измерение характеристик, компьютерное моделирование роста и свойств»

Этап 2016 года

СПИСОК ОСНОВНЫХ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

по теме 1.1.8.8. «Комплексное исследование физических основ технологии эпитаксиального роста прецизионных многослойных полупроводниковых наноструктур: синтез, измерение характеристик, компьютерное моделирование роста и свойств». Этап 2016 года

Организация-исполнитель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Санкт-Петербургский научный центр Российской академии наук (СПбНЦ РАН)

Руководитель темы: Е.В Никитина
н.с., к.ф.-м.н. (все разделы)

Исполнители темы: М.С. Соболев
м.н.с., к.ф.-м.н. (все разделы)

м.н.с. Е.В.Пирогов
(все разделы)

РЕФЕРАТ

Отчет 17 стр., 1 том, 10 рис., 2 табл., 19 ист., 1 прил.

МОЛЕКУЛЯРНО-ПУЧКОВАЯ ЭПИТАКСИЯ, МЕТАМОРФНЫЙ РОСТ, ТРАНЗИСТОРЫ С ВЫСОКОЙ ПОДВИЖНОСТЬЮ ЭЛЕКТРОНОВ

В соответствии с техническим заданием, в течение этапа 2016 года были проведены следующие исследования:

- разработаны конструкции многослойных гетероструктур в системе материалов InGaAlAs/GaAs для подавления прорастающих дислокаций в метаморфном буфере;

- проведен эпитаксиальный синтез методом молекулярно-пучковой эпитаксии метаморфных InAlGaAs буферных слоев на подложках GaAs;

- проведена комплексная диагностика структурных свойств метаморфных InAlGaAs буферных слоев на подложках GaAs;

- разработка конструкции транзисторных гетероструктур с метаморфным InGaAlAs/GaAs буфером;

- исследовано влияние различных технологических факторов роста и последовательность эпитаксиальных слоев на характеристики метаморфного буфера.

Основные результаты, полученные в ходе проведенных исследований, опубликованы в работе 1, изданной в журнале из перечня Web of Science.

Таким образом, в результате выполнения исследований в течение этапа 2016 года все задачи, поставленные на данном этапе, выполнены полностью.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

Русскоязычные сокращения

ГГц	- гигагерц
КПД	- коэффициент полезного действия
МИС	- монолитная интегральная схема
МПЭ	- молекулярно-пучковая эпитаксия
ММБ	- метаморфный буфер
СВЧ	- сверхвысокие частоты

Англоязычные термины

HEMT	- High electron mobility transistor (транзистор с высокой подвижностью электронов)
MHEMT	- метаморфный полевой транзистор с высокой подвижностью электронов
pHEMT	- pseudomorphic high electron mobility transistor (псевдоморфный транзистор с высокой подвижностью электронов)

ВВЕДЕНИЕ

Технология использования метаморфного буфера на настоящий момент широко используется для возможности эпитаксиального выращивания транзисторных [1] гетероструктур. Достигнутые результаты по метаморфному росту гетероструктур свидетельствуют о перспективности такого подхода, в том числе для создания транзисторов с высокой подвижностью электронов, лазеров [2], солнечных преобразователей энергии [3].

На рисунке 1 показана зависимость решеточных постоянных и ширины запрещенных зон некоторых полупроводниковых материалов.

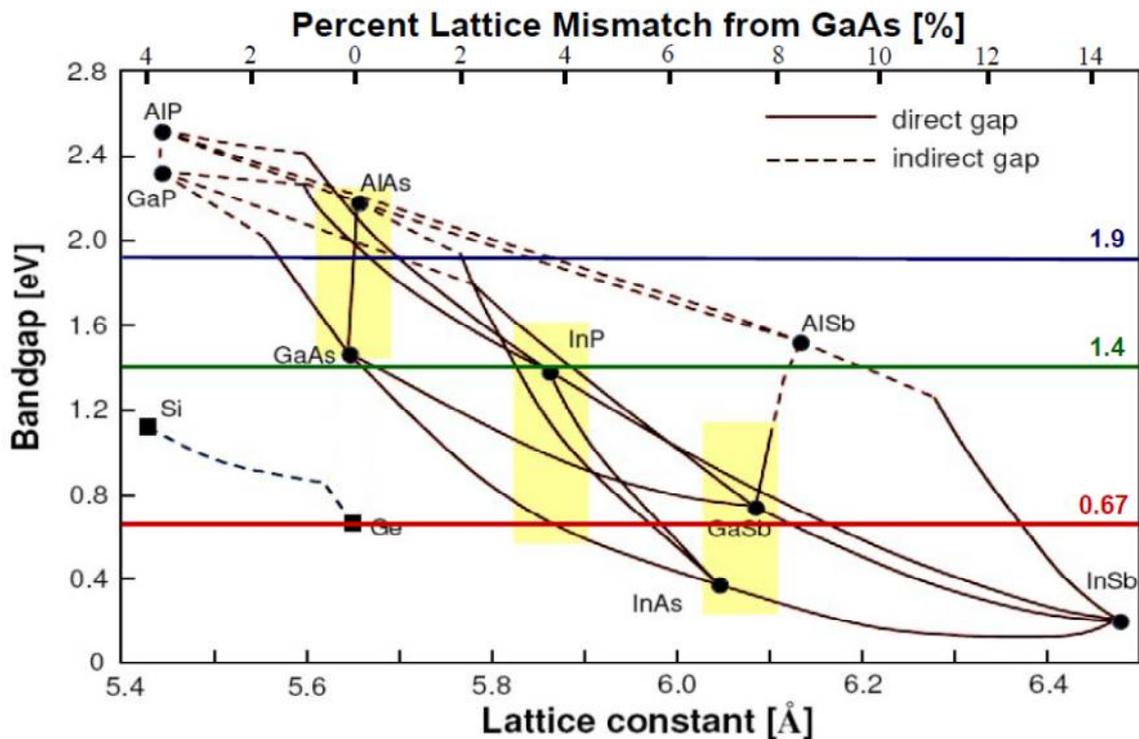


Рисунок 1 – Зависимость решеточных постоянных и ширины запрещенных зон некоторых полупроводниковых материалов

Постоянные решетки твердых растворов $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ и $\text{In}_{0,52}\text{Al}_{0,48}\text{As}$ совпадают с постоянной решетки подложки фосфида индия.

Однако подложки InP по сравнению с GaAs подложками обладают существенными недостатками, такими как меньший размер коммерчески

доступных пластин, высокая хрупкость и высокая цена, что затрудняет производство приборов на их основе. В связи с этим существует интерес к так называемым метаморфным транзисторным гетероструктурам на подложках GaAs, в которых использование специфических технологических режимов выращивания буферного слоя In(Ga)AlAs позволяет перейти от постоянной решетки GaAs к большей постоянной решетки в структуре (вплоть до постоянной решетки, соответствующей InP подложки и более).

Значительное различие постоянных решетки InP и GaAs (~3,5 %) приводит к невозможности прямого эпитаксиального выращивания на подложках GaAs сравнительно толстых, структурно совершенных слоев, постоянная решетки которых совпадала бы с InP, так как в этом случае релаксация упругих напряжений сопровождается формированием дислокаций, прорастающих на всю толщину эпитаксиального слоя.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

1.1 Метаморфные гетероструктуры в системе материалов AlGaAs/InGaAs на подложках арсенида галлия

Значительное различие постоянных решетки InP и GaAs (~3,5 %) приводит к невозможности прямого эпитаксиального выращивания на подложках GaAs сравнительно толстых, структурно совершенных слоев, постоянная решетки которых совпадала бы с InP, так как в этом случае релаксация упругих напряжений сопровождается формированием дислокаций, прорастающих на всю толщину эпитаксиального слоя. В общем случае релаксация напряжения рассогласования при осаждении переходного (метаморфного) буферного слоя на поверхности подложки GaAs сопровождается формированием как дислокаций несоответствия интерфейсного типа, распространяющихся вдоль гетерограницы буферный слой/подложка, так и прорастающих дислокаций, которые распространяются вдоль направления роста. Образование подобного рода дефектов может значительно влиять на транспортные свойства структуры, снижая подвижность носителей заряда за счет дополнительного рассеяния.

Метаморфный буфер выращивается таким образом (см. рисунок 2), что большинство дислокаций не распространяется в направлении роста, а содержится лишь внутри переходного слоя [4, 5, 6].

В то же время, возможность создания метаморфных структур на GaAs, чьи транспортные и структурные характеристики не уступали бы характеристикам гетероструктур на InP, затруднена не полным подавлением прорастания дислокаций в активные слои структуры и возникновением микрорельефа поверхности [6].

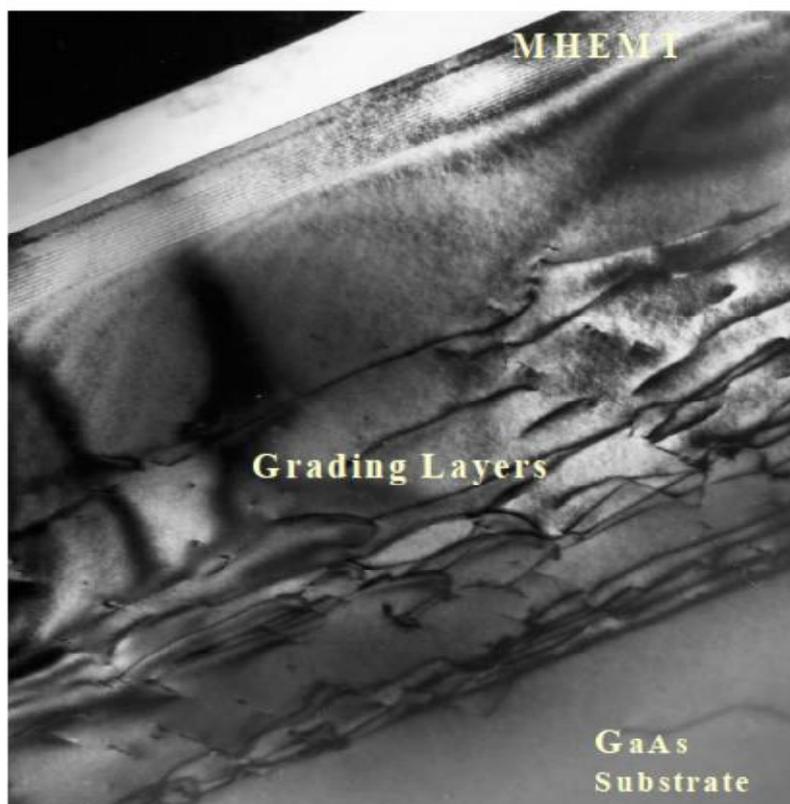


Рисунок 2 – Изображение метаморфной НЕМТ гетероструктуры, полученное с помощью растрового микроскопа [6].

Метаморфный буферный слой выполняет две функции. Первая – он изменяет постоянную решетки от подложки GaAs к активному слою с большим содержанием индия. Вторая – захватывает дислокации и препятствует их попаданию в активные слои гетероструктуры. [7]

Известны различные методы подавления прорастающих дислокаций.

- Метаморфный слой выращивается при пониженной температуре. Осаждение буферного слоя при достаточно низкой температуре (≤ 400 °C) дает возможность ограничить большинство дислокаций в пределах буферного слоя и препятствовать их распространению в верхние слои. Примечательно, что морфология поверхности роста в значительной степени зависит от температуры подложки во время осаждения буферного слоя. Было замечено, что при слишком низкой температуре ~ 350 °C осуществляется трехмерный режим роста, однако ситуация меняется при повышении температуры до 400 °C.

- Используются различные материалы для метаморфного буферного слоя на подложке GaAs, такие как InGaAs [8], InAlAs [9], InGaP [7], AlGaInAs [10] и AlGaAsSb [6]. Среди этих материалов, InAlAs обладает несколькими преимуществами, например, слой, содержащий Al, имеет меньший ток утечки, чем слой InGaAs, наличие Al улучшает изоляционные свойства.
- Используются различные профили изменения молярной доли арсенида индия в метаморфном буферном слое (например, линейный, ступенчатый). [11, 12]
- Используются дополнительные методы для подавления прорастающих дислокаций, например, использование в метаморфном буферном слое сверхрешеток.

Использование оптимальных условий роста способствует подавлению пронизывающих дислокаций и получению атомно-гладких интерфейсов, необходимых для сокращения рассеивания на шероховатостях гетерограниц, что увеличивает подвижность носителей заряда в двумерном электронном газе.

1.2 Особенности метаморфных транзисторных гетероструктур в системе материалов AlGaAs/InGaAs на подложках арсенида галлия

Монолитные интегральные схемы и устройства на основе фосфида индия (InP) представляют собой весьма перспективное решение для модулей систем связи, где требуется малые уровни шума [13]. Устройства, выполненные на подложках этого типа, демонстрируют отличные характеристики и идеально подходят для телекоммуникационных приложений.

Например, НЕМТ-транзисторы на основе InP имеют низкий коэффициент шума, высокую выходную мощность, малое рабочее напряжение, высокий КПД и очень высокое быстродействие. Дрейфовая скорость носителей заряда у фосфида индия в 1,5 раза больше, чем у арсенида галлия. В InGaAs канале электрон достигает подвижности $10000 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, при высокой плотности заряда в слое двумерного электронного газа $(3\div 4,5)\cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$. [14]

Хотя увеличение мольной доли In в канале ведет к улучшению транспортных свойств (подвижности) и концентрации носителей в канале, а также лучшему ограничению электронов, возможности по увеличению содержания In в канале для структур на подложках фосфида индия ограничены формированием дислокаций несоответствия из-за существенного различия постоянных решетки InP и InAs. По этой же причине предельная толщина канала для заданного состава также ограничена некоторым критическим значением. [15,16].

Используя метаморфный буфер на подложке GaAs мы сможем получить гетероструктуры с параметрами не хуже, чем при использовании InP подложки.

В высокомоощных метаморфных НЕМТ содержание арсенида индия в InAlAs/InGaAs составляет (35-40) % для увеличения разрыва зон и барьера Шоттки. Энергия запрещенной зоны у InGaAs и InAlAs уменьшается с увеличением концентрации арсенида индия, в то время как разрыв зоны проводимости имеет максимум при концентрации арсенида In около 30 %, когда InAlAs становится прямозонным. [17]. В маломощных НЕМТ содержание арсенида индия в InGaAs может возрастать до (65-70) % для увеличения подвижности электронов и дрейфовой скорости.

1.3 Современные мировые достижения в области технологии транзисторов с высокой подвижностью электронов на основе InP и метаморфных транзисторов на основе GaAs

В последние годы за рубежом наблюдается быстрое развитие разработок и производства МИС миллиметрового диапазона для обеспечения развития телекоммуникационных технологий, систем радиолокации высокого разрешения, спутниковой связи, мониторинга окружающей среды, антитеррористических систем и др.

Основой МИС диапазона частот 30-38 ГГц являются МНЕМТ и рНЕМТ на подложках GaAs и InP. Причем, в последние годы гетероструктуры на InP в данных диапазонах частот вытесняются более дешевыми и технологичными

метаморфными гетероструктурами МНЕМТ на GaAs, которые позволяют создавать приборы практически с такими же шумовыми и усилительными параметрами, но с более высокой (в 1,5-2 раза) выходной мощностью. Уменьшение длины затвора транзисторов до 0,15 мкм, а затем до 0,1 мкм позволило увеличить частоту отсечки по току до 150-200 ГГц. В результате были улучшены все основные параметры МИС, например, коэффициент шума снижен с 3,5-4 дБ до 2,2-3 дБ на частоте 60 ГГц, удельная выходная мощность МНЕМТ достигла 360 мВт/мм на частоте 100 ГГц.

ИСВЧПЭ РАН разработал комплект копланарных МНЕМТ усилителей миллиметрового диапазона волн на основе отечественной GaAsгетероструктуры 0,13 мкм МНЕМТ технологии ИСВЧПЭ РАН. На рисунке 3 представлены топология однокаскадного и двухкаскадного МИС, а также параметры усилителей.[18]

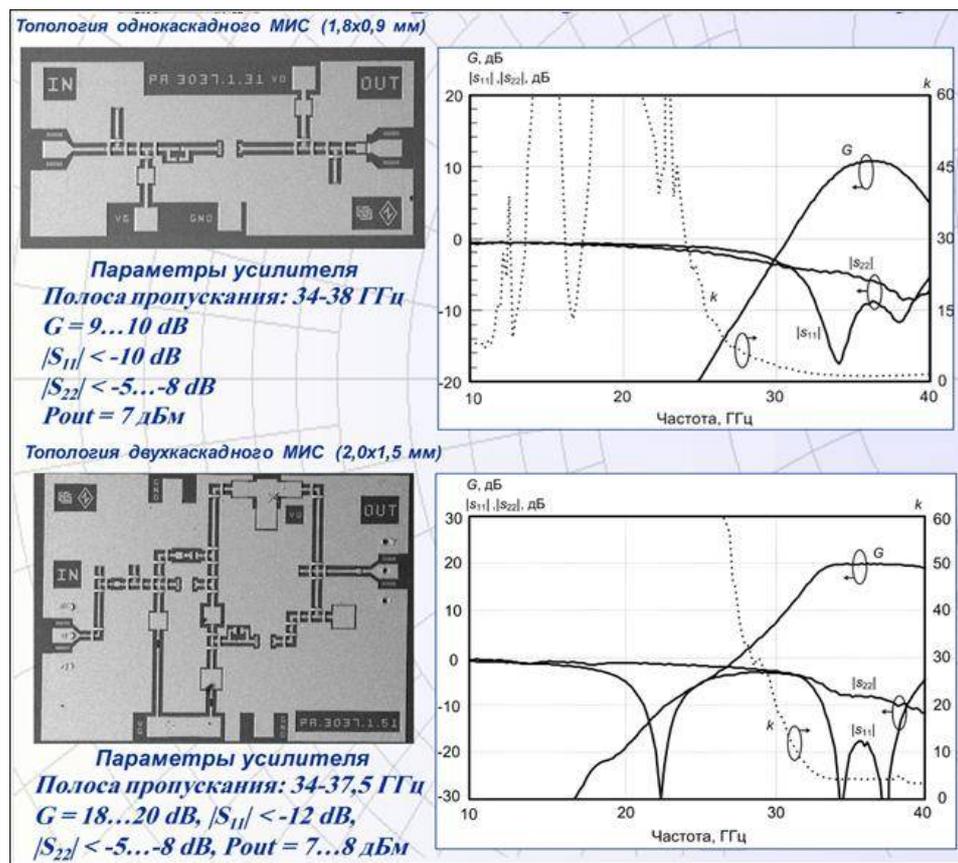


Рисунок 3 – Фотография и параметры однокаскадного и двухкаскадного МИС на основе mNEMT GaAs, разработанных ИСВЧПЭ РАН[18]

Французская фирма OMMIC объявила о выпуске нового малошумящего усилителя CGY2190UH/C2, с рабочими частотами 70-110 ГГц. [19]

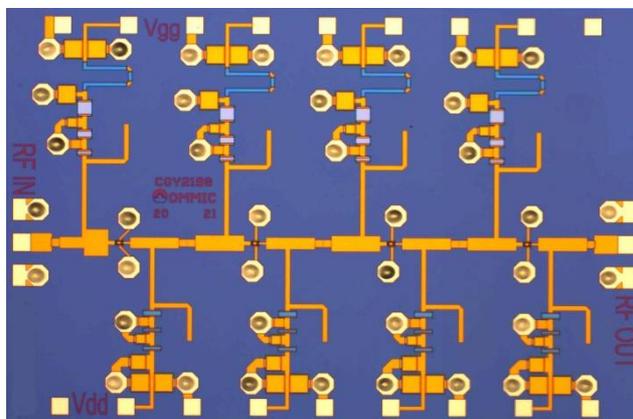


Рисунок 4 – Фотография четырехкаскадного малошумящего усилителя CGY2190UH/C2 фирмы OMMIC, работающего в диапазоне 70-110 ГГц с усилением от 23 дБ до 30 дБ и коэффициентом шума 2,8 дБ на частоте 90 ГГц. [19]

CGY2190UH/C2 – это четырехкаскадный усилитель, работающий в диапазоне частот 70-110 ГГц с усилением от 23 дБ до 30 дБ и коэффициентом шума 2,8 дБ на частоте 90 ГГц. Такая МИС потребляет исключительно мало мощности и работает от напряжения 1 В при токе 30 мА. CGY2190UH/C2 был разработан для использования в активных и пассивных системах визуализации миллиметрового диапазона на частотах от 80 до 100 ГГц. Однако он также подходит для связи малой дальности с высокой пропускной способностью в диапазонах 71-77 ГГц и 81-87 ГГц.

МИС произведена с помощью 70 нм МНЕМТ D0071H технологии. МНЕМТ технология позволяет сочетать высокую производительность транзисторов на подложках InP с большим размером и механической прочностью, а также низкой ценой подложек GaAs.

2 Конструкция и метод получения бездислокационного метаморфного буфера на подложке GaAs

Основная сложность метаморфных транзисторов заключается в трудности получения бездислокационного буфера, который позволит уйти от постоянной решетки подложки GaAs к большим постоянным решеткам, вплоть до постоянной решетки InP.

Задачей, решаемой в данной работе, было разработка конструкции многослойных гетероструктур в системе материалов InGaAlAs/GaAs для подавления прорастающих дислокаций в метаморфном буфере. Для успешного выполнения данной задачи, необходимо уменьшение плотности дислокаций в активной области наногетероструктуры и уменьшение шероховатости поверхности и гетерограниц наногетероструктуры. При определенных условиях сеть дислокаций не распространяется в направлении роста и не проникает в активные слои структуры, а «замыкается» внутри этого переходного метаморфного буферного слоя.

Для исследования конструкции метаморфного буферного слоя была выращена серия гетероструктур.

Первый образец R1 имел градиентный метаморфный буфер (ММБ) $\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$, в котором молярная доля арсенида индия, y , линейно изменялась от 0,1 до 0,45 отн.ед. толщиной 1,5 мкм. На рис. 5 показано изображение скола образца R1, полученное с помощью растрового микроскопа Supra 25. На фотографии хорошо видно большое число прорастающих дислокаций. При большом количестве прорастающих дислокаций невозможным оказывается даже получение контактного слоя приборной гетероструктуры, так как практически все носители, внесенные в контактный слой при легировании кремнием, оказываются захваченными прорастающими дислокациями.

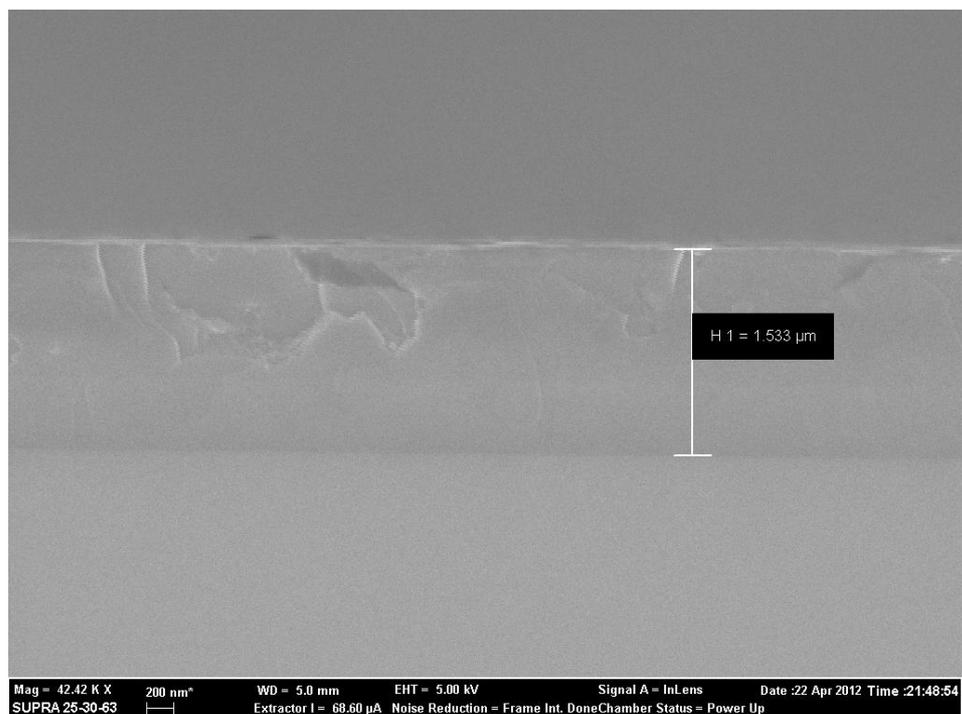


Рисунок 5 – Изображение скола образца R1, полученное с помощью растрового микроскопа Supra 25

Образец R2 имел в качестве ММБ слои $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с ступенчатым изменением состава. Буфер состоял из трех слоев толщиной 150 нм с составом $\text{In}_{0.17}\text{Al}_{0.83}\text{As}$, $\text{In}_{0.35}\text{Al}_{0.65}\text{As}$ и $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$, соответственно. На рисунке 6 показано изображение скола образца R2, полученное с помощью растрового микроскопа Supra 25. Напряжения, возникающие при росте слоев такого ММБ, приводят не только к образованию прорастающих дислокаций, но и к сильной шероховатости поверхности, шероховатость составляет десятки нанометров.

Температура подложки при росте метаморфного буфера гетероструктур R1 и R2 составляла 400 °С.

При снижении температуры подложки при эпитаксиальном росте буферного слоя до 370 °С, морфология поверхности улучшилась и число прорастающих дислокаций снизилось.

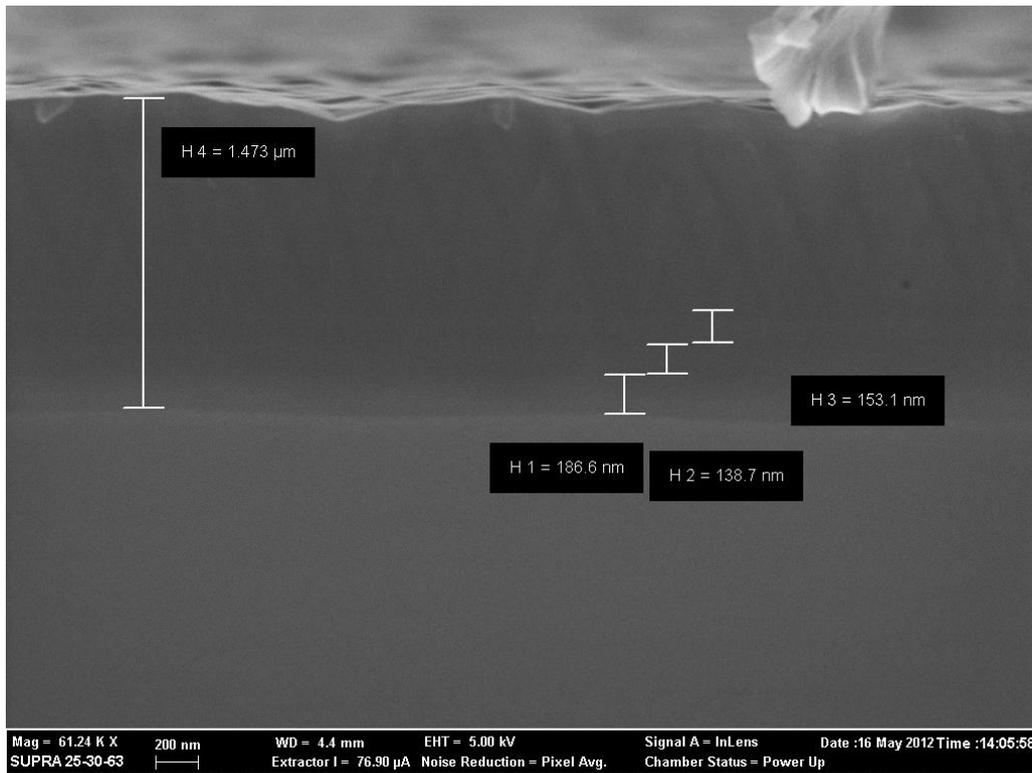


Рисунок 6 – Изображение скола образца R2, полученное с помощью растрового микроскопа Supra 25

Для дальнейшего подавления проникновения дислокаций в верхние слои наногетероструктуры в качестве ММБ использовались три сверхрешетки $\text{In}_{x_1}\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x_1-y}\text{As}/\text{In}_{x_2}\text{Al}_{1-x_2}\text{As}$, постоянная кристаллической решетки по мере выращивания метаморфного буфера ступенчато увеличивается и достигает своего максимального значения при выращивании завершающего слоя. Сверхрешетки приводят к образованию короткопериодных полей упругой деформации, и отсутствию более дальнедействующего поля упругой деформации в полупроводниковом кристалле. Короткопериодные деформационные поля приводят к изгибанию прорастающих в активную область дислокаций, а также препятствуют развитию микрорельефа поверхности, то есть уменьшают шероховатости поверхности и гетерограниц наногетероструктуры.

На рисунке 7 представлено изображение скола метаморфной гетероструктуры R3, которая имеет в своем составе три сверхрешетки

$\text{In}_{x1}\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x1-y}\text{As}/\text{In}_{x2}\text{Al}_{1-x2}\text{As}$. Прорастающих дислокаций на этом рисунке визуально не наблюдается. Морфология поверхности значительно улучшилась, и шероховатость составляет единицы нанометров.

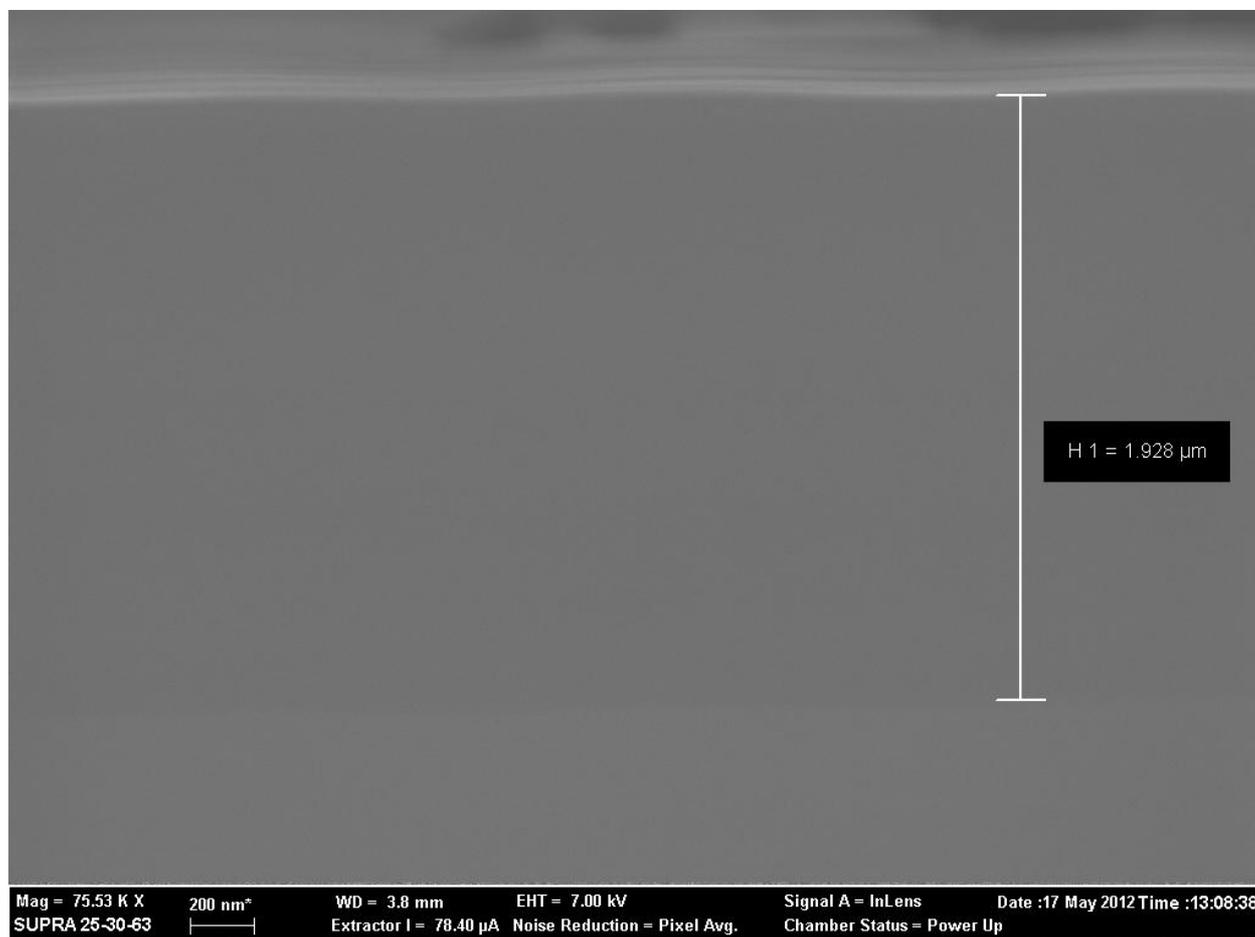


Рисунок 7 – Изображение скола образца R3, полученное с помощью растрового микроскопа Supra 25

Таким образом, используя сверхрешетки $\text{In}_{x1}\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x1-y}\text{As}/\text{In}_{x2}\text{Al}_{1-x2}\text{As}$ получили высококачественный (с низким числом порастающих дислокаций и малой шероховатостью) метаморфный буфер, который обеспечивает возможность дальнейшего выращивания метаморфных гетероструктур транзисторов с высокой подвижностью электронов на подложках GaAs, приборные характеристики которых не уступают характеристикам наногетероструктур на подложках InP по максимальным значениям подвижности и концентрации электронов в канале.

3 Влияние конструкции метаморфного буферного слоя на электрофизические параметры гетероструктуры метаморфного InGaAs/GaAs транзистора с высокой подвижностью электронов

В данной главе исследуется влияние конструкции ММБ на концентрацию и подвижность электронов в канале метаморфного НЕМТ-транзистора.

Исследуемые образцы выращивались на полуизолирующих подложках GaAs с ориентацией (100) методом молекулярно-пучковой эпитаксии на установке Riber 49 (Франция). Транзисторные наногетероструктуры состояли из ММБ, переходного слоя $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ и транзисторных слоев. Исследуемые образцы отличались только конструкцией ММБ.

Образец №1 имел в качестве ММБ слой $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с градиентным изменением состава от $x=0$ до $x=0.52$ толщиной 1 мкм.

Образец №2 имел в качестве ММБ слои $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с ступенчатым изменением состава. Буфер состоял из трех слоев толщиной 330 нм с составом $\text{In}_{0.17}\text{Al}_{0.83}\text{As}$, $\text{In}_{0.35}\text{Al}_{0.65}\text{As}$ и $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$, соответственно.

Образец №3 включает в себя три сверхрешетки $\text{In}(\text{Al})\text{GaAs}/\text{InAlAs}$ различной толщины и состава (подробно состав и последовательность слоев ММБ представлен в патенте на полезную модель №139673). Средний параметр кристаллической решетки ММБ возрастает ступенчато в сверхрешетках $\text{In}(\text{Al})\text{GaAs}/\text{InAlAs}$. Общая толщина ММБ третьего образца составляла 1 мкм.

Во всех образцах ММБ выращивался при пониженной температуре подложки (643 К).

Для сравнения приборных характеристик, была изготовлена транзисторная гетероструктура (образец №4) на подложке InP, транзисторные слои которого совпадали с транзисторными слоями исследуемых метаморфных гетероструктур.

Исследование электрофизических параметров образцов (подвижность μ_e и концентрация n носителей заряда) проводилось на установке для измерения эффекта Холла HMS-3000, Есориа при $T=300$ К и $T=77$ К. В таблице 1

представлены значения концентрации и подвижность носителей заряда в канале транзисторных гетероструктур.

Таблица 1 – Электрофизические параметры исследуемых образцов

Номер образца	Концентрация носителей заряда в канале, n_s , cm^{-2}		Подвижность носителей заряда, μ , $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$	
	T=300 К	T=77 К	T=300 К	T=77 К
Образец 1	$2.41 \cdot 10^{12}$	$2.08 \cdot 10^{12}$	5200	15200
Образец 2	$3.07 \cdot 10^{12}$	$2.87 \cdot 10^{12}$	7470	23200
Образец 3	$3.15 \cdot 10^{12}$	$3.12 \cdot 10^{12}$	8880	26400
Образец 4	$3.28 \cdot 10^{12}$	$3.11 \cdot 10^{12}$	9670	32100

Уровень легирования, состав и условия роста транзисторных слоев исследуемых гетероструктур идентичны, и влияние на концентрацию и подвижность носителей заряда в канале оказывает только буферные слои, так как остаточные дислокации из ММБ проникают в активные слои гетероструктуры.

Использование ММБ с $\text{In}(\text{Al})\text{GaAs}/\text{InAlAs}$ сверхрешетками (образец №3) приводит к наибольшему соответствию параметров транзисторного структуры с InP транзистором (образец №4). Как показано в п.2 конструкция такого ММБ приводит к наименьшему числу прорастающих дислокаций в транзисторные слои. Из данных таблицы 1 видно, что при одинаковой концентрации носителей в канале для трех образцов (образцы №№2, 3, 4) самая низкая подвижность электронов в канале для образца 2, что указывает на большую дефектность структуры. Это связано как с большим количеством прорастающих дислокаций, так и с большей шероховатостью интерфейсов, что приводит к рассеиванию носителей в канале. Образец №1 показал значительно более низкие значения концентрации носителей в канале, что свидетельствует о захвате носителей

глубокими центрами из-за высокой концентрации прорастающих дислокаций в активных слоях гетероструктуры.

Таким образом, образец с ММБ на основе In(Al)GaAs/InAlAs сверхрешеток имеет наименьшую плотность прорастающих дислокаций в активные слои структуры и показал значения концентрации и подвижности носителей в канале транзисторной гетероструктуры сравнимые со значениями для InP транзисторной гетероструктуры.

4 Влияние конструкции метаморфного буферного слоя на сохраняемость параметров метаморфного InGaAs/GaAs транзистора с высокой подвижностью электронов

В процессе работы прибора, имеющего в своей основе гетероструктуру с ММБ, происходит разогрев, что может приводить к «прорастанию» дислокаций из ММБ буфера в активные слои структуры, что неизменно приведет к деградации прибора. С течением времени также возможна ускоренная деградация приборов с ММБ по сравнению с гетероструктурами без ММБ.

В данной главе исследуется влияние конструкции ММБ на сохраняемость параметров (концентрацию и подвижность электронов в канале) метаморфного НЕМТ-транзистора. Описание исследуемых образцов представлено в п.4 данного отчета. Задачей исследований является контроль стабильности параметров-критериев годности образцов №№1-4 посредством их измерения через определенные интервалы времени (каждые полгода) в течение срока исследования (2 года) и сравнения с исходными значениями.

Исследования на сохраняемость проводили методом длительного хранения согласно п.2.2 ГОСТ 21493-76. Образцы №№1-4 в течение проведения исследований хранились при следующих условиях: температура окружающего воздуха от 15 до 35 °С; относительная влажность воздуха не более 80 % при 25 °С.

На рисунке 8 представлена зависимость концентрации носителей заряда при комнатной температуре в канале транзисторных гетероструктур с различной конструкцией ММБ (образцы №№1-3) и транзисторной гетероструктуры на подложке InP (образец №4) от срока сохраняемости образцов.

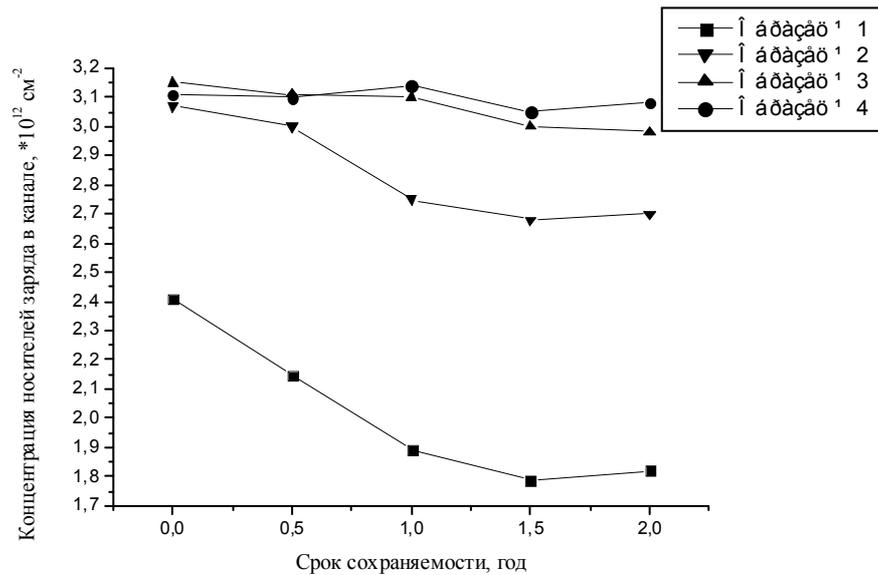


Рисунок 8 – Зависимость концентрации носителей заряда при комнатной температуре в канале транзисторных гетероструктур образцов №№1-4 от срока сохраняемости образцов.

Значение концентрации носителей заряда для транзисторных гетероструктур с конструкцией ММБ, содержащая три In(Al)GaAs/InAlAs сверхрешетки (образец №3) и транзисторной гетероструктура на подложке InP осталось во время всего срока исследования на сохраняемость в пределах погрешности измерения. Это указывает на то, что использование ММБ с In(Al)GaAs/InAlAs сверхрешетками подавляет проращение дислокаций в активные слои структуры при хранении гетероструктуры при комнатной температуре. Концентрация носителей заряда в канале для образца №2, имеющий в качестве ММБ слои $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с ступенчатым изменением состава, уменьшилась в течение срока сохраняемости на 10%, что свидетельствует о оставшихся напряжениях в структуре, приводящие со временем к увеличению прорастающих дислокаций. Концентрация носителей заряда в канале для образца №1, имеющий в качестве ММБ слой $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с градиентным изменением состава, значительно уменьшилась в течение года, а потом перестала уменьшаться, что указывает на релаксацию оставшихся напряжений в структуре.

На рисунке 9 представлена подвижность носителей заряда в канале транзисторных гетероструктур образцов №№1-4 при комнатной температуре.

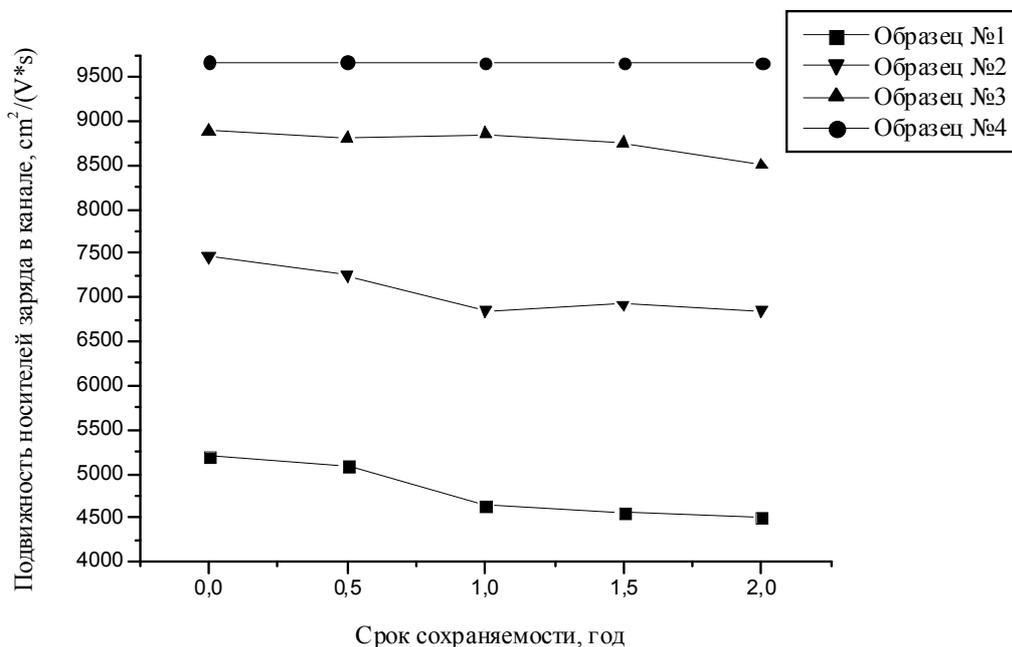


Рисунок 9 – Зависимость подвижности носителей заряда при комнатной температуре в канале транзисторных гетероструктур образцов №№1-4 от срока сохраняемости образцов.

Значение подвижности носителей заряда в канале транзисторных гетероструктур образцов №№3,4 осталось во время всего срока исследования на сохраняемость в пределах погрешности измерения. Значение подвижности носителей заряда в канале транзисторных гетероструктур образцов №№1,2 уменьшилось на величину 13 и 7%, соответственно, что говорит о появлении дополнительной шероховатости образцов со временем из-за релаксации остаточных напряжений в метаморфном буфере.

Таким образом, значение концентрации и подвижности носителей заряда в канале транзисторной гетероструктуры с ММБ на основе $\text{In}(\text{Al})\text{GaAs}/\text{InAlAs}$ сверхрешеток (образец №3) осталось во время всего срока исследования на сохраняемость в пределах погрешности измерения и сравнимы со значениями для InP транзисторной гетероструктуры.

5 Влияние конструкции переходного слоя $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ на транспортные характеристики метаморфного транзистора с высокой подвижностью электронов

Большинство дислокаций, возникающих в процессе эпитаксиального роста из-за рассогласования постоянных решеток, остается в ММБ, однако для препятствия их распространения в направлении роста и попадания в активные слои транзисторной структуры создается толстый ненапряженный переходный слой $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ между ММБ и транзисторными слоями гетероструктуры.

В данной главе исследуется влияние толщины переходного слоя $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ на подвижность электронов в канале метаморфного НЕМТ.

Исследуемые образцы выращивались на полуизолирующих подложках GaAs с ориентацией (100) методом молекулярно-пучковой эпитаксии на установке Riber 49 (Франция). Транзисторные наногетероструктуры состояли из ММБ, переходного слоя $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ и транзисторных слоев. Исследуемые образцы отличались только толщиной переходного слоя $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$. Схема расположения слоев гетероструктур представлена на рисунке 10.

ММБ включает в себя три сверхрешетки $\text{In}(\text{Al})\text{GaAs}/\text{InAlAs}$ различной толщины и состава (подробно состав и последовательность слоев ММБ представлен в патенте на полезную модель №139673). Средний параметр кристаллической решетки ММБ возрастает ступенчато в сверхрешетках $\text{In}(\text{Al})\text{GaAs}/\text{InAlAs}$. ММБ выращивался при пониженной температуре подложки (643 К). Осаждение буферного слоя при достаточно низкой температуре (≤ 673 К) дает возможность ограничить большинство дислокаций в пределах буферного слоя и препятствовать их распространению в верхние слои.

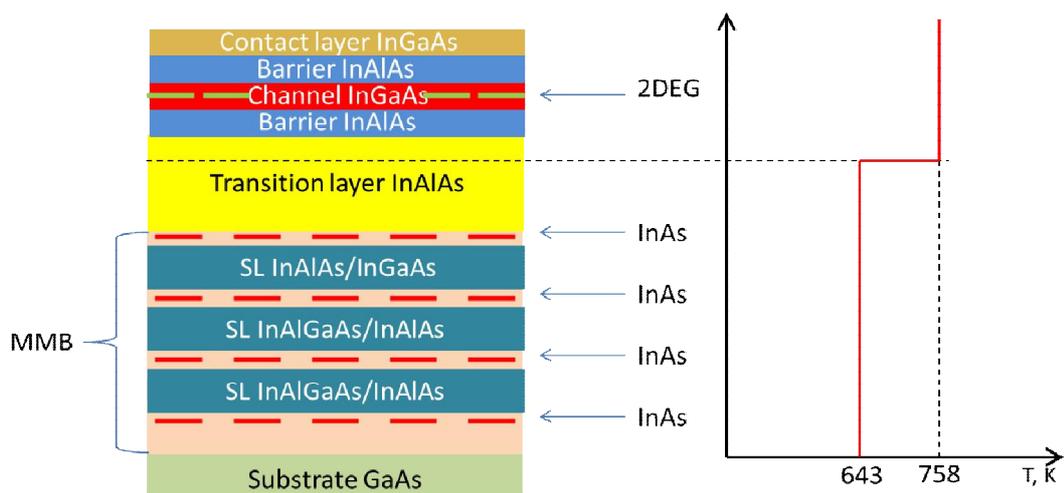


Рисунок 10 – Схематичное расположения слоев гетероструктур и температуры эпитаксиального роста.

Для предотвращения возникновения напряжений в переходном слое, средний параметр кристаллической решетки верхней части ММБ (300 нм) совпадает с параметром кристаллической решетки переходного слоя $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$.

После ММБ выращивался ненапряженный переходный слой $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ в два этапа: первая часть переходного слоя выращивалась при пониженной температуре подложки (643 К), толщиной 500 нм (образец 1) или 1000 нм (образец 2 и 3); затем температура поднималась и выращивалась вторая часть переходного слоя при температуре подложки 758 К, толщиной 200 нм (образец 1 и 2) или 1100 нм (образец 3) (рис. 1).

Сверху переходного слоя выращивалась транзисторная структура при температуре подложки 758 К, состоящая из канала $\text{In}_{0.67}\text{Ga}_{0.33}\text{As}$ толщиной 12 нм, в котором образуется двумерный электронный газ, двух барьерных областей $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$, легированных кремнием и $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ контактного слоя. Легированные барьеры $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ были пространственно отделены от канального слоя нелегированными областями $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ для предотвращения рассеяния электронов на примесях.

Высокая температура подложки при осаждении транзисторных слоев гетероструктур необходима для получения материала высокого структурного качества. Однако при увеличении температуры подложки с 643 К до 758 К возникают напряжения в ММБ, которые могут привести к прорастанию дислокаций в транзисторные слои, повышению шероховатости гетерограниц и поверхности гетероструктуры. Дислокации приводят к резкому снижению подвижности носителей двумерного электронного газа, а высокое значение шероховатости гетерограниц приводит к рассеянию носителей заряда и уменьшению подвижности носителей заряда двумерного электронного газа канала транзисторной гетероструктуры, что пагубно влияет на рабочие параметры будущего прибора.

Для сохранения высокого структурного качества транзисторных слоев структуры, с одной стороны, и для препятствия прорастания дислокаций из ММБ в верхние слои структуры, с другой стороны, необходимо подобрать оптимальные толщины и температурные режимы выращивания переходного слоя $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$.

Исследование электрофизических параметров образцов (подвижность μ_e и концентрация n носителей заряда) проводилось на установке для измерения эффекта Холла HMS-3000, Есоріа при $T=300$ К и $T=77$ К.

Измерения среднеквадратичной шероховатости поверхности (R_q) образцов производились на сканирующем зондовом атомно-силовом микроскопе Dimension 3100 фирмы «Veeco Instruments»(США). Размер кадра сканирования составлял 25×25 μm . Результаты измерений представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Электрофизические параметры образцов и значения шероховатости

	Концентрация носителей заряда в канале, n_s , cm^{-2}		Подвижность носителей заряда, μ , $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$		Среднеквадратичная шероховатость поверхности (R_q), nm
	T=300 К	T=77 К	T=300 К	T=77 К	
Образец 1	$3.10 \cdot 10^{12}$	$2.72 \cdot 10^{12}$	7200	22500	12.1
Образец 2	$3.15 \cdot 10^{12}$	$3.12 \cdot 10^{12}$	8880	26400	11.2
Образец 3	$3.03 \cdot 10^{12}$	$2.78 \cdot 10^{12}$	7790	24600	24.0

Из данных таблицы видно, что при одинаковой концентрации носителей в канале для трех исследуемых образцов самая низкая подвижность электронов в канале для образца 1, что указывает на высокую дефектность структуры. Это может быть связано с недостаточно толстым переходным слоем $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ (700 nm). Однако образец 1 не демонстрирует большую величину среднеквадратичной шероховатости поверхности (12.1 nm).

Увеличение толщины переходного слоя за счет увеличения слоя, выращенного при пониженной температуре (образец 2), приводит к незначительному уменьшению шероховатости поверхности и значительному увеличению подвижности электронов в канале. Такое сильное увеличение подвижности электронов в канале говорит о меньшей плотности прорастающих дислокаций в канале транзисторной структуры по сравнению с образцом 1. Необходимость роста транзисторных слоев при достаточно высокой температуре приводит к прорастанию дислокаций из ММБ в верхние слои структуры. Использование толстого (более 1000 nm, выращенного при пониженной температуре) переходного $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ слоя позволяет вырастить верхние транзисторные слои высокого кристаллического качества.

Увеличение толщины переходного слоя до 2100 nm (образец 3) за счет увеличения слоя, выращенного при температуре 758 К, значительно ухудшает морфологию поверхности и транспортные свойства канала. Это может быть

связано с тем, что при пониженной температуре (643 К) дислокации удерживались внутри ММБ, однако при повышении температуры и эпитаксиальном росте слоя $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ толщиной 1100 нм при температуре 758 К, дислокации начали распространяться в верхние слои гетероструктуры и проникать в транзисторные слои, ухудшая транспорт носителей.

При понижении температуры с 300 К до 77 К для образцов 1 и 3 концентрация носителей заряда значительно уменьшается. Это может быть связано с наличием глубоких донорных уровней и подавлением процессов термоэмиссии заряда с места локализации при низкой температуре. В то же время, концентрация носителей заряда в канале образца 2 практически не меняется при понижении температуры. Это свидетельствует о малом количестве глубоких уровней и высоком структурном совершенстве образца 2.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что конструкция переходного слоя $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ имеет значительное влияние на морфологию поверхности и электрофизические параметры транзисторной гетероструктуры.

Образец 2 обладает оптимальной конструкцией переходного слоя $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$. Такая конструкция позволяет подавлять прорастание дислокаций несоответствия в верхние слои гетероструктуры и препятствует развитию микрорельефа поверхности гетероструктуры. Шероховатость поверхности составила 11.2 нм. Такая величина шероховатости не приводит к катастрофическому уменьшению подвижности электронов в канале и позволяет достичь высоких значений подвижности.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Heyn C., Mendach S., Lohr S., Beyer S., Hansen W., Growth of shallow InAs HEMTs with metamorphic buffer, *Journal of Crystal Growth*, V.251, pp.832-836 (2003);
- 2 Kirch J., Garrod T., Kim S., Park J.H., Shin J.C., Mawst L.J., Kuech T.F., Song X., Babcock S.E., Vurgaftman I., Meyer J.R., Kuan T.S., InAs(y)P(1-y) metamorphic buffer layers on InP substrates for mid-IR diode lasers, *Journal of Crystal Growth*, V.312, pp.1165-1169, (2010);
- 3 R.K. Jones et al., “Status of 40% Production Efficiency Concentrator Cells at Spectrolab”, *IEEE PVSC* **35**, 2010;
- 4 J.W. Matthews and A.E. Blakeslee. [Text] / *J. Cryst. Growth*. -1974. - 27, 118
- 5 W.E. Hoke, P.J. Lemonias, J.J. Mosca. [Text] / *J.Vac.Sci. Technol.* - 1999. - B 17 (3) 1131;
- 6 M. Zaknoune, B. Bonte, C. Gaquiere. [Text] / *IEEE Electron Device Lett.* – 1998. - 9 (9), 345;
- 7 M. Behet, K.Van der Zanden, G.Borghs. [Text] / *Appl.Phys.Lett.* – 1998. - 73, 2760;
- 8 Yuan K, Radhakrishnan K, Zheng HQ, et al. [Text] / *Mat Sci Semicond. Proc.* – 2001. – 4, 637
- 9 Chang JCP, Chen J, Fernandez JM, et al. [Text] / *Appl. Phys. Lett.* – 1992, - 60, 1129
- 10 Cordier Y, Ferre D. [Text] / *J. Cryst. Growth.* – 1999. - 201/202, 263
- 11 Haupt M, Kohler K, Ganser P, et al. [Text] / *Appl. Phys. Lett.*- 1996. – 69, 412
- 12 YI-Jen Chan, Chla-Song Wu, Jen-Inn Chyi, and Jla-Lin Shleh. [Text] / *Microwave and optical technology letters.* – 1996. - Vol. 11, No. 3, February 20
- 13 A. Kastalski and R.A. Keihl. *Gallium Arsenide and Related Compounds.* / IPCS, 1985. - No 79, 535
- 14 Y. Sato, T. Kita, S. Gozu, S. Yamada// *J. Appl. Phys.*, 89, 8017 (2001)

- 15 A. Gold// Phys. Rev. B 38, 10798 (1988)
- 16 S. Gozu, K. Tsuboki, M. Hayashi, C. L. Hong, S. Yamada// J. Cryst. Growth 201, 749 (1999)
- 17 Y. Zeng, X. Cao, L. Cui, M. Kong, Лю, Baoqiang Wang, Z. Zhu [Text] / Journal of Crystal Growth. 2001. - 227–228, p.210–213
- 18 (<http://isvch.ru/creations/>)
- 19 (<http://www.ommic.fr/produits/w2190c2-15>)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований получены следующие основные результаты:

1) Разработана конструкция метаморфного буфера на основе In(Al)GaAs/InAlAs сверхрешеток подавляющая прорастающие дислокации в активные слои гетероструктуры.

2) Изготовлены методом молекулярно-пучковой эпитаксии образцы с различной конструкцией ММБ. Проведена диагностика данных образцов.

3) Разработана конструкции транзисторных гетероструктур с метаморфным буфером. Исследовано влияние конструкции метаморфного буферного слоя на электрофизические параметры гетероструктуры метаморфного InGaAs/GaAs транзистора с высокой подвижностью электронов. Показано, что транзисторная гетероструктура с ММБ на основе In(Al)GaAs/InAlAs сверхрешеток имеет наименьшую плотность прорастающих дислокаций в активные слои структуры и показал значения концентрации ($3,15 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$) и подвижности ($8880 \text{ см}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$) носителей в канале транзисторной гетероструктуры при комнатной температуре сравнимые со значениями для InP транзисторной гетероструктуры.

4) Исследовано влияние конструкции метаморфного буферного слоя на сохраняемость параметров метаморфного InGaAs/GaAs транзистора с высокой подвижностью электронов. Показано, что значение концентрации и подвижности носителей заряда в канале транзисторной гетероструктуры с ММБ на основе In(Al)GaAs/InAlAs сверхрешеток осталось во время всего срока исследования на сохраняемость в пределах погрешности измерения и сравнимы со значениями для InP транзисторной гетероструктуры.

5) Исследование влияния конструкции переходного слоя $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ на транспортные характеристики метаморфного транзистора с высокой подвижностью электронов.

Основные результаты, полученные в ходе проведенных исследований, опубликованы в работе, входящей в списки цитирования системы Web of Science.

Таким образом, в результате выполнения исследований в течение этапа 2016 года все задачи, поставленные на данном этапе, выполнены полностью.

Сведения о публикациях по проекту

Основные результаты, полученные в ходе проведенных исследований, опубликованы в работе, изданных в журналах перечня Web of Science:

1. Е.В. Никитина, А.А. Лазаренко, Е.В. Пирогов, М.С. Соболев, Т.Н. Березовская, Влияние конструкции метаморфного буферного слоя на сохраняемость параметров метаморфного InGaAs/GaAs транзистора с высокой подвижностью электронов, ПЖТФ, в печати

**Тема 1.1.8.8. «Исследование пьезосвойств структур с
нитевидными нанокристаллами»**

Этап 2016 года

СПИСОК ОСНОВНЫХ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

по теме 1.1.4.1. «Исследование пьезосвойств структур с нитевидными нанокристаллами». Этап 2016 года

Организация-исполнитель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Санкт-Петербургский научный центр Российской академии наук (СПбНЦ РАН)

Руководитель темы: в.н.с., к.ф.-м.н.	Сошников И.П. (все разделы)
Исполнители темы: в.н.с., д.ф.-м.н.	А.Д. Буравлев (все разделы)
в.н.с., к.ф.-м.н.	Сибирев* Н (все разделы)
с.н.с., к.ф.-м.н.	Штром* И.В. (все разделы)
с.н.с., к.ф.-м.н.	Большаков* А.Д. (все разделы)
с.н.с.	Самсоненко Ю
с.н.с.	Хребтов А
м.н.с.	Резник* Р
лаб.	Котляр* К (все разделы)

РЕФЕРАТ

Отчет 32 стр., 1 том, 1 прил.

НАНО- И МИКРОСТРУКТУРЫ, ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИЕ УСТРОЙСТВА. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ. МЕТОДЫ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ ОБРАЗОВАНИЕ И СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ, НИТЕВИДНЫЕ НАНОКРИСТАЛЛЫ

В соответствии с техническим заданием, в течение этапа 2016 года были проведены следующие исследования:

- разработка методики роста нитевидных нанокристаллов полупроводниковых материалов GaAs и AlGaAs с преимущественной структурой вюрцитного типа;

- разработка методики формирования структур с вертикальными массивами и дискретными группами ННК для измерений пьезосвойств (планаризация полимерными растворами, вскрытие вершук ионно-плазменным травлением, нанесение контактов, отжиг контактов);

- исследование пьезоэлектрических свойств массивов (ансамблей) и дискретных ННК полупроводниковых материалов GaAs и AlGaAs с преимущественной структурой вюрцитного типа в условиях различных механических воздействий;

- разработка модели, позволяющей связать структурные характеристики образцов и их поляризационные свойства;

Основные результаты, полученные в ходе проведенных исследований, опубликованы в 2 работах, изданных в журналах перечня Web of Science.

Таким образом, в результате выполнения исследований в течение этапа 2016 года все задачи, поставленные на данном этапе, выполнены полностью.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

Русскоязычные сокращения

ННК	- нитевидные нанокристаллы
РЭМ	растровая электронная микроскопия
МПЭ	- молекулярно-пучковая эпитаксия
МС	- монослой
ПММА	- полиметилметакрилат
ФЛ	- фотолюминесценция

Англоязычные термины

PFE pressing force enhancement – увеличение силы давления

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наблюдается повышенный интерес к исследованиям различных физических свойств нитевидных нанокристаллов (ННК), в частности, поляризационные и пьезоэффекты [1-3]. Актуальность подобных исследований объясняется перспективами создания новых непланарных полупроводниковых наноматериалов и наносистем с контролируемыми свойствами на основе структур ННК, например, при создании таких приборов и устройств как приемные микрофоны, тензометрические датчики движения, линий задержки высокочастотных сигналов и др [1-5]. Отсутствие систематических данных по проблемам пьезосвойств в структурах с АЗВ5 ННК объясняется отсутствием качественных образцов. Указанная проблема может быть решена при использовании разрабатываемой технологии роста ННК.

В предварительных экспериментах в структурах с GaAs ННК были обнаружены пьезоэлектрические свойства со связанностью типа 3-3, которые невозможны в структурах с кубической кристаллической решеткой. Отметим, что модуль d_{33} может достигать величин порядка 55 pC/N, существенно превышающих значения для обычных полупроводников. Однако, параметры пьезоэлектрической связи в структурах с GaAs ННК очень сильно зависят от предыстории образцов. Поэтому настоящий проект направлен на исследование взаимосвязи пьезоэлектрических свойств, процессов формирования и кристаллической структуры АЗВ5 ННК. В частности, будут проведены исследования компонентов пьезотензора d_{33} и d_{41} в зависимости от размеров, кристаллической структуры и состава ННК. Полученные результаты могут быть основой для разработки технологии различных приборных структур, например, приемных микрофонов, тензометрических датчиков движения, линий задержки для высокочастотных сигналов и др.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

1 Эпитаксиальный синтез структур с нитевидными нанокристаллами GaAs и AlGaAs для исследований пьезосвойств

МПЭ рост проводился с помощью установки Riber 21 Compact, оснащенной, помимо ростовой камеры, вакуумно-совмещенной камерой для нанесения Au (камера металлизации). В качестве подложек использовались полированные пластины кремния с ориентацией поверхности (111) типа КДБ и/или КЭФ с проводимостью порядка 0,1-10 Ом*см.

Рост производился в два этапа. После удаления окисного слоя с поверхности подложки, предварительно обработанной в водном растворе HF (10:1) при температуре 850°C, температура образца понижалась до 550°C и производилось напыление пленки золота толщиной ~0.1–0.2 нм в камере металлизации. После минутной выдержки для создания равномерных капель Au температура понижалась до комнатной и образец переносился в ростовую камеру без нарушения условий сверхвысокого вакуума. В ростовой камере температура повышалась до 510°C, далее открывались заслонки Al, Ga и As и производилось выращивание AlGaAs ННК в течение 20 мин в As-стабилизированных условиях роста.

Анализ картин ДОБЭ (рис.1) по методике развитой в [6] свидетельствует об образовании преимущественно вюрцитной фазы ННК уже после напыления 50 нм AlGaAs, которая не менялась в течение всего роста (типичная картина ДБЭО приведена на рис. 1). После этого заслонка Al перекрывалась на несколько секунд (5–15), вследствие чего на вершине AlGaAs ННК образовывался GaAs наноостровок (КТ). Далее Al заслонка открывалась вновь на 5 мин для формирования покрывающего слоя. Номинальный состав x по Al в твердом растворе, измеренный из соотношения потоков для роста слоя на поверхности подложки GaAs(100), изменялся в пределах $x=0.3–0.6$. Скорость

роста AlGaAs поддерживалась постоянной и составляла 1 монослой в секунду (МС/с). Таким образом, скорости роста GaAs и AlAs менялись в соответствии с необходимой мольной долей x в твердом растворе $Al_xGa_{1-x}As$ (0.3/0.7, 0.4/0.6, 0.5/0.5, 0.6/0.4 МС/с).

Исследование поверхностной морфологии проводилось методами растровой электронной микроскопии (РЭМ). Пример массива ННК приведен на рис. 1.

Исследования структуры отдельных ННК методами просвечивающей электронной микроскопии показывает, что кристаллическая структура объекта является преимущественно вюрцитной (рис. 2)

Т.о. полученные результаты свидетельствуют о перспективности выращенных образцов для пьезоэлектрических исследований.

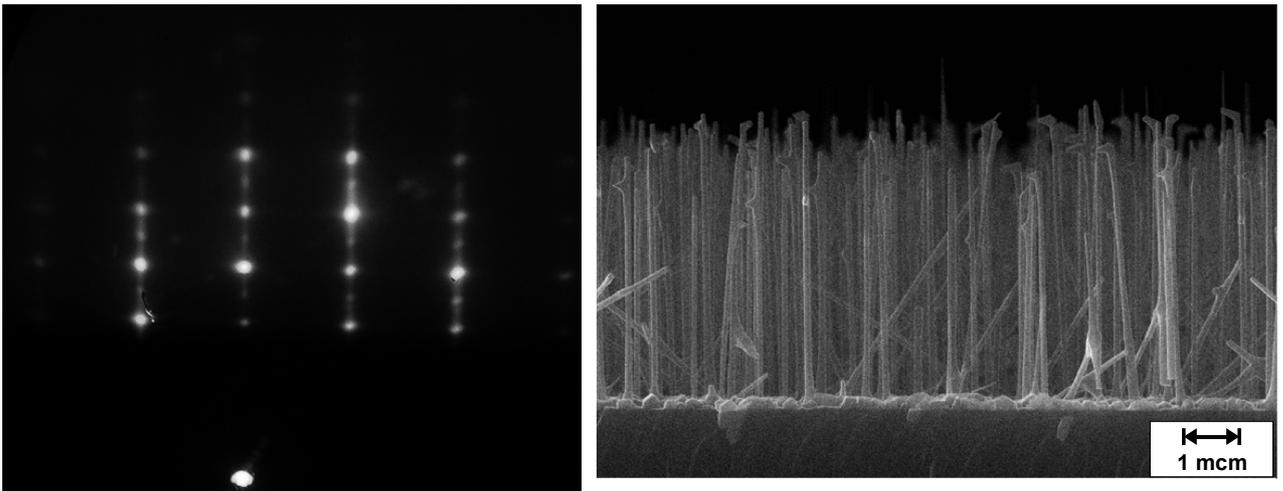


Рисунок 1 – Картина дифракции быстрых электронов на отражение и поперечное сечение РЭМ после роста $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ ННК в течение 5 мин

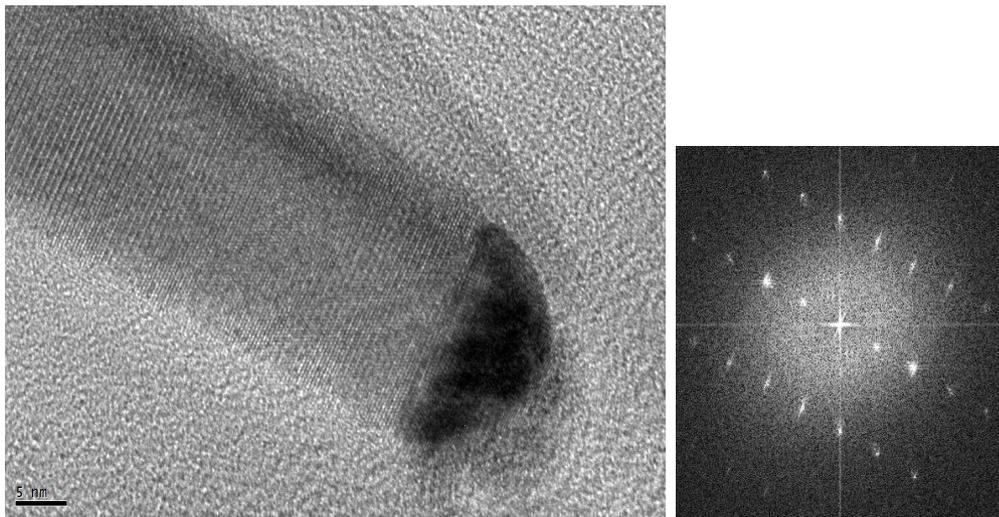


Рисунок 2 – Высокорастворяющее электронномикроскопическое изображение AlGaAs ННК и его Фурье образ.

2 Дизайн и формирование структур с нитевидными нанокристаллами полупроводниковых материалов GaAs и AlGaAs для измерений пьезосвойств

В качестве базовой конструкции структур с нитевидными нанокристаллами GaAs и AlGaAs для исследований пьезосвойств в настоящей работе была выбрана конструкция с вертикальным дизайном (рис. 3).

Для создания верхнего контакта на поверхность с массивом ННК методом центрифугирования наносился слой ПММА толщиной около 1500 нм. Указанный слой ПММА используется как изолирующий и планаризующий. В качестве материала ПММА использовался коммерческий раствор AR6704 (Alresist GmBh, Германия). Пример образца после нанесения полимерного изолятора приведен на рис. 4. Затем поверхность обрабатывалась в кислородной плазме и методом вакуумного термического осаждения через специальную маску наносился слой металлизации ZnAu/Au или AuGe/Au (в зависимости от типа легирования ННК) с толщиной 10/90 нм (рис. 5). Характерное сопротивление слоя металлизации не превышало 1-2 Ом/□.

Характер поверхностной морфологии исследовался на электронном микроскопе Supra 25 C.Zeiss.

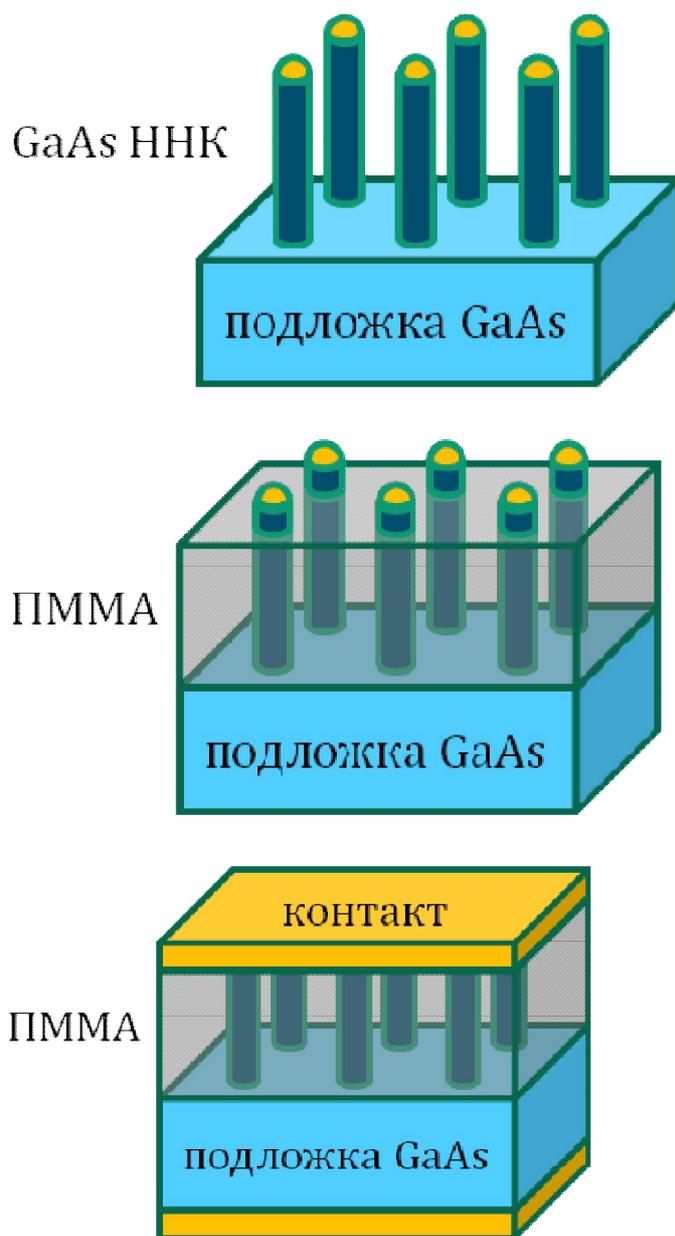


Рисунок 3 – Конструкция с вертикальным дизайном ННК для исследований пьезосвойств

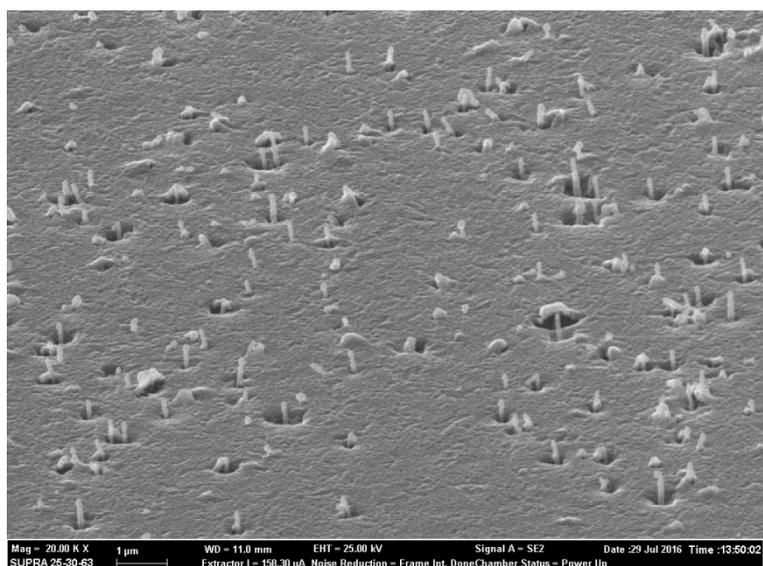
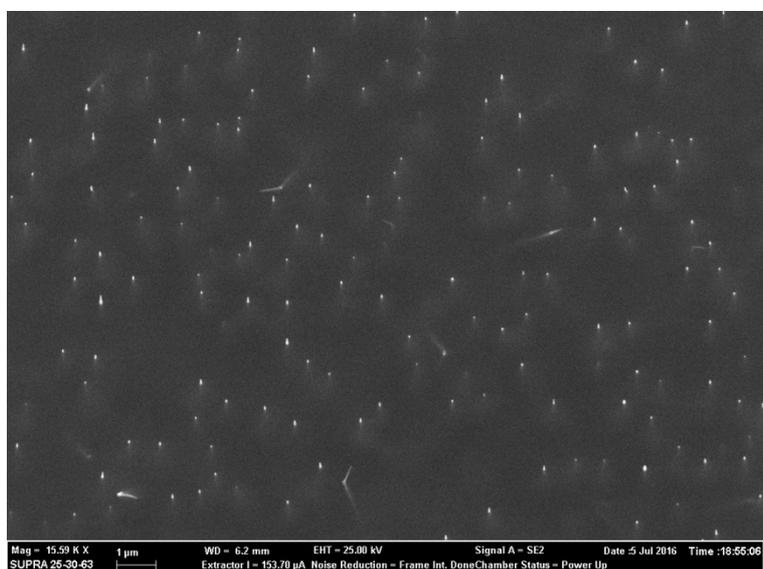
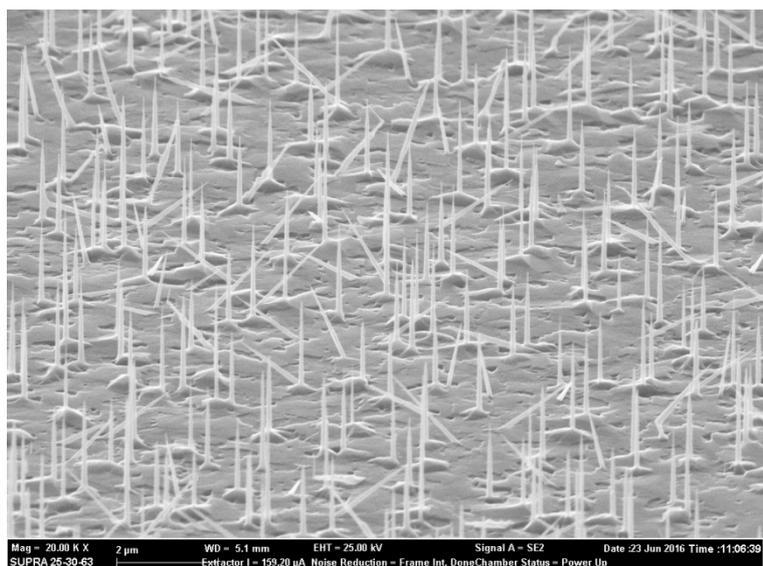


Рисунок 4 – Морфология образца после роста ННК (а), после нанесения полимера и вскрытия вершук ННК (b) и после нанесения металлизации (с)

3 Исследования пьезоэлектрических свойств образцов структур с нитевидными нанокристаллами полупроводниковых материалов GaAs и AlGaAs

На рис. 6 представлены примеры осциллограммы и Фурье спектра, зарегистрированных на образце с массивом ННК GaAs при возбуждении монохроматическим звуковым сигналом с громкостью 70 дБ и частотой 10 кГц.

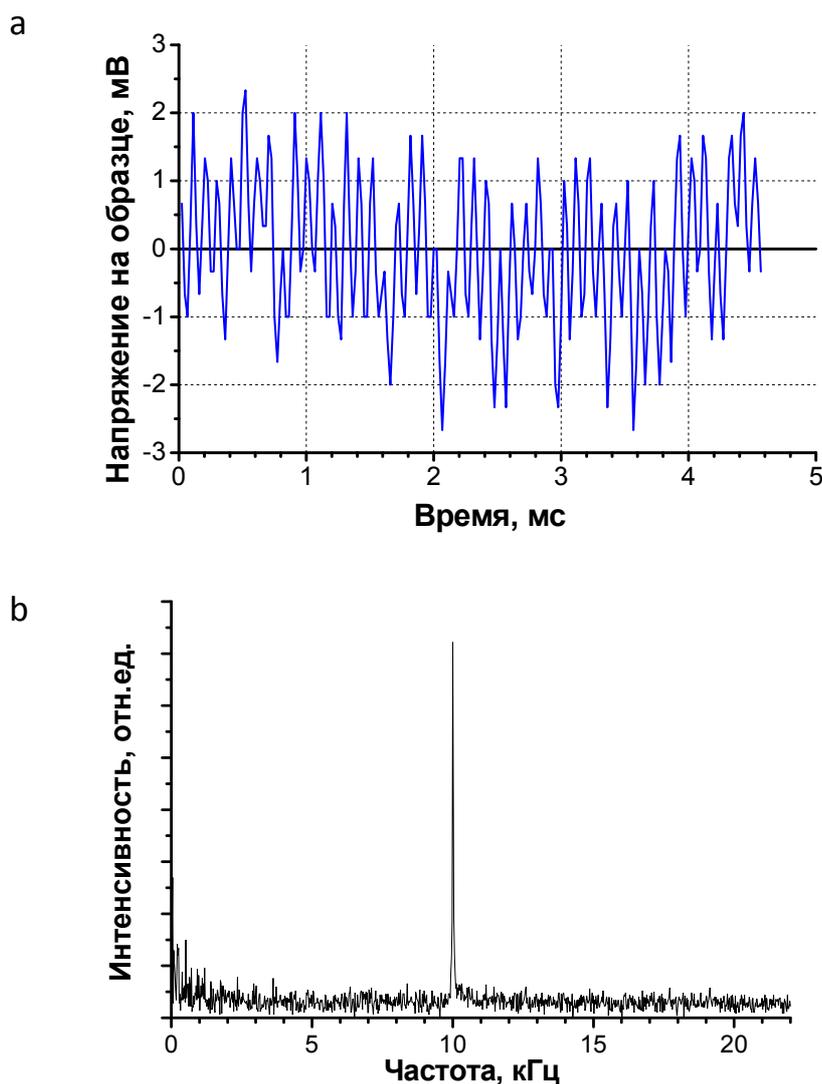


Рисунок 6 – Напряжение на образце (а) и его Фурье-образ (b) при возбуждении звуком громкостью 70 дБ и частотой 10 кГц

После того, как было установлено возникновение напряжения на образцах при возбуждении звуковой волной, были проведены исследования,

направленные на определение природы получаемого сигнала. Дело в том, что на измерительную аппаратуру могут оказывать воздействие электромагнитные наводки, в частности, от самого источника звука. С целью отделения полезного сигнала от наводок и шумов проводились измерения зависимости отклика пьезоэлектрического преобразователя при возбуждении импульсно-модулированным сигналом от расстояния между источником звука и образцом (R). Результаты измерений представлены на рис. 7.

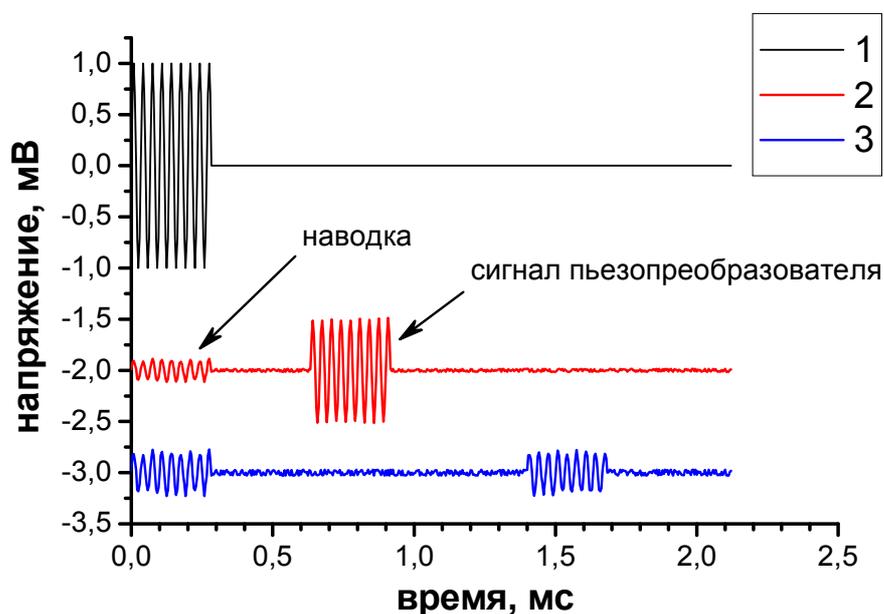


Рисунок 7 – Зависимость измеряемого напряжения от расстояния R между источником звука и образцом. **1** – исходный возбуждающий сигнал; **2** – выходной сигнал при $R=0.2$ м; **3** – выходной сигнал при $R=0.5$ м.

Как можно видеть, выходной сигнал состоит из двух импульсов, разделенных во времени, что вызвано различием скоростей распространения звука и электромагнитных волн в воздухе. Первый импульс является электромагнитной наводкой и возникает синхронно с возбуждающим сигналом, поскольку скорость распространения электромагнитных волн в воздухе приблизительно равна скорости света $c = 2.998 \cdot 10^8$ м/с. Величина наводки определяется уровнем экранирования измерительной аппаратуры,

расположением приборов и другими факторами. Второй импульс является полезным сигналом от пьезоэлектрического преобразователя и возникает с задержкой, необходимой для преодоления звуковой волной расстояния R между источником звука и образцом. На рис. 9 показана зависимость экспериментально измеренной задержки полезного сигнала от расстояния R . Видно, что задержка линейно растет с увеличением расстояния до источника. Определенная по рис. 9 скорость передачи возбуждения $v = 373 \pm 20 \text{ м/с}$ близка к скорости звука в воздухе при стандартных условиях (температура $T=20^\circ\text{C}$, давление $P=10^5 \text{ Па}$) $v_0 = 343 \text{ м/с}$ (отметим, что скорость звука растет с температурой).

После учета влияния наводки устанавливаем, что при расстоянии между источником звука и образцом $R=0.2 \text{ м}$ и громкости звука 70 дБ (измеренной на расстоянии $R_S=1 \text{ м}$ от источника) амплитуда напряжения на пьезоэлектрическом преобразователе составляет около 0.5 мВ . Рассчитаем по этим данным значение модуля пьезоэлектрического преобразования.

Прежде всего, определимся, какая компонента тензора пьезоэлектрических модулей определяет наблюдаемый эффект. Поскольку направления приложенного давления и возникающей поляризации совпадают с направлением роста ННК, т.е. $[111]$ (ось x_3), то пьезоэлектрический эффект в ННК GaAs определяется модулем $d_{33} \equiv d_{333}$.

Выражение для пьезоэлектрического модуля имеет вид:

$$d_{33} = \frac{P}{\sigma}, \quad (1)$$

где P – электрическая поляризация, возникающая в ННК;

σ – механическое напряжение в ННК.

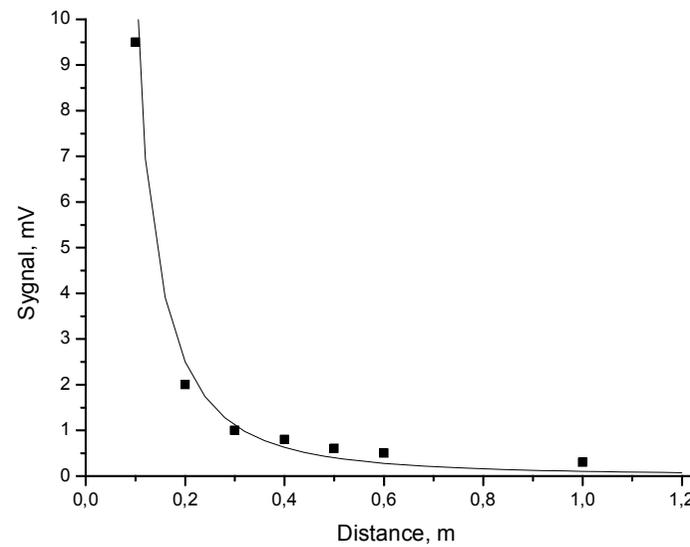
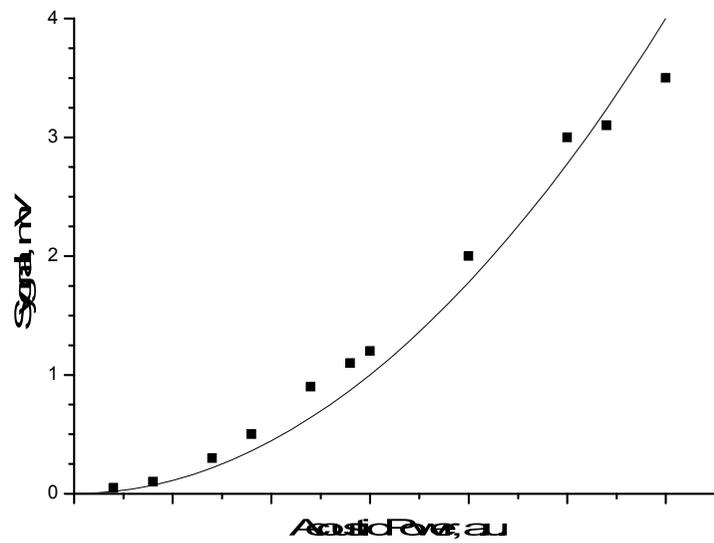


Рисунок 8 – Зависимость амплитуды сигнала от мощности акустического источника и расстояния источник –приемник.

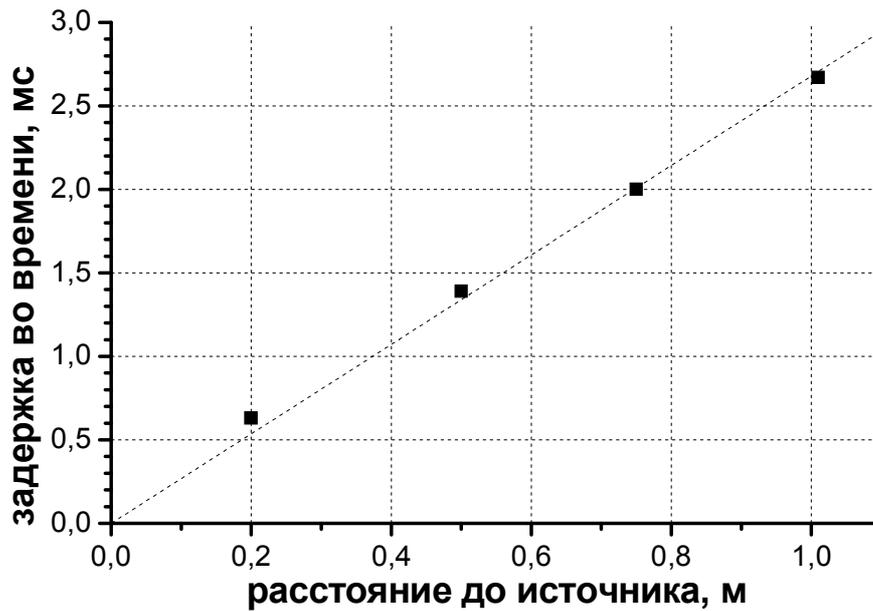


Рисунок 9 – Зависимость задержки полезного сигнала от расстояния между источником звука и образцом

В простейшем приближении электрическая поляризация P связана с напряженностью электрического поля E через диэлектрическую восприимчивость χ :

$$P = \varepsilon_0 \chi E = \varepsilon_0 (\varepsilon - 1) E, \quad (2)$$

где $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \frac{\Phi}{\text{м}}$ – электрическая постоянная;

ε – диэлектрическая проницаемость материала (для GaAs $\varepsilon = 12.9$ [79]).

В свою очередь, в простейшем приближении электрическое поле E связано с электрическим напряжением U_{NW} , возникающим между концами ННК, по формуле:

$$E = \frac{U_{NW}}{L}, \quad (3)$$

где L – длина незаряженных участков ННК (в проведенных экспериментах характерная длина $L \sim 1.5 \text{ мкм} = 1.5 \cdot 10^{-6} \text{ м}$).

Поскольку сопротивление массивной подложки мало (меньше 1 Ом), то можно пренебречь падением напряжения на подложке и считать, что измеряемое в эксперименте напряжение $U \cong U_{NW}$. Тогда для поляризации имеем выражение:

$$P = \frac{\varepsilon_0(\varepsilon - 1)U}{L} \quad (4)$$

Теперь рассмотрим связь механического напряжения в ННК σ с давлением P на поверхности образца. Здесь необходимо учесть перераспределение нагрузки при передаче со сплошного контактного слоя на массив ННК (см. рис. 10). Действительно, смещение контактного слоя происходит под действием нагрузки, равномерно распределенной по всей площади поверхности образца S . Полную силу F можно оценить по следующей формуле:

$$F = PS \quad (5)$$

Поскольку полимер, заполняющий пространство между ННК, обладает низкой жесткостью, то можно считать, что практически вся нагрузка приходится на ННК. При этом нагрузка распределяется по меньшей площади – суммарной площади сечения ННК S_{NW} . Т.о., для напряжения σ имеем следующее выражение:

$$\sigma = \frac{F}{S_{NW}} = P \cdot \frac{S}{S_{NW}} \quad (6)$$

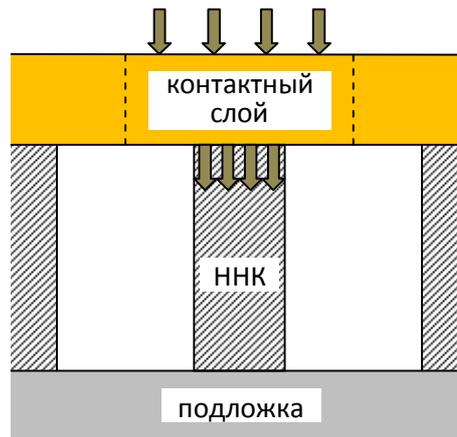


Рисунок 10 – Увеличение давящего усилия при передаче с контактного слоя на ННК

Площадь S_{NW} можно выразить через плотность массива ННК n_{NW} и характерный диаметр ННК D следующим образом:

$$S_{NW} = \left(\frac{\pi D^2}{4} \right) \cdot N = \left(\frac{\pi D^2}{4} \right) \cdot n_{NW} S, \quad (7)$$

где N – полное число ННК в массиве.

Отсюда получаем отношение площадей:

$$\frac{S_{NW}}{S} = \frac{\pi D^2 n_{NW}}{4} \quad (8)$$

Подставляем (8) в (6) и получаем:

$$\sigma = P \cdot \frac{S}{S_{NW}} = \frac{4 \cdot P}{\pi D^2 n_{NW}} \quad (9)$$

Теперь определим величину звукового давления P . Согласно экспериментальным данным, громкость звука на стандартном расстоянии

$R_S = 1 \text{ м}$ от источника составляла $L_S = 70 \text{ дБ}$. Связь громкости звука со звуковым давлением дается следующей формулой: [80]

$$L_S[\text{дБ}] = 20 \cdot \lg \frac{P_S[\text{Па}]}{P_0}, \quad (10)$$

где $P_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ Па}$ – уровень абсолютной тишины.

Рассчитаем давление на стандартном расстоянии от источника:

$$P_S = P_0 \cdot 10^{L_S/20} \approx 63 \text{ мПа}$$

Расстояние между источником звука и образцом составляло $R = 20 \text{ см}$. Поскольку звуковое давление линейно уменьшается с расстоянием от источника, давление на поверхности образца равняется:

$$P = P_S \cdot \frac{R_S}{R} \approx 315 \text{ мПа}$$

Теперь подставляем (4) и (9) в (1) и получаем выражение для пьезоэлектрического модуля:

$$d_{33} = \frac{P}{\sigma} \cong \frac{\varepsilon_0(\varepsilon - 1)U\pi D^2 n_{NW}}{4LP} \quad (11)$$

Величины участвующих в (11) параметров:

$$\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \frac{\Phi}{\text{м}}$$

$$\varepsilon = 12.9$$

$$U \sim 0.5 \text{ мВ} = 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ В}$$

$$D \sim 25 \text{ нм} = 25 \cdot 10^{-9} \text{ м}$$

$$n_{NW} \sim 10^8 \text{ см}^{-2} = 10^{12} \text{ м}^{-2}$$

$$L \sim 1.5 \text{ мкм} = 1.5 \cdot 10^{-6} \text{ м}$$

$$P \approx 315 \text{ мПа} = 0.315 \text{ Па}$$

Подставляя эти данные в (11) и учитывая, что $1 \Phi = 1 \text{ Кл/В}$ и $1 \text{ Па} = 1 \text{ Н/м}^2$, получаем:

$$d \approx \frac{8.85 \cdot 11.9 \cdot 0.5 \cdot \pi \cdot 25^2}{4 \cdot 1.5 \cdot 0.315} \cdot \frac{10^{-12} \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-18} \cdot 10^{12}}{10^{-6}} \frac{\Phi \cdot V \cdot \text{м}^2}{\text{м} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{м} \cdot \text{Па}} \approx 55 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Кл}}{\text{Н}}$$

Итак, получаем величину пьезоэлектрического модуля $d_{33} \sim 55 \text{ нКл/Н}$. Т.о., по сравнению с объемным материалом GaAs ($d_{33}=0$, $d_{14}=2.4 \text{ нКл/Н}$) наблюдается не только увеличение величины пьезоэффекта, но и появление модуля d_{33} , отвечающего наиболее явному проявлению пьезоэффекта (продольному сжатию/растяжению).

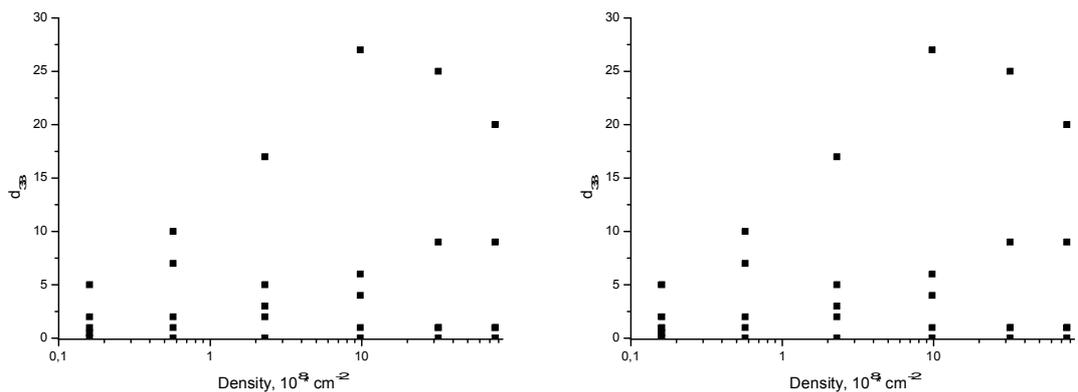


Рисунок 11 – Зависимость величины d_{33} от плотности ННК на поверхности

4 Моделирование пьезоэффекта в структурах с нитевидными нанокристаллами полупроводниковых материалов GaAs и AlGaAs

Модуль пьезоэлектрического преобразования $d_{ik} = \partial \varepsilon_k / \partial E_i$ не может быть посчитан напрямую, но может быть получен через термодинамическую связь между параметрами d и e пьезоэлектрической постоянной

$$d_{ik} = \sum_1^6 h e_{ih} s_{hk}$$

где s_{hk} – коэффициенты эластичной упругости (quantities are the elastic compliance coefficients), матрица 6 X 6 (Voigt notation) обратная матрице постоянных эластичности (elastic constants).

Для вюрцитной решетки матрица упругих модулей имеет вид

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix}, \quad C_{66} = 0.5 * (C_{11} - C_{12})$$

В результате, пьезоэлектрические коэффициенты деформации определения (pc / N): $d_{13} = 1,13 \div 1,2$, $d_{33} = -2,2 \div -2,35$, $d_{15} = 3,27 \div 3,47$.

Теоретическое значение d_{33} меньше примерно в 12 раз, чем экспериментальное, что можно объяснить увеличением площади давления (PFE) через верхний контакт металла.

3D модель распределения напряжений в НК моделируется в программном пакете COMSOL [22] для оценки PFE. Модель состоит из цилиндрического NW и кубовидного верхнего золотого контакта. Начальное давление в верхней части контакта 1 Па и PFE рассчитывается как значение напряжения на контактный интерфейс / NW.

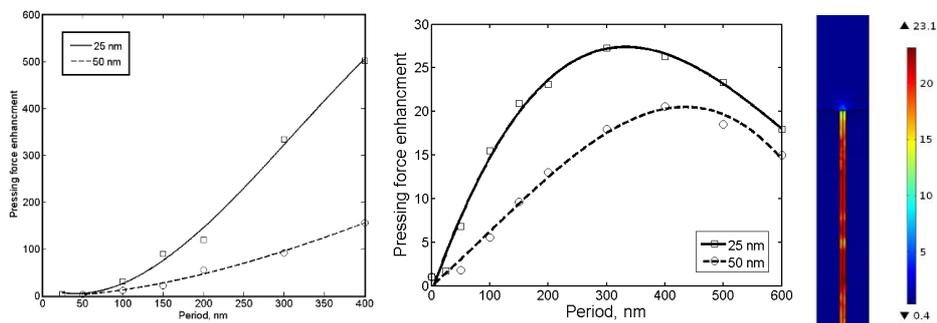


Рисунок 12 – Зависимость PFE от периода T в вакууме и ПММА при диаметре NWs 25 и 50 нм. Распределение PFE в структуре NWs заполненной ПММА

При увеличении периода между ННК T квадрат металлического контакта также возрастает. На период зависимость PFE показана на рис. 4 для NW диаметром $D = 25$ нм (сплошная линия) и 50 нм (пунктирная линия), соответственно. PFE демонстрирует T^2 и D^{-2} зависимость и согласуются с классической механики постулатах [16].

В эксперименте ННК покрыты ПММА. В случае PFE частично компенсируется окружающим материалом, как показано на рис. 12. Это позволяет насыщать PFE в период в 4 раза быстрее, чем диаметр NW и даже снижается при периоде больше, чем 400 нм. Для NW структуры / ПММА с диаметром 25/200 нм / период соответственно PFE равен 28, что по-прежнему выше, чем ожидаемый результат. Инжир. 5б PFE поперечное распределение в структуре с 25 нм NW и 200 нм ПММА период. Горизонтальная составляющая PFE становится в два раза больше, чем PFE на вершине NW. As результате, вертикальный потенциал должен в два раза снизился с двойным увеличением горизонтальной составляющей PFE и, наконец, мы имеем качественное согласие хода зависимостей для теоретических и экспериментальных значений пьезоэлектрического компонента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang, Z.L. Progress in Piezotronics and Piezo-Phototronics *Adv.Mater* r. 2012, 24 , 4632–4646
2. Miaoling Que, Ranran Zhou, Xiandi Wang, Zuqing Yuan, Guofeng Hu and Caofeng Pan Progress in piezo-phototronic effect modulated photovoltaics *J. Phys.: Condens. Matter* 28 (2016) 433001
3. V.V. Lysak, I.P. Soshnikov, E. Lahderanta, G. E. Cirlin, *Phys. Stat. Sol. RRL*,.201510381, (2015)
4. Pradel, Ken C.; Wu, Wenzhuo; Zhou, Yusheng Piezotronic Effect in Solution-Grown p-Type ZnO Nanowires and Films *Nano Lett.*, 2013, 13 (6), pp 2647–2653
5. Сошников И.П., Афанасьев Дм.Е., Петров В.А., Цырлин Г.Э., Буравлев А.Д., Самсоненко Ю.Б., Хребтов А., Танклевская Е.М., Селезнев И.А. Пьезоэффект в структурах с нитевидными нанокристаллами GaAs *Физика и техника полупроводников*, 2011, том 45, выпуск 8 1114-1117
6. Сошников И.П., Цырлин Г.Э., Сибирёв Н.В., Дубровский В.Г., Самсоненко Ю.Б., Litvinov D., Gerthsen D. Гексагональные структуры в нитевидных нанокристаллах GaAs *Письма в журнал технической физики*, 2008, 34, 12 88-93

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований получены следующие основные результаты:

1) методом молекулярно-пучковой эпитаксии синтезированы структуры с массивами нитевидных нанокристаллов полупроводниковых материалов GaAs и AlGaAs с преимущественной структурой вюрцитного типа;

2) разработаны основы методики формирования структур с вертикальными массивами и дискретными группами ННК для измерений пьезосвойств (планаризация полимерными растворами, вскрытие вершук ННК ионно-плазменным травлением, нанесение контактов, отжиг контактов);

3) проведено предварительное исследование пьезоэлектрических свойств образцов с массивами (ансамблями) и дискретными ННК полупроводниковых материалов GaAs и AlGaAs с преимущественной структурой вюрцитного типа в условиях различных механических воздействий;

4) разработаны основы модели, позволяющей связать структурные характеристики образцов и их поляризационные свойства.

Основные результаты, полученные в ходе проведенных исследований, опубликованы в 2 работах, входящих в списки цитирования системы Web of Science.

Таким образом, в результате выполнения исследований в течение этапа 2016 года все задачи, поставленные на данном этапе, выполнены полностью.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Сведения о публикациях по проекту

Основные результаты, полученные в ходе проведенных исследований, опубликованы в 1 работе, изданной в журнале перечня WebofScience:

1. Volodymyr V. Lysak, Ilya P. Soshnikov, Erkki Lahderanta and George E. Cirlin
Piezoelectric effect in wurtzite GaAs nanowires: Growth, characterization, and electromechanical 3D modeling *physica status solidi (a)* Version of Record online : 29 JUN 2016

Тема 3.1.13. «Разработка фундаментальных основ масс-спектрометрического определения первичной структуры нанообъектов пептидной природы в концентрированных водных солевых растворах»

Этап 2016 года

СПИСОК ОСНОВНЫХ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

по теме 3.1.13. «Разработка фундаментальных основ масс-спектрометрического определения первичной структуры нанообъектов пептидной природы в концентрированных водных солевых растворах» Этап 2016 года

Организация-исполнитель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Санкт-Петербургский научный центр Российской академии наук (СПбНЦ РАН)

Руководитель темы:

с.н.с., к.х.н.

В.М. Бойцов

(все разделы)

с.н.с., к.х.н.

С.Ю. Вязьмин

(все разделы)

н.с.

М.Н. Рязанцев

(все разделы)

м.н.с.

И.Н. Тертеров

(все разделы)

РЕФЕРАТ

Отчет 25 стр., 1 том, 6 рис., 1 табл., 1 прил.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ, ПЕРВИЧНАЯ СТРУКТУРА НАНООБЪЕКТОВ, ВОДНЫЕ СОЛЕВЫЕ РАСТВОРЫ

В соответствии с техническим заданием, в течение этапа 2016 года были проведены следующие исследования:

- изучение возможности образования пептидов в среде экстремальных концентраций солей как без добавления дополнительных активаторов или конденсирующих агентов, так и с активатором – N,N'-карбонилдиимидазолом – из свободных аминокислот;

- анализ смесей пептидов, полученных олигомеризацией L-глутаминовой кислоты в присутствии слюд и глин (суммарная концентрация ионов калия и натрия 0,3 ммоль/л);

- анализ смесей пептидов, полученных олигомеризацией L-валина под воздействием дегидратирующего агента – N,N'-карбонилдиимидазола – с концентрацией солей 1,0 моль/л;

- анализ смесей пептидов, полученных олигомеризацией глицина при длительном нагревании растворов глицина с концентрацией солей 3,5 моль/л;

- разработка не требующих предварительного обессоливания методик разделения и однозначной идентификации смесей получаемых олигопептидов;

По результатам, полученным в ходе проведенных исследований, подана в печать статья в журнал перечня Web of Science.

Таким образом, в результате выполнения исследований в течение этапа 2016 года все задачи, поставленные на данном этапе, выполнены.

ВВЕДЕНИЕ

Идентификация и сиквенс биологически значимых нанообъектов пептидной природы с высокой концентрацией солей остается нерешенной проблемой. Основным методом анализа таких объектов, ввиду их низкой концентрации, является масс-спектрометрический анализ. Однако возможность проведения анализа ограничивается присутствием сильных электролитов (в частности, солей) в высоких концентрациях.

Один из интересных объектов исследования – образование пептидов из аминокислот в водной среде в присутствии ионов натрия, которое рассматривается как один из наиболее вероятных путей возникновения жизни. В ряде работ с помощью компьютерного моделирования было установлено, что при концентрациях хлорида натрия в водном растворе выше, чем $3,0\text{ M}$ ионы натрия являются дегидратирующим агентом, помогающим преодолеть термодинамический барьер образования пептидной связи. Прямой масс-спектрометрический анализ растворов с такой высокой концентрацией солей невозможен.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Работа проводилась в три этапа: анализ смеси пептидов с концентрацией солей 0,3 ммоль/л, 1,0 моль/л и 3,5 моль/л.

I. Анализ смесей пептидов, полученных олигомеризацией L-глутаминовой кислоты в присутствии слюд и глин (суммарная концентрация ионов калия и натрия 0,3 ммоль/л)

В качестве модельного объекта по олигомеризации аминокислот при «низкой» концентрации солей была использована реакция олигомеризации L-глутаминовой кислоты в присутствии слюд. Проведение реакции осуществлялось следующим образом: к 10 мл воды были добавлены по 0,7 г порошка слюды и по 441 мг L-глутаминовой кислоты; к образовавшейся суспензии было добавлено по 970 мг CDI. Реакционные смеси перемешивали в течение суток при комнатной температуре. Суммарная концентрация ионов калия и натрия в полученных растворах была определена методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе Sherwood-420 (Sherwood Scientific, Cambridge, UK) и составила 0,3 ммоль/л.

Оборудование: Анализ пептидов был проведен с использованием хроматографической системы Agilent 1200 Series Rapid Resolution LC system (Agilent Technologies Inc., USA) с одновременным УФ- и МС-детектированием. Масс-спектрометрический анализ полученных образцов проводился на масс-спектрометре с тройным квадруполом 6410 (Agilent Technologies Inc., USA); обработка данных проводилась с помощью программы MassHunter.

Успешное разделение полученной смеси с однозначной идентификацией полученных олигомеров было осуществлено согласно следующей методике на колонке Zic-HILIC Waters 100*2.1мм 2.7мкм: скорость потока 0,5 мл/мин; элюент А: 100% ацетонитрил; элюент В: 10 мМ HCOONH_4 pH = 3,6 в буфере А, 50/50; градиент 15-100% В. УФ-детектирование проводили в диапазоне 214-220 нм с помощью диодной матрицы.

Общий вид полученных УФ-хроматограмм представлен на рис. 1.

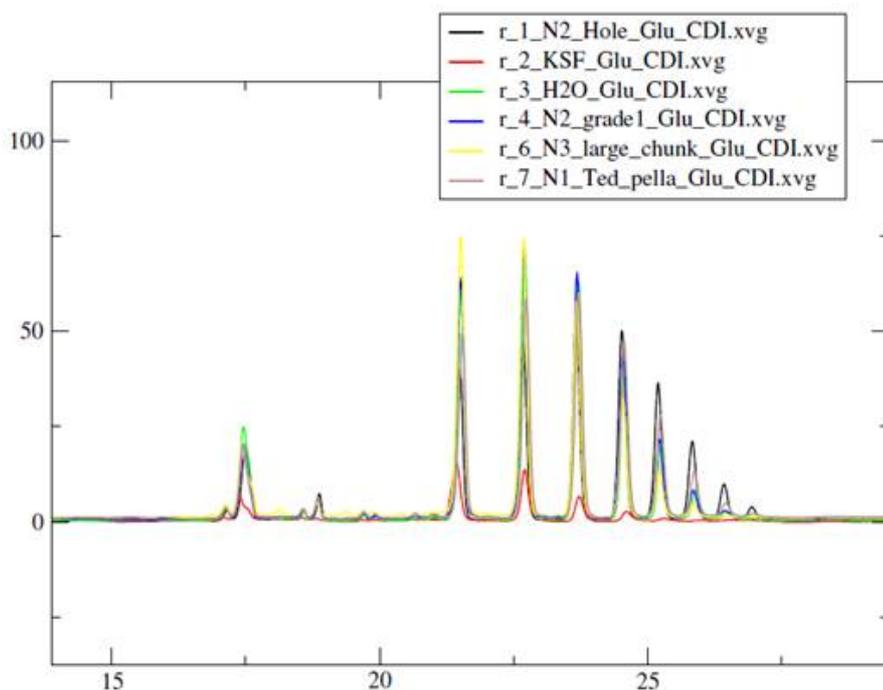


Рисунок 1 – Хроматограммы олигомеров L-глутаминовой кислоты, полученных в присутствии слюд и глин.

Каждый пик на хроматограммах, представленных на рис. 1, соответствует определенному олигопептиду, полученному в результате CDI-индуцируемой олигомеризации L-Glu.

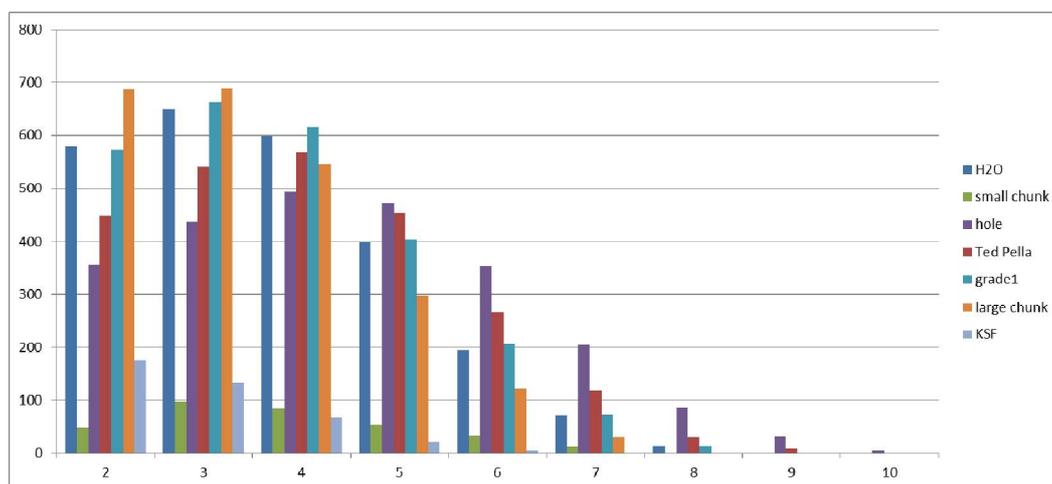


Рисунок 2 – Относительное содержание олигомеров, полученных в результате олигомеризации L-Glu в присутствии слюд и глин.

Данные по относительному содержанию образовавшихся олигомеров, полученные интегрированием соответствующих пиков на хроматограммах для каждой реакционной смеси, представлены на рис. 2 и в таблице 1.

Таблица 1 – Относительное содержание олигомеров, полученных в результате олигомеризации L-Glu в присутствии слюд и глин

Число аминокислотных остатков	L-Glu олигомеры		L-Glu олигомеры + Ted Pella		L-Glu олигомеры + Hole		L-Glu олигомеры + Grade 1		L-Glu олигомеры + Large chunk		L-Glu олигомеры + KSF	
	S пика	S отн., %	S пика	S отн., %	S пика	S отн., %	S пика	S отн., %	S пика	S отн., %	S пика	S отн., %
2	580	100	450	100	357	100	574	100	688	100	175	100
3	650	112	542	121	437	122	663	116	689	100	134	77
4	599	103	569	127	493	138	614	107	547	80	68	39
5	399	69	455	101	472	132	406	71	298	43	23	13
6	195	34	267	59	353	99	207	36	123	18	7	4
7	72	12	119	27	205	57	73	13	30	4	—	—
8	15	3	31	7	86	24	15	3	—	—	—	—
9	—	—	8	2	31	9	—	—	—	—	—	—
10	—	—	—	—	6	2	—	—	—	—	—	—

II. Анализ смесей пептидов, полученных олигомеризацией L-валина под воздействием дегидратирующего агента – N,N'-карбонилдиимидазола – с концентрацией солей 1,0 моль/л.

В качестве модельного объекта по олигомеризации была использована реакция олигомеризации L-валина в KCl и NaCl с концентрацией 1 М. Общая методика проведения реакции: к 5 мл водного раствора L-валина с концентрацией 0,3 М добавляется 10 ммоль KCl или 10 ммоль NaCl и 6 ммоль CDI. Далее реакционная смесь разбавляется до 10 мл и перемешивается в течение 24 ч.

Анализ пептидов был проведен с использованием хроматографической системы UPLC-Acquity H-Class (Waters, USA) с одновременным УФ- и МС-детектированием. Масс-спектрометрический анализ полученных образцов проводился на масс-спектрометре Zevo Q-TOF (Waters, USA).

Успешное разделение полученной смеси с однозначной идентификацией полученных олигомеров было осуществлено согласно следующей методике на колонке ВЕН С18 1.7мкм 2.1 x 50мм: скорость потока 0,4 мл/мин, элюент А: 0.05% трифторуксусная кислота; элюент В: 0.05% трифторуксусная кислота в ацетонитриле, градиент 0-25% В. УФ-детектирование проводили при 220 нм с помощью диодной матрицы.

Общий вид полученных УФ-хроматограмм представлен на рис. 3 и 4.

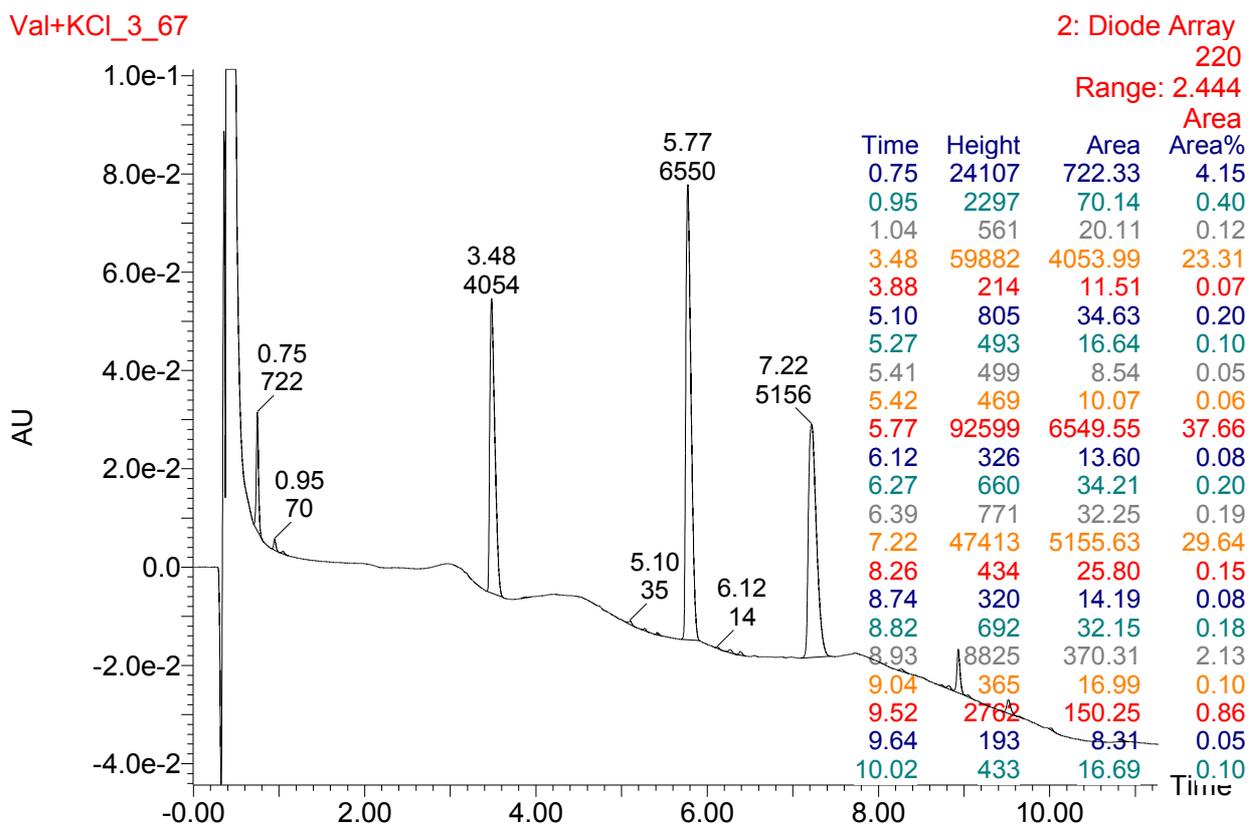


Рисунок 3 – Хроматограмма олигомеров L-валина, полученных в присутствии 1М KCl.

Val+NaCl_3_72

2: Diode Array

220

Range: 2.456

Area

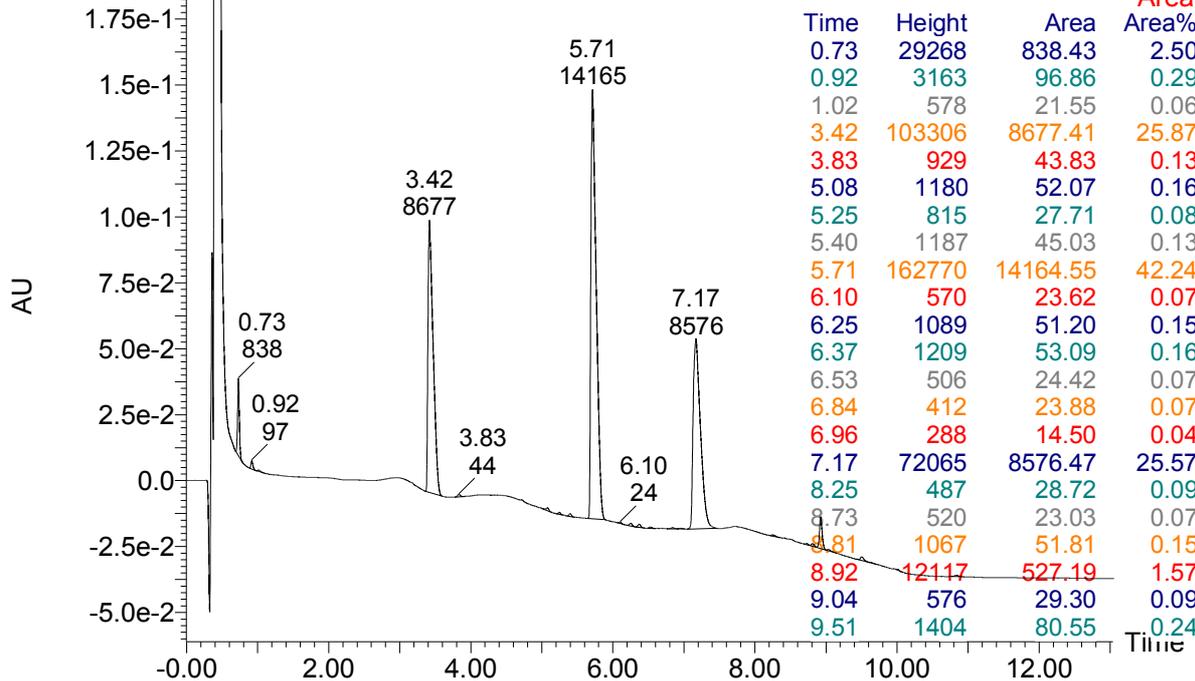


Рисунок 4 – Хроматограмма олигомеров L-валина, полученных в присутствии 1M NaCl.

III. Анализ смесей пептидов, полученных олигомеризацией глицина при длительном нагревании растворов глицина с концентрацией солей 3,5 моль/л.

В качестве модельного объекта по олигомеризации была использована реакция олигомеризации водного раствора глицина при длительном нагревании в присутствии KCl и NaCl с концентрацией 3,5 M.

Хроматомасс-спектрометрические данные были получены на жидкостном хроматографе Agilent 1200, элюент А: 0,1% муравьиная кислота в воде, элюент В: 0,1% муравьиная кислота в ацетонитриле (0,1% HCOOH H₂O – 0,1 % HCOOH ACN), градиент ацетонитрила 0 – 95 %. Регистрация масс-спектров осуществлялась с помощью масс-спектрометра высокого разрешения Bruker maXis HRSM-ESI-qTOF.

Детектирование продуктов осуществлялось по полному ионному току TIC MS с последующей обработкой полученных данных. TIC хроматограмма полного ионного тока в случае малых концентраций веществ не является

достаточно показательной, поэтому по всех случаях применялась экстракция искомым масс из общего масс-спектра.

Представленные ниже хроматограммы смесей олигомеров глицинов были получены на C18 колонке. Другие протестированные колонки: Zorbax SB-C18; ECLIPSE XBD-C8; SHIM-PAK XR-ODS II. Дополнительно варьировались градиент ацетонитрила в воде и длина колонки от 5 до 15 см. Однако даже на наиболее длинной колонке и при содержании ацетонитрила 0% не удалось добиться качественного разделения олигомеров глицина. Переход на более полярную неподвижную фазу, например, на amino-модифицированную колонку в кислом (0,1% муравьиная кислота в воде) и нейтральном (35 мМ ацетат аммония pH = 7) pH – не смотря на существенный сдвиг времени удерживания олигоглицинов до 10-12 мин – так же не привел к полному разделению олигомеров. На колонке C18 при уменьшении потока немного удается разрешить пики, но картина принципиально не меняется. Один из вариантов решения в данном случае – проведение предколоночной дериватизации.

Другой, но ожидаемой, сложностью было избыточное содержание соли в данных образцах, которое, как известно, подавляет ионизацию. Проведенный модельный эксперимент (добавление к 1 М растворам дополнительного количества хлорида калия до концентрации 3,5 М) показал существенное уменьшение выхода ионизации в случае растворов с высокой концентрацией солей (провал на ТИС в диапазоне времени 1,2 – 1,5 мин), рис. 5.

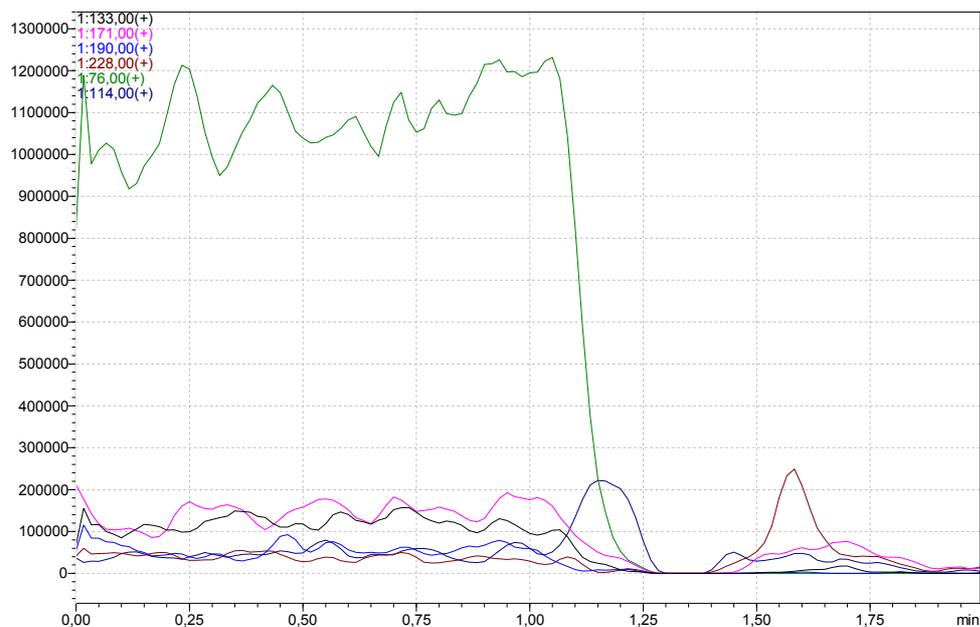


Рисунок 5 – Уменьшение выхода ионизации в случае растворов с высокой концентрацией солей.

Однако, несмотря на подавление ионизации, зафиксировать наличие олигомеров в исследуемых образцах все-таки удастся (рис. 6).

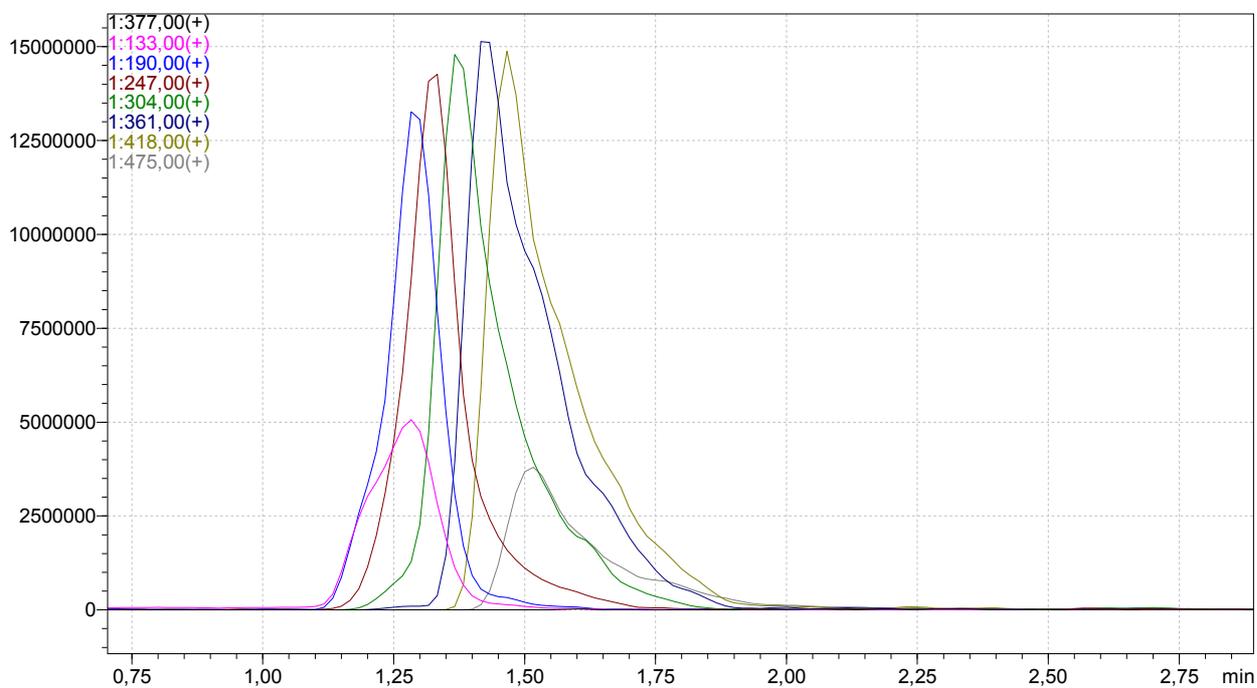


Рисунок 6 – Хроматограмма полного ионного тока олигомеров глицина, полученных в присутствии 3,5 М КСl

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований получены следующие основные результаты:

- 1) Разработаны не требующие предварительного обессоливания методики разделения и однозначной идентификации смесей олигопептидов, получаемых при полимеризации соответствующей аминокислоты в растворе с содержанием солей до 1 моль/л
- 2) В случае растворов с концентрацией солей до 3,5 М удается провести однозначную идентификацию содержащихся пептидов, однако провести полноценное хроматографическое разделение пептидов на основе глицина не удалось. Ведутся работы по подбору условий хроматографического разделения.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Сведения о публикациях по проекту

По основным результатам, полученным в ходе проведенных исследований, подана в печать следующая статья:

1. V.M. Boitsov*, S.Yu. Vyazmin, I.I. Lee, I.A. Krasnov, E.I. Shakhmatova, Yu.V. Natochin, H.G. Hansma, M.V. Dubina*, CDI-induced peptide formation under mica or clay catalysis, статья подана в журнал OLEB.

**Тема 3.2.1. «Создание новых молекулярных конструкций
на основе проникающих пептидов для высокоэффективной
внутриклеточной доставки миРНК»**

Этап 2016 года

СПИСОК ОСНОВНЫХ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

по теме 3.2.1. «Создание новых молекулярных конструкций на основе проникающих пептидов для высокоэффективной внутриклеточной доставки миРНК». Этап 2016 года

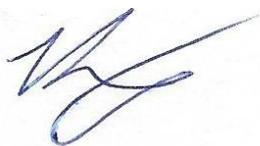
Организация-исполнитель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Санкт-Петербургский научный центр Российской академии наук (СПбНЦ РАН)

Руководитель темы:
зав. лаб., д.м.н. ,
академик



М.В. Дубина
(все разделы)

Исполнитель темы:
н.с., к.б.н.



Н.А. Князев
(все разделы)

РЕФЕРАТ

Отчет 15 стр., 1 том, 5 рис., 6 ист., 1 прил.

ПЕПТИДЫ, ЭРИТРОМИЕЛОЛЕЙКОЗ ЧЕЛОВЕКА

В соответствии с техническим заданием, в течение этапа 2016 года были проведены следующие исследования:

- исследование размерных характеристик комплексов двуцепочечой (дц) ми РНК – П1 (пептид). Среднее значение гидродинамического диаметра полученных комплексов составило 103,6 нм.

- исследование стабильности полученных комплексов дц ми РНК – П1. Среднее значение Дзета-потенциала составило 20,4 мВ

- исследована трансфекционная способность полученного комплекса дц ми РНК – П1 на модельной клеточной линии эритромиелолейкоза человека к562. Определена эффективность трансфекции и токсичность полученных комплексов по отношению к клеткам мишеням.

ВВЕДЕНИЕ

РНК-интерференция – фундаментальный биологический механизм управления активностью генов при помощи коротких двуцепочечных РНК (малых интерферирующих РНК – миРНК), за счет селективной деградации определенных мРНК в клетке. Синтетические миРНК являются перспективными для разработки эффективных адресных лекарственных препаратов (противоопухолевых, противовирусных), обладающих низкой токсичностью и высокой безопасностью применения. В настоящий момент перешли в разные фазы клинических испытаний инновационные разработки на основе миРНК зарубежных фармацевтических компаний Alnylam Pharmaceuticals, Silence Therapeutics, Arrowhead Research Corporation, Sirna Therapeutics, Allergan. В то же время, главным ограничением применения миРНК в терапевтических целях является отсутствие эффективных систем для их внутриклеточной доставки. Проникающие пептиды (Cell Penetrating Peptides, CPPs), образующие с миРНК наноразмерные комплексы, способны доставлять миРНК в клетки-мишени. Данная стратегия рассматривается как одна из наиболее перспективных, однако пока не привела к клинически значимым результатам. В первую очередь это связано с отсутствием достоверной базы фундаментальной знаний о пептидных транспортных системах. Настоящий проект направлен на создание такой базы, включающей в себя сведения о способах формирования и физико-химических свойствах наноразмерных комплексов малых интерферирующих РНК и различных проникающих пептидов, о механизмах проникновения наноккомплексов миРНК-пептид через клеточную мембрану, о механизмах высвобождения миРНК из комплекса в цитоплазму с последующим подавлением экспрессии целевых генов. Задачи проекта соответствуют мировому научному уровню, а проект имеет как фундаментальную, так и практическую значимость для создания эффективных отечественных нанолекарств адресного действия.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Исследование размерных характеристик комплексов дц ми РНК – П1

Методика. Описание

Оценки размеров комплексов производились при помощи метода динамического рассеяния света (ДРС, Dynamic Light scattering (DLS)). Использованный метод так же известен в литературе под названиями «лазерная корреляционная спектроскопия» (Laser Correlation Spectroscopy (LCS)), «спектроскопия с фотонной корреляцией» (Photon Correlation Spectroscopy (PCS)) и «квази-упругое рассеяние света» (Quasi-elastic Light Scattering (QLS)). ДРС позволяет определять гидродинамические размеры субмикронных частиц, растворенных в воде или в других растворителях. Так же данный метод дает информацию о полидисперсности взвеси частиц и характере их распределения по размерам. ДРС успешно применяется в исследованиях биологических молекул [1, 2], взвесей коллоидных частиц [6], материаловедении и исследованиях наночастиц растворенных в различных средах [5]. Данный метод применяется для мониторинга агрегации частиц, а так же изучения образования нано-размерных комплексов частиц и молекул [3, 4].

Существует два международных стандарта измерения контроля качества при помощи ДРС: ISO 22412:2008 (Particle size analysis — Dynamic light scattering (DLS)) и ISO 13321:1996 (Particle size analysis — Photon correlation spectroscopy). В России в Государственную систему обеспечения единства измерений введен стандарт "Определения размеров частиц по динамическому рассеянию света" ГОСТ 8.774-2011

1. J. M. Schurr, and K. S. Schmitz. *Dynamic Light Scattering Studies of Biopolymers: Effects of charge, shape and flexibility* Ann. Rev. Phys. Chem. **1986**.37: 271-305
2. Nobbmann U, Connah M, Fish B, Varley P, Gee C, Mulot S, Chen J, Zhou L, Lu Y, Shen F, Yi J, Harding SE. *Dynamic light scattering as a relative tool for*

- assessing the molecular integrity and stability of monoclonal antibodies* Biotechnol Genet Eng Rev. **2007**;24:117-28.
3. de Bruyn JR, Goiko M, Mozaffari M, Bator D, Dauphinee RL, et al *Dynamic Light Scattering Study of Inhibition of Nucleation and Growth of Hydroxyapatite Crystals by Osteopontin* PLoS ONE. **2013** 8(2): e56764. doi:10.1371/journal.pone.0056764
 4. Santiago PS, Moura F, Moreira LM, Domingues MM, Santos NC, Tabak M. *Dynamic light scattering and optical absorption spectroscopy study of pH and temperature stabilities of the extracellular hemoglobin of Glossoscolex paulistus* Biophys J. **2008** Mar 15;94(6):2228-40
 5. A. E. Aleksenskii, A. Ya. Vul', S. V. Konyakhin, K. V. Reich, L. V. Sharonova, E. D. Eidel'man *Optical properties of detonation nanodiamond hydrosols* Physics of the Solid State **2012**, 54(3):578-585
 6. van der Zande, B. M. I. ; Dhont, J. K. G. ; Bohmer, M. R. ; Philipse, A. P. *Colloidal Dispersions of Gold Rods Characterized by Dynamic Light Scattering and electrophoresis* Langmuir **2000**, 16; 459-464

Материалы и методы

Эксперименты по динамическому рассеянию света проводились на инструменте Zetasizer Nano-ZS (Malvern Instruments, Worcestershire, Великобритания). Для стандартного измерения 150 - 200 мкл образца помещались в малообъемную одноразовую пластиковую кювету (UV-Cuvette micro, Center height 8.5 mm, BRAND GMBH + CO KG, Wertheim, Германия) и закрывались крышкой.

Установленная на оптический путь прибора кювета термостатировалась в течение минимум 200 секунд до нужной температуры (25 0C). После чего проводилось измерение в режиме обратного рассеяния на угол 1730. Фокусное расстояние и значение аттенюатора подбирались автоматически на шаге оптимизации измерений. Длительность измерений так же подбиралась автоматически (около 70 секунд на измерение), сразу производилось несколько (3 - 5) серий измерений.

Результаты для рабочего комплекса

Результаты исследования размера полученных комплексов представлены на рисунке 1.

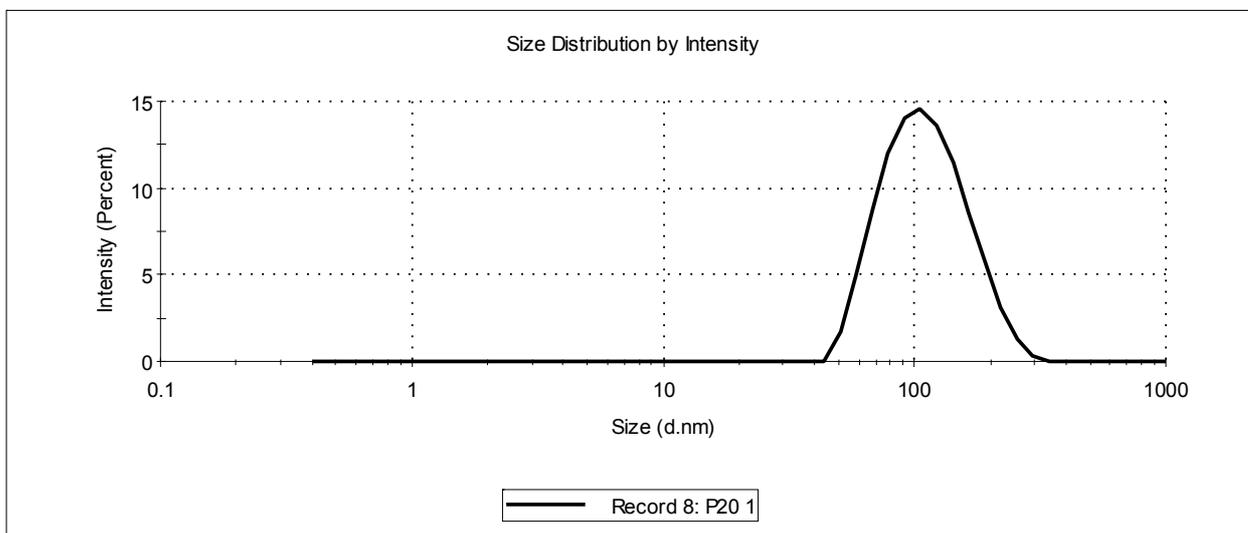


Рисунок 1 – Среднее значение гидродинамического диаметра Z-average = 103,6 nm; Pdi = 0,143.

Исследование стабильности комплексов дц ми РНК – П1 (пептид)

Методика. Описание

Одной из важных характеристик наноразмерных комплексов и коллоидов является поверхностный Zeta-потенциал. По значению Zeta-потенциала можно судить о стабильности коллоидной системы. Измерения данного показателя осуществлялись на приборе Zetasizer Nano-ZS (Malvern Instruments, Worcestershire, Великобритания), в условиях идентичных тем что были в экспериментах по измерению размера частиц.

Результаты для рабочего комплекса

Результаты определения дзета потенциала представлены на рисунке 2.

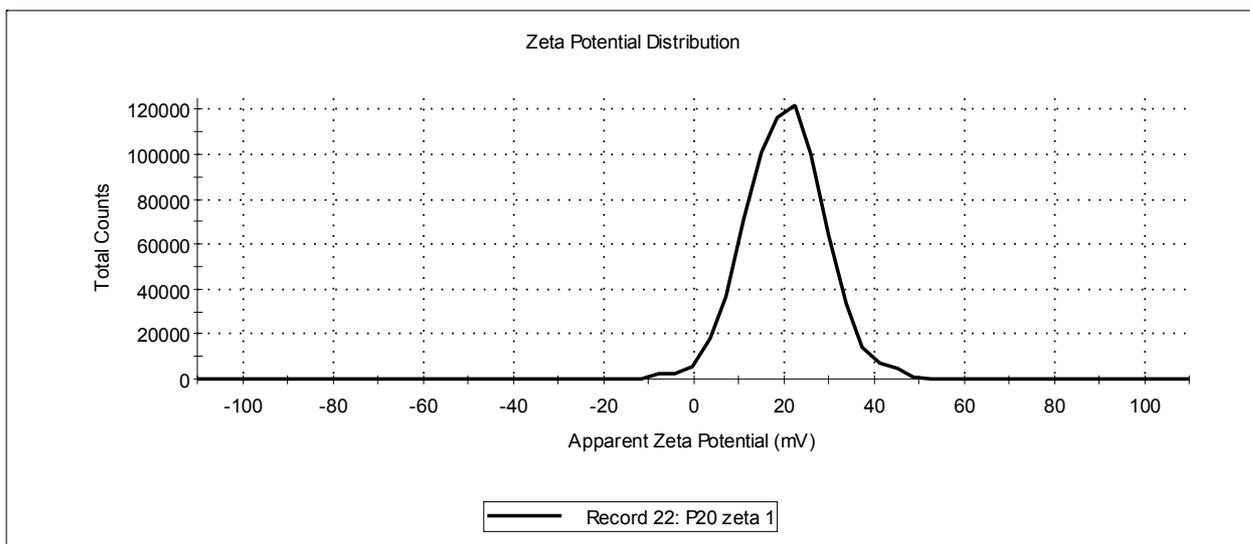


Рисунок 2 – Среднее значение Zeta-потенциала = 20,4 mV.

Результаты поискового исследования

Для поиска оптимального соотношения проводились исследования физико-химических свойств комплексов, получающихся при разном соотношении пептида к миРНК (П1:миРНК). Полученные значения среднего гидродинамического диаметра (Z-Ave) и Дзета-потенциала (Zeta-potential) приведены на рисунке 2.

Исследования трансфекционной способности полученного комплекса дц ми РНК – П1 на модельной клеточной линии

Материалы и методы

Для исследования процесса трансфекции дц миРНК с помощью методов конфокальной микроскопии и проточной цитометрии для приготовления комплексов двуцепочечная миРНК : пептид вместо миРНК к мРНК BCR-ABL использовали коммерческую дц миРНК, меченую флуоресцентной меткой FAM (*Silencer® FAM labeled GAPDH siRNA, Applied Biosystems, США*), исходя из предположения, что характер комплексообразования не зависит от последовательности миРНК. Комплексы с проникающим пептидом П1 готовили по процедурам, описанным ранее для случая концентрированного

раствора NaCl и 0,9 % раствора NaCl, соответственно. Приготовление комплексов осуществляли с учетом исследованных молярных соотношения П1:миРНК.

Для осуществления процесса трансфекции в качестве контроля положительной трансфекции был выбран коммерческий агент HiPerFect (QIAGEN, США). HiPerFect является высокоэффективным реагентом для экспериментальной трансфекции, представляющим собой положительно-заряженные и нейтральные липиды, который обладает низкой токсичностью для клеток.

В качестве модельной клеточной линии использовалась культура *к562*, полученная из банка клеточных культур Института цитологии РАН. Клетки культивировали в среде РПМИ (Биолот), с 10% содержанием фетальной сыворотки (Sus-Biol, Биолот, Россия) и гентамицином с концентрацией 0,2 мг в 1 мл. Клетки содержались в атмосфере с 5 % CO₂ при 37⁰С.

Трансфекция миРНК в клетки к562.

За 24 ч до трансфекции клетки К-562 пересеивали с целью достижения экспоненциальной фазы роста у максимального количества клеток. Трансфекцию проводили с использованием реагента HiPerFect (Qiagen, USA) по рекомендованной производителем методике в культуральной среде RPMI 1640 (Биолот, Россия).

Трансфекцию проводили в 24-х луночных планшетах. Клетки рассеивали в количестве 16×10^4 клеток на лунку в 300 мкл среды без сыворотки и гентамицина. Далее вносили по 100 мкл приготовленного раствора двуцепочечная миРНК:пептид.

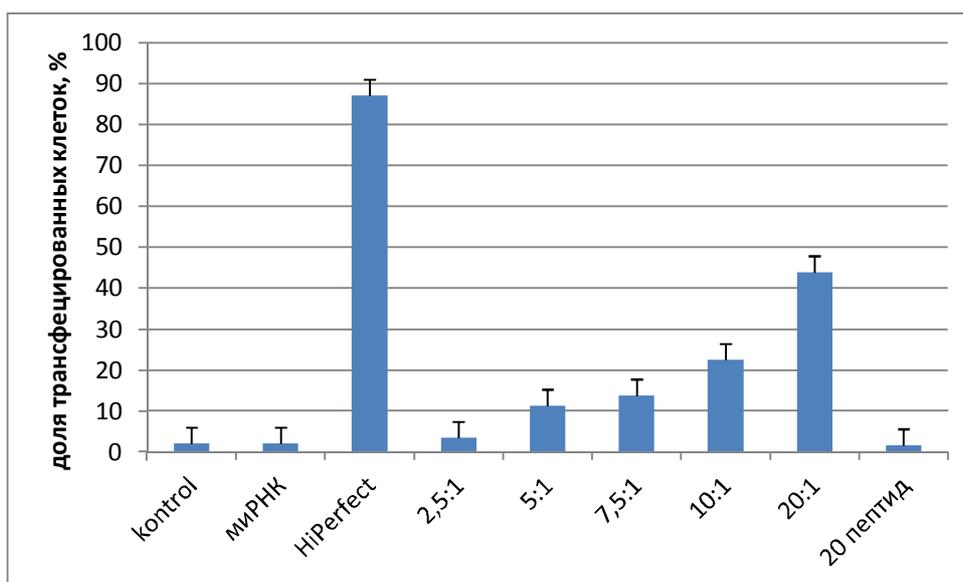
Контроль трансфекции производился с использованием миРНК меченной флуоресцентной меткой FAM к мРНК GADPH. Через 4 часа после трансфекции среду заменяли на стандартную. Спустя 12 часов клетки переносили из планшетов в пробирки эппендорф. Далее проводили трехкратную отмывку клеток фосфатно-солевым буферным раствором. После последней отмывки клетки помещали в 300 мкл фосфатно-солевого буферного раствора. Методом

проточной цитометрии (Beckman Coulter Epics XL, США) определяли количество клеток содержащих миРНК с меткой FAM.

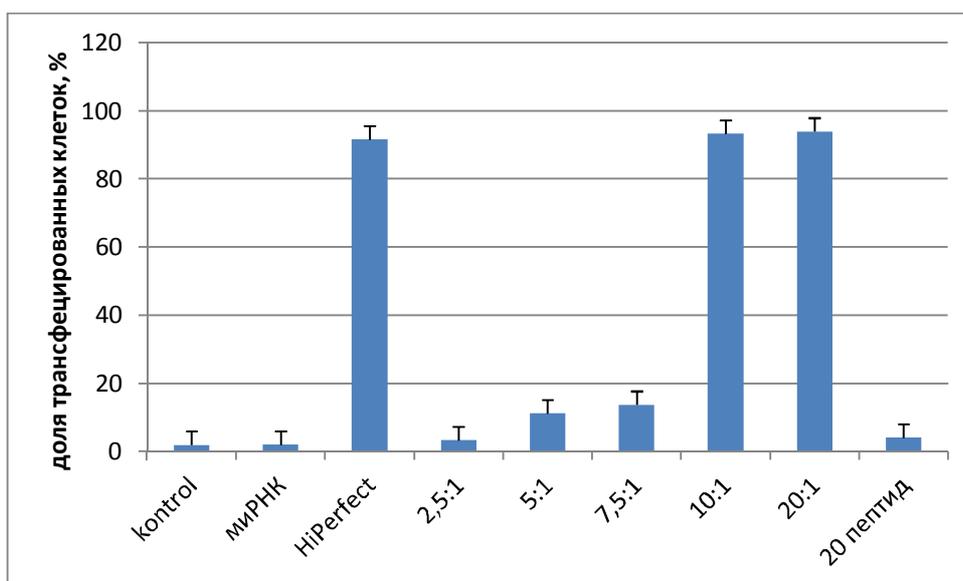
Результаты

Было показано, что FAM – меченные двуцепочечные миРНК достоверно достигали цели с помощью липосомальной доставки, а достигнутая эффективность трансфекции составила 87 – 92 % на культуре клеток к562 (рис. 3, а), б))

Для оценки наиболее эффективного молярного соотношения П1:миРНК была построена калибровочная кривая, в которой варьировали количество пептида при одинаковом количестве миРНК. Эти соотношения составили 2.5-20. В том случае, когда комплексы готовили в концентрированном растворе NaCl, максимальное количество трансфецированных клеток составило 43% при соотношении П1:миРНК= 20 (рис. 3 а)). При использовании метода приготовления комплексов в условиях 0,9 % раствора NaCl было установлено, что наиболее эффективными для трансфекции являются соотношения П1:миРНК равные 10 и 20 (трансфекция составила около 93 %) (рис. 3 б)).



а)



б)

Рисунок 3 – Эффективность трансфекции клеток к562 с помощью П1. Комплексы с проникающим пептидом П1 готовили по процедурам, описанным ранее а) – для случая концентрированного раствора NaCl; б) – 0,9 % раствора NaCl. По оси абсцисс, указаны соотношения пептида и меченной миРНК, по оси ординат указано процентное соотношение трансфицированных клеток.

На основании полученных данных был сделан вывод о том, что комплексы миРНК-П1, приготовленные в условиях концентрированного раствора NaCl не являются эффективными в процессе трансфекции. Для дальнейших исследований были выбраны комплекс, приготовленные в условиях 0,9 % NaCl.

Анализ жизнеспособности клеток через 24 часа после трансфекции комплексов, приготовленных в условиях 0,9 % NaCl, показал, что П1 и его комплекс с дц миРНК, не имеет токсичных свойств по отношению к клеткам-мишеням. Количество мертвых клеток для П1 достоверно не отличалось от количества мертвых клеток без обработки (контроля) и составляло в среднем 6%. В свою очередь HiPerFect проявлял токсические свойства и число мертвых клеток после его воздействия в совокупности с миРНК составило около 20%. Количество мертвых клеток при их обработке миРНК без трансфецирующих агентов составило 8%, что также не отличается от контроля и говорит о том,

что при обработке клеток миРНК с HiPerFect токсические свойства проявляет HiPerFect (рис. 4).

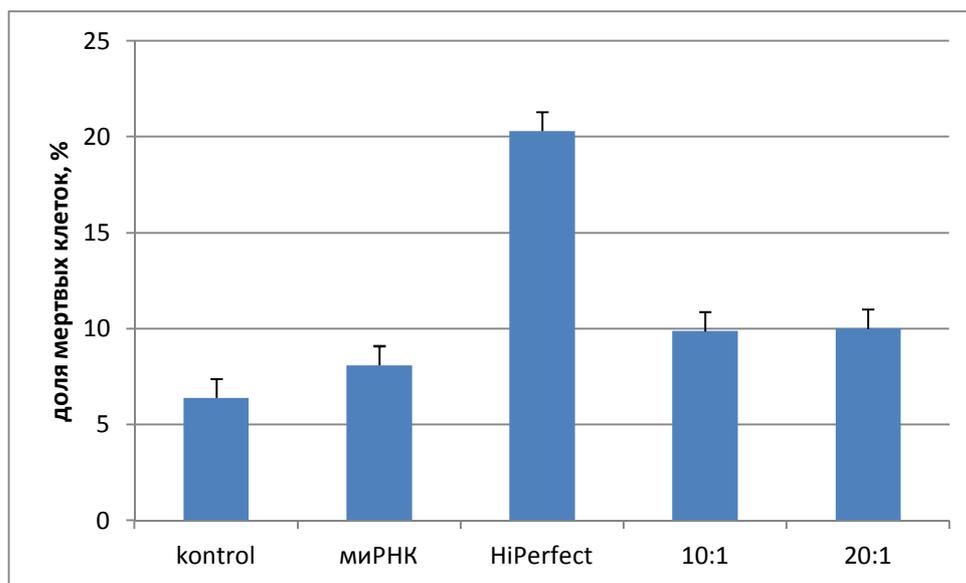
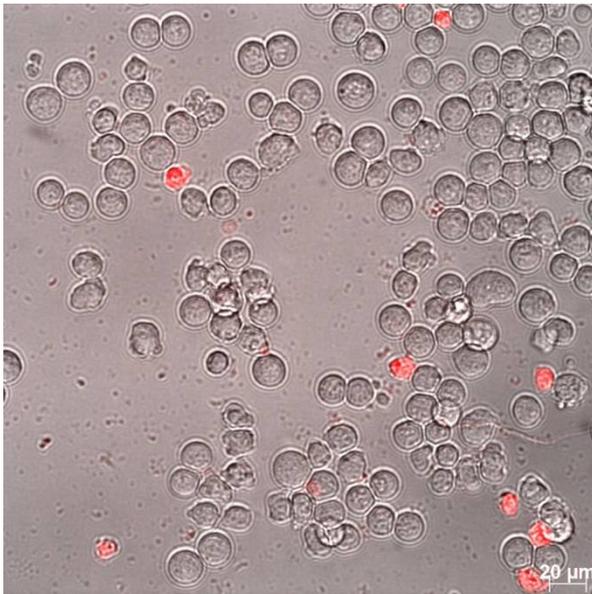


Рисунок 4 – Количество мертвых клеток после трансфекции миРНК с FAM при использовании различных трансфекционных агентов.

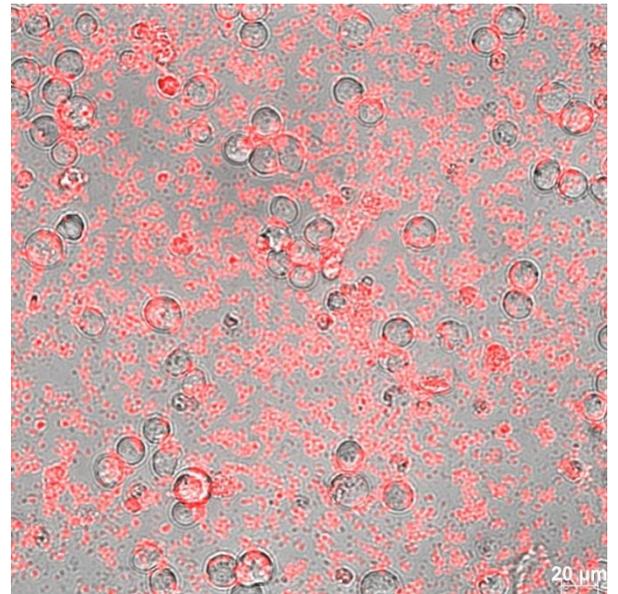
Исследования эффективности трансфекции методом конфокальной микроскопии

Используя метод конфокальной микроскопии оценивали проникновение меченых дц миРНК внутрь клеток. Клетки рассеивали в чашки Петри в концентрации 400 тысяч клеток на чашку. Далее проводили трансфекцию миРНК с флуоресцентной меткой FAM, в условиях, описанных ранее для соотношения П1:миРНК= 20. Клетки помещали в камеру микроскопа Axio Observer (Zeiss, Germany) содержащую 5% CO₂ при 37° C. Оценку проводили прижизненно через 2 и 24 часа после трансфекции. Обработку изображения проводили с помощью программы Axio-Vision 4.8.

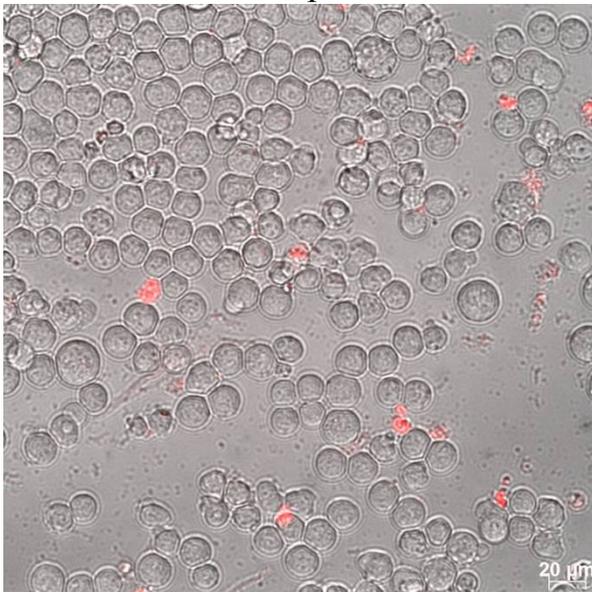
Результаты представлены на рисунке 5. Полученные результаты подтверждают тот факт, что соотношение пептида к миРНК 20:1 имеет наибольшую эффективность доставки миРНК в клетки мишени сходную с коммерческим агентом HiPerfect.



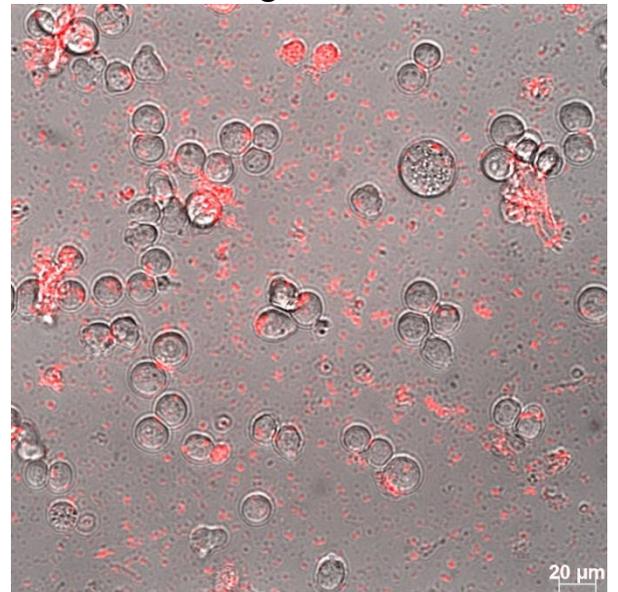
Контроль



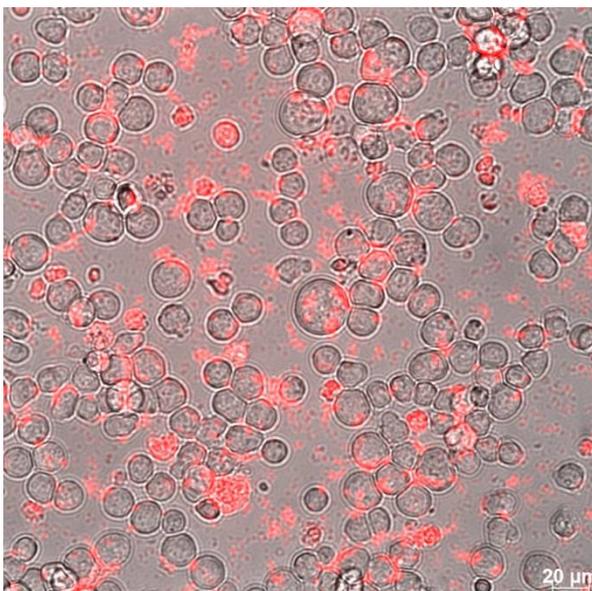
HighPerfect



5:1



10:1



20:1

Рисунок 5 – Эффективность трансфекции клеток к562 с помощью пептида в соотношениях 5:1-20:1 и с помощью трансфекционного агента Highperfect через 24 часа после трансфекции.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Сведения о публикациях по проекту

Основные результаты, полученные в ходе проведенных исследований, поданы в печать в 1 работе, издаваемой в журнале перечня WebofScience:

Князев Н.А.*, Гораб Д.Н., Корнев А.А., Бойцов В.М.* , Вязьмин С.Ю., Шатрова А.Н., Дубина М.В.* Сравнительная характеристика методов трансфекции миРНК для подавления экспрессии транскриптов гена BCR-ABL на модели хронического миелоидного лейкоза *in vitro*. Журнал эволюционной биохимии и физиологии. В печати.

**Тема 3.2.6. «Разработка новых лекарственных нанопрепаратов
для восстановления функции фоторецепторных клеток
дегенеративно-пораженной сетчатки глаза на основе
фотохромных переключателей»**

Этап 2016 года

СПИСОК ОСНОВНЫХ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

по теме 3.2.6. «Разработка новых лекарственных нанопрепаратов для восстановления функции фоторецепторных клеток дегенеративно-пораженной сетчатки глаза на основе фотохромных переключателей». Этап 2016 года

Организация-исполнитель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Санкт-Петербургский научный центр Российской академии наук (СПбНЦ РАН)

Руководитель темы: М. Н. Рязанцев
н.с. (все разделы)

с.н.с., к.х.н. С.Ю. Вязьмин
(все разделы)

с.н.с., к.х.н. В. М. Бойцов
(все разделы)

магистрант Д. М. Николаев
(все разделы)

РЕФЕРАТ

Отчет 24 с., 2 схемы, 7 рис., 2 табл., 1 прил.

НАНОПРЕПАРАТЫ, ВОССТАНОВЛЕНИЕ ФУНКЦИИ ФОТОРЕЦЕПТОРНЫХ КЛЕТОК ДЕГЕНЕРАТИВНО-ПОРАЖЕННОЙ СЕТЧАТКИ ГЛАЗА, ФОТОХРОМНЫЕ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛИ

В соответствии с техническим заданием, в течение этапа 2016 года были проведены следующие исследования:

- сгенерирована библиотека функциональных производных молекулярных переключателей на основе азобензола;
- отобраны наиболее перспективные кандидаты путем рационального дизайна методами компьютерного моделирования и квантовой химии;
- разработана стратегии синтеза части отобранных по результатам вычислительного моделирования кандидатов;
- проведено тестирование электрофизиологических методов работы с сетчаткой с использованием известных молекулярных переключателей на основе азобензола, для которых показано восстановление зрительной функции (тестирование на МЭМ и электродах).

По результатам, полученным в ходе проведенных исследований, подана в печать статья в журнал перечня Web of Science.

Таким образом, в результате выполнения исследований в течение этапа 2016 года все задачи, поставленные на данном этапе, выполнены.

ВЕДЕНИЕ

Болезни связанные с дегенерацией сетчатки глаза, такие как возрастная макулодистрофия и пигментный ретинит, широко распространенные заболевания. Разработка новых эффективных лекарственных средств и методов лечения этих заболеваний до сих пор является нерешенной задачей. К настоящему времени известно несколько подходов к решению этой проблемы. Было показано, что хирургически имплантируемые электронные протезы позволяют частично восстановить зрительные функции у пациентов с полным отсутствием зрения (Weiland, J.D., Cho, A.K., and Humayun, M.S. *Ophthalmology* 2011). Трансплантация стволовых клеток в сетчатку позволяет восстановить реакцию на свет у слепых мышей (Lamba, D.A., Gust, J., and Reh, T.A. *Cell Stem Cell* 2009), а трансплантация пигментного эпителия сетчатки позволяет улучшить зрение у пациентов с возрастной макулодистрофией (Schwartz, S.D. et al. *Lancet* 2012).

Еще один перспективный подход к проблеме – оптогенетический. Так, Caporale et al. успешно использовали этот подход для частичного восстановления реакции на свет у мышей с пигментным ретинитом (Caporale, N. et al. *Mol. Ther.* 2011).

Однако все эти методы либо инвазивные, либо необратимые. Альтернативный подход к восстановлению зрительных функций сетчатки с нефункциональным родопсином, лишенный указанных недостатков, был недавно предложен группой Р. Крамера (Richard H. Cramer). В этом методе в сетчатку вводится молекулярный фотосенсор (молекулярный переключатель), который после поглощения кванта света и перехода из одной стереоизомерной формы в другую, блокирует или открывает потенциал-зависимые калиевые каналы, что приводит к необходимому для регистрации фотосигнала изменению мембранного потенциала. Таким образом достигается эффект работы здоровой сетчатки не требующий присутствия в сетчатке функционального родопсина.

На сегодняшний день группой Р. Крамера была продемонстрирована перспективность подобного подхода, предложены и успешно протестированы на мышах и крысах несколько фотоактивных соединений (молекулярных фотопереключателей). Однако до внедрения подобных подходов в реальную лечебную практику необходимы дополнительные исследования.

Настоящий проект направлен на решение фундаментальной задачи создания более эффективных молекулярных переключателей, позволяющих восстанавливать зрительные функции пораженной сетчатки. В ходе реализации этой стадии проекта: 1) Рассчитаны константы изомеризации серии производных азобензолов в воде. Показано, что наиболее эффективно понижают барьер изомеризации заместители в пара-положении; 2) Произведено тестирование различных квантовохимических методов для расчета максимума полосы поглощения транс-изомера азобензолов, содержащих тетраалкиламмонийную группу; 3) Осуществлен синтез и наработка азобензолов, содержащих тетраалкиламмонийную группу; 4) Исследована фотохимия азобензола DMA-QA. Проведены измерения спектров поглощения и наносекундных спектров разностного поглощения. Определено время жизни цис-изомера азобензола DMA-QA в воде; 5) Проведена проверка эффектов азобензола DMA-QA в электрофизиологических экспериментах на изолированной сетчатке амфибий.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

1 Квантовохимические исследования

За отчетный период проведены квантовохимические исследования термических и оптических свойств ряда азобензолов, содержащих тетраалкиламмонийную группу, для выявления перспективных кандидатов. Эти исследования мотивировались следующими соображениями – наличие тетраалкиламмонийной группы необходимо для блокировки каналов, тепловое время жизни неактивной цис-формы должно быть минимально возможным, для восстановления активной транс-формы, спектр поглощения должен лежать в нужном регионе.

Методы исследования:

Основное состояние

Энергия, градиенты и частоты для молекул, и, соответственно, энергия Гиббса в основном состоянии были получены с использованием функционала плотности M06-2X с базисом 6-31g*. Для расчета констант скорости была использована теория переходного состояния в классической формулировке Эйринга. Для учета растворителя (вода) была использована РСМ модель.

Возбужденные состояния

Ввиду сложности расчетов возбужденных состояний для подобных систем, для транс-изомера азобензола, содержащего тетраалкиламмонийную группу, были протестированы различные методы расчетов – от относительно простых и менее надежных с использованием функционалов плотности (TD-B3LYP/6-31g*, TD-CAM-B3LYP/6-31g*, TD-M06-2X/6-31g*) до многоконфигурационных ab initio методов (SORCI/6-31g*, RASPT2/ano-rcc, XMCQDPT2/cc-pvtz). На данном этапе мы не уделяли особое внимание расчетам спектра цис-изомера по следующим причинам. Во-первых, максимум спектральной полосы цис-изомера не может быть определен однозначно из полученных нами спектров высокого разрешения (ввиду интенсивного

бличинга транс формы, см. результаты спектроскопической части ниже), то есть однозначное сравнение с экспериментом невозможно. Во-вторых, для наших целей наиболее важны спектральные свойства именно термодинамически стабильной транс-формы.

Результаты

Рассчитаны константы изомеризации серии производных азобензола в воде методом M06-2X/6-31g* (PCM)

Производное азобензола	AB	4-NO2-AB	NB (Ph-QA*)	4-N(CH3)2-NB (DMA-QA*)	4-NO2-NB
Константа изомеризации (298 K)	1.4×10^{-5}	4.5×10^{-1}	2.4×10^2	1.8×10^3	5.1×10^5

4-CN-NB	4-OMe-NB	3CN-NB	3-NO2-NB	3-NH2-NB
1.4×10^4	7.1×10^2	6.3×10^3	2.1×10^3	3.5×10^2

* структурные формулы данных азобензолов см. ниже

Согласно приведенным данным можно сделать следующие выводы. Все заместители в пара-положении понижают барьер изомеризации. Наиболее эффективны электроотрицательные заместители. Заместители в мета-положении менее эффективны.

Расчет спектра поглощения транс-изомера азобензола 1 различными методами

Метод	TD-B3LYP/6-31g*	TD-CAM-B3LYP/6-31g*	TD-M06-2X/6-31g*	RASPT2/a	XMCQDP	SORCI/6-31g*
Максимум поглощения, нм	583	530	544	по-rcс	T2/cc-pvtz	434

2 Разработка стратегии синтеза и наработка кандидатов

За отчетный период с помощью современных экспериментальных методов синтетической органической химии осуществлен синтез и наработка отобранных кандидатов. Ретросинтетические подходы к синтезу выбранных кандидатов представлены на схемах 1 и 2. Дополнительным преимуществом второй схемы является ее большая универсальность (одна из веток синтеза является общей для синтеза целого ряда производных).

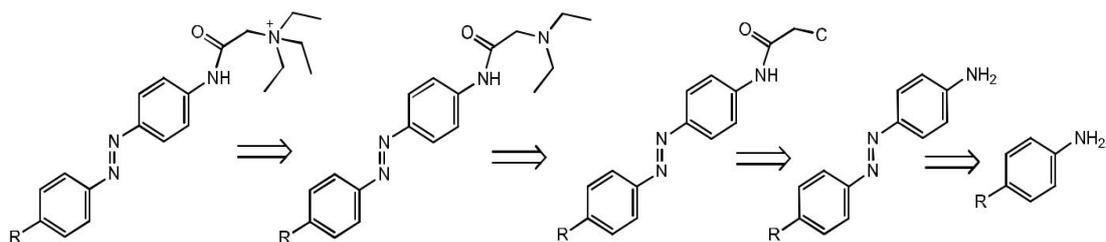


Схема 1 – Ретросинтетическая схема синтеза азобензолов.

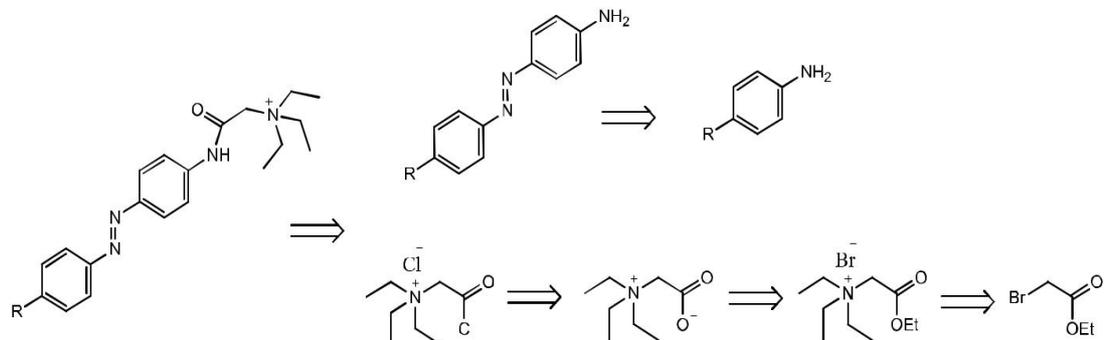
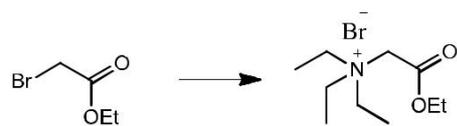


Схема 2 – Ретросинтетическая схема синтеза азобензолов.

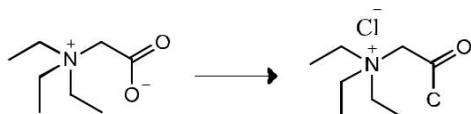
Протокол экспериментов:



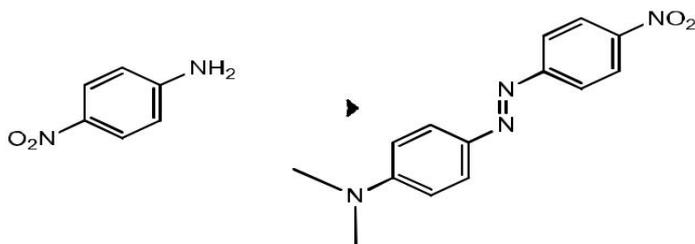
К охлажденному до 4 °С раствору триэтиламина (100 мл) в этилацетате (100 мл) добавили этиловый эфир 2-бромуксусной кислоты (37.5 г). Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре 1 день. Выпавший осадок отфильтровали, перекристаллизовали из смеси спирт - этилацетат и сушили при пониженном давлении. Выход продукта 50.2 г (86%).



Полученный на предыдущей стадии эфир (23.7 г) растворили в воде (20 мл) и пропустили полученный раствор через ионообменную смолу (Amberite IR-402Cl). Полученный раствор упарили досуха при 45 °С и сушили при пониженном давлении над P₂O₅. Выход продукта 13.2 г (100%)



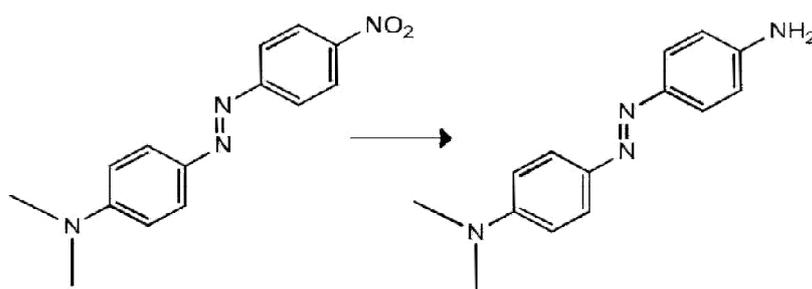
К раствору полученного продукта (1 г) в ацетонитриле (3 мл) добавили 2 М раствор оксалил хлорида в хлористом метиле (3.2 мл) и диметилформамиде (5 капель). Смесь перемешивали при комнатной температуре 15 мин, растворитель упаривали при пониженном давлении и высушивали 1 ч для удаления остатка соляной кислоты. Образовавшийся продукт использовали без дальнейшей очистки.



Приготовление diazosоставляющей: к п-нитроанилину (1.38 г) в разбавленной соляной кислоте (5 мл, 1:1 с водой) при перемешивании и охлаждении смесью лед-соль (температура не выше 5 °С) добавили нитрит натрия (0.7 г) в виде его 2.5М раствора в воде. Перед окончанием diaзотирования делали пробу на присутствие свободной азотистой кислоты с иод-крахмальной бумажкой. Нитрит добавляли до тех пор, пока проба не стала положительной через 5 мин после прибавления очередной порции нитрита. Избыток азотистой кислоты убирали добавлением небольшого количества мочевины.

Азосочетание: к раствору диметиланилина (1.2 г) в 1Н соляной кислоте (10 мл) постепенно при перемешивании и охлаждении смесью лед-соль (температура 5-10 °С) добавили раствор diazosоставляющей и оставили на 30 мин при комнатной температуре. Продукт отфильтровали и перекристаллизовали.

Аналогичным образом получен и незамещенный аминоазобензол.

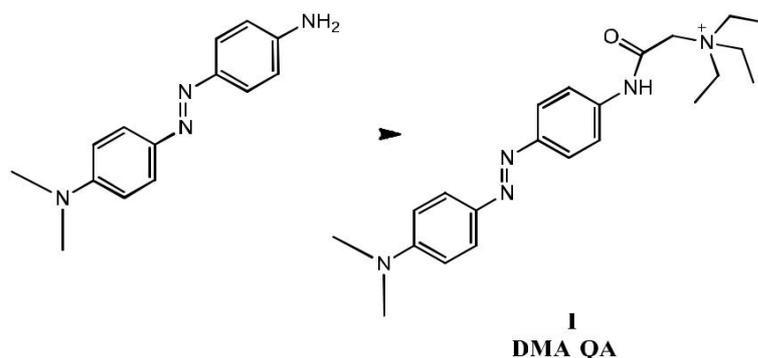


К раствору п-нитроазобензола (1 экв) в смеси 1,4-диоксан-вода (10:1) добавили раствор сульфида натрия (1 экв) и реакционную смесь оставили на 1 ч при 90 °С. Протекание реакции контролировали по ТСХ, добавляя новую порцию сульфида натрия каждый час при наличии в смеси исходного азобензола. После завершения реакции раствор вылили в насыщенный раствор гидрокарбоната натрия. Продукт экстрагировали хлористым метиленом,

объединенные органические экстракты промыли насыщенным водным раствором соли, сушили над сульфатом магния. Растворитель упарили при пониженном давлении, продукт чистили колоночной хроматографией (элюент гексан-этилацетат, 7:3). Выход продукта 1.41 г (88%).

Общая методика ацилирования аминоазобензолов:

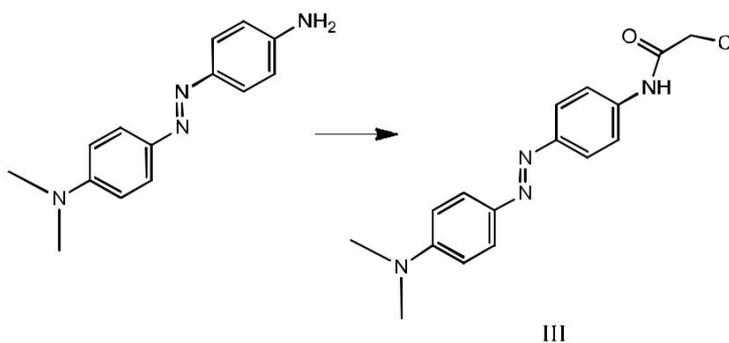
К раствору аминоазобензола (1 экв.) и диизопропилэтиламина (2 экв.) в смеси ацетонитрил-диметилформамид (1:1) при 0°C добавили соответствующий хлорангидрид (1.5 экв.) в смеси ацетонитрил-диметилформамид (1:1) и перемешивали 15 мин. Полученный раствор нагрели до комнатной температуры и перемешивали дополнительно 12 ч. Растворитель отогнали при пониженном давлении, продукт очищали с помощью колоночной хроматографии.



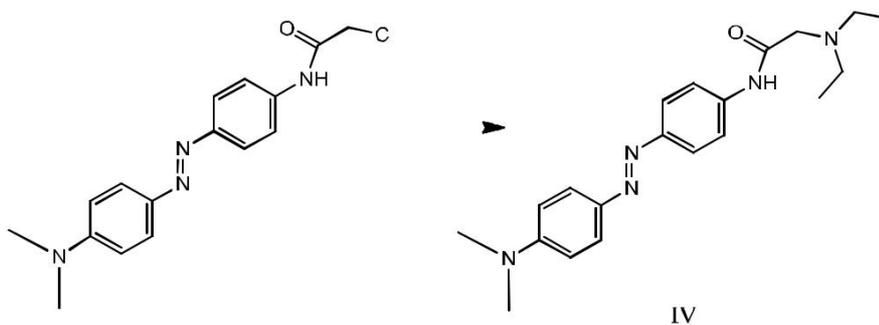
DMA-QA: Согласно общей методике из соответствующего аминоазобензола (1 экв.) и хлорангидрида (1.5 экв.). Выход азобензола **DMA-QA** 450 мг (90%). ^1H ЯМР (400 МГц, D_2O) δ 1.21 (т, $J=8$ Гц, 9H), 2.78 (с, 6H), 3.35-3.50 (м, 6H), 3.94 (с, 2H), 6.50-6.70 (м, 2H), 7.40-7.65 (м, 6H). HRMS (ESI), m/z рассчитано для $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{ClN}_5\text{O}$ $[\text{M}]^+$: 317.2295, найдено $[\text{M}]^+$: 317.2309.

Ph-QA: Согласно общей методике из соответствующего аминоазобензола (1 экв.) и хлорангидрида (1.5 экв.). Выход азобензола **Ph-QA** 370 мг (87%). ^1H ЯМР (400 МГц, D_2O)

δ 1.09 (т, $J=8$ Гц, 9H), 3.20-3.35 (м, 6H), 3.38 (с, 2H), 6.90-7.10 (м, 3H), 7.35-7.50 (м, 6H). HRMS (ESI), m/z рассчитано для $C_{20}H_{27}ClN_4O$ $[MH]^+$: 374.1873, найдено $[MH]^+$: 374.1865.



Согласно общей методике из соответствующего аминоктобензола (1 экв.) и хлорангидрида (1.5 экв.). Выход 370 мг (87%). 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 3.06 (с, 6H), 4.30 (с, 2H), 6.84 (д, $J=8$ Гц, 2H), 7.70-7.80 (м, 6H). HRMS (ESI), m/z рассчитано для $C_{16}H_{17}ClN_4O$ $[MH]^+$: 316.1091, найдено $[MH]^+$: 316.1085.



Из соединения III . Выход 530 мг (88%). 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ 1.13 (т, $J=8$ Гц, 6H), 1.69 (кв, $J=8$ Гц, 2H), 3.10 (с, 6H), 3.20 (с, 2H), 6.78 (д, $J=8$ Гц, 2H), 7.72 (д, $J=8$ Гц, 2H), 7.88 (д, $J=8$ Гц, 4H). HRMS (ESI), m/z рассчитано для $C_{20}H_{27}N_5O$ $[MH]^+$: 353.2216, найдено $[MH]^+$: 353.2219.

3 Измерение спектров поглощения и наносекундных спектров разностного поглощения азобензолов DMA-QA и Ph-QA в воде

За отчетный период проведены измерения спектров поглощения и наносекундных спектров разностного поглощения азобензолов DMA-QA и Ph-QA в воде. Определено время жизни цис-изомера азобензола DMA-QA в воде.

Материал: Водные растворы азобензолов DMA-QA и Ph-QA с оптической плотностью 0.3-0.5.

Методы исследования: Спектроскопия поглощения и спектроскопия поглощения с высоким временным разрешением.

Электронная спектроскопия поглощения: Электронные спектры поглощения азобензолов были получены на двухлучевом сканирующем спектрофотометре с двойным монохроматором Lambda 1050.

Наносекундная спектроскопия: Наносекундный спектрометр, используемый в работе, позволяет исследовать фотоиндуцированные интермедиаты в диапазоне длин волн от 300 до 1700 нм. Источник света – ксеноновая дуговая лампа (150 Вт), для накачки использовались перестраиваемый твердотельный импульсный титан-сапфировый лазер (690-1100 нм) и импульсный алюмо-иттриевый лазер с легированием неодимом (Nd:YAG, 1064 нм, а также вторая (532 нм), третья (355 нм) и четвертая (266 нм) гармоники). Длительность импульса 5-10 нс и частота повторения 10 Гц. Временное разрешение (полуширина на полувысоте) ~ 10-20 нс. Временное окно измерений до 40 мс. В качестве детектора использовались монохроматор и фотодиоды. Мощность излучения на длине волны 532 нм 10 мДж.

Протокол экспериментов:

Сначала проводилось измерение электронных спектров поглощения азобензолов в воде. Затем производилось облучение азобензолов импульсным наносекундным лазерным излучением на длинах волн, выбранных исходя из структуры полученных спектров (в результате чего происходил переход молекул

азобензола из основного в возбужденное состояние). Одновременно проводилась регистрация изменений спектра поглощения исследуемого объекта с помощью зондирующего источника света (ксеноновая лампа).

Полученные наносекундные спектры разностного поглощения обрабатывались для определения кинетических характеристик процессов, протекающих в азобензоле под воздействием лазерного излучения.

Результаты:

Электронный спектр поглощения водного раствора азобензола **DMA-QA** представлен на рис. 1. Т.к. азобензол **DMA-QA** имеет широкую полосу поглощения в видимой области с максимумом поглощения на длине волны 460 нм, наносекундные спектры снимались с использованием лазерной накачки с длиной волны 532 нм. На рис. 2 показаны спектры разностного поглощения водного раствора азобензола **DMA-QA**

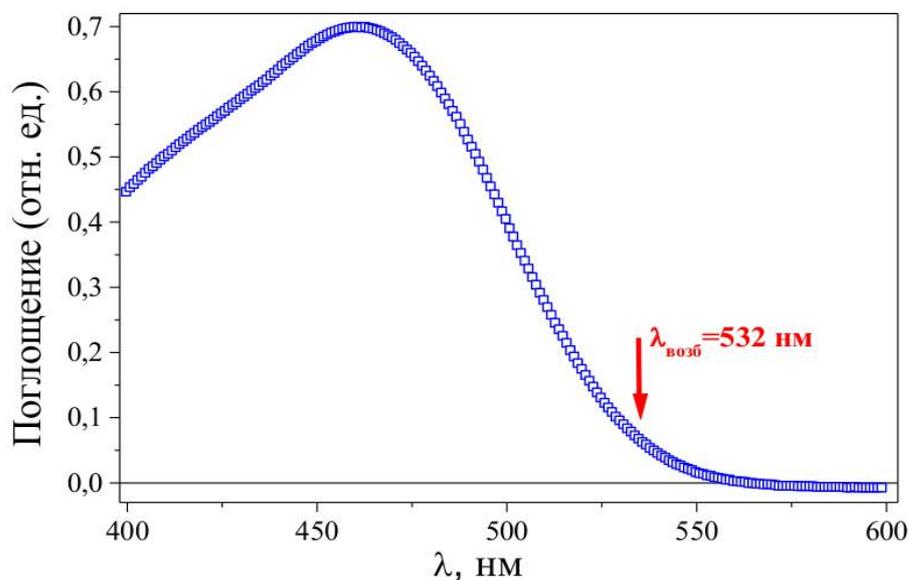


Рисунок 1 – Электронный спектр поглощения водного раствора азобензола DMA-QA.

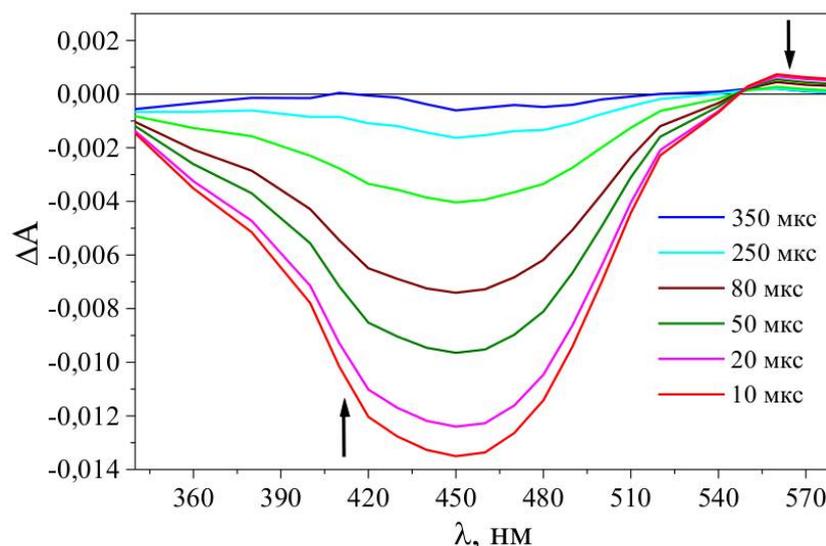


Рисунок 2 – Спектры разностного поглощения водного раствора азобензола **DMA-QA**, полученные при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 532 нм.

Таким образом, после воздействия лазерного излучения с длиной волны 532 нм, в пределах импульса образуются два сигнала: интенсивный отрицательный сигнал вынужденного излучения с максимумом на длине волны 460 нм и менее интенсивный положительный сигнал, соответствующий поглощению возбужденного состояния с максимумом на длине волны ~ 560 нм. Обе полосы исчезают в течение 350 мкс. Кроме того, наблюдается изопиестическая точка на длине волны ~ 550 нм.

Аппроксимация кинетических кривых фотоиндуцированных процессов на длинах волн, соответствующих максимумам вышеупомянутых сигналов (460 и 560 нм) представлена на рис. 3 и 4.

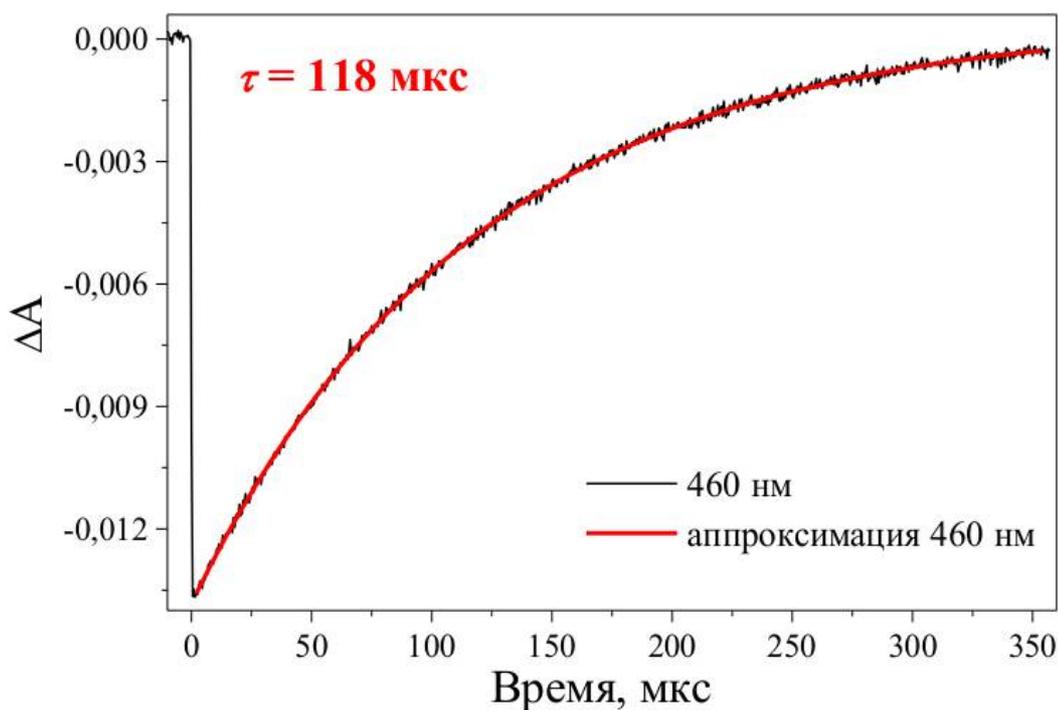


Рисунок 3 – Кинетическая кривая разностного поглощения водного раствора азобензола **DMA-QA** на длине волны 460 нм и ее аппроксимация, полученные при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 532 нм.

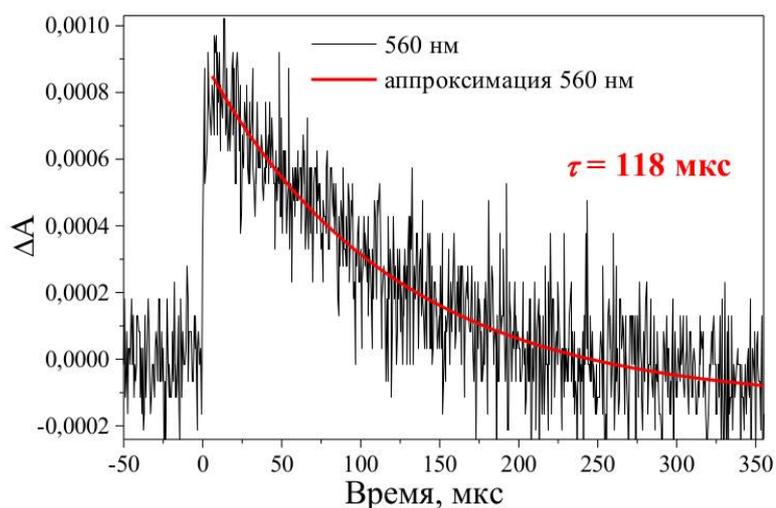


Рисунок 4 – Кинетическая кривая разностного поглощения водного раствора азобензола **DMA-QA** на длине волны 560 нм и ее аппроксимация, полученные при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 532 нм.

На основании представленных на рис. 3 и 4 данных можно сделать вывод, что эволюция сигнала на длинах волн 460 и 560 нм является одноэкспоненциальной и время жизни этого процесса 118 мкс.

Выводы:

На основе полученных результатов можно предположить, что при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 532 нм азобензола **DMA-QA** происходит транс-цис изомеризация с образованием цис-изомера (положительный сигнал на 560 нм, рис. 2), время жизни которого 118 мкс.

4 Проверка эффектов азобензола DMA-QA в электрофизиологических экспериментах на изолированной сетчатке амфибий

За отчетный период проведена проверка эффектов азобензола DMA-QA в электрофизиологических экспериментах.

Материал: сетчатка лягушки *R. ridibunda*. Перед экспериментом животные проходили темновую адаптацию в течение ночи. При подготовке сетчатки животные подвергались декапитации и последующему выделению глазных бокалов. Для проведения эксперимента из глазного бокала извлекалась сетчатка для дальнейшей регистрации ЭРГ. Все манипуляции с животными и сетчаткой проводились в темноте при свете красного фонаря или инфракрасной подсветки и видеокамеры.

Метод исследования: регистрация электроретинограммы (ЭРГ) от изолированной сетчатки амфибий.

Принцип экспериментального метода: При регистрации ЭРГ на усилитель отводится транссетчаточная разность потенциалов: один хлорсеребряный электрод соединен с раствором Рингера, омывающим верхнюю (фоторецепторную) сторону сетчатки, второй хлорсеребряный электрод соединен с раствором Рингера, омывающим обратную сторону сетчатки. В экспериментальной установке сетчатка доступна для стимуляции световыми стимулами контролируемой интенсивности, длительности и длины волны.

Сетчатка постоянно омывается раствором Рингера, и при решении конкретных задач можно подавать на сетчатку раствор с модифицированным составом (добавление исследуемых веществ в заданных концентрациях).

Протокол экспериментов:

а) Проверка эффекта азобензола DMA-QA на интактной сетчатке с сохраненной структурой и функцией фоторецепторов. В данной серии экспериментов оценивалось влияние азобензола DMA-QA на интактную сетчатку с сохраненными фоторецепторами. Поскольку азобензол DMA-QA имеет максимум поглощения на длине волны 460 нм, планировалось оценить

различие ответов сетчатки, обработанной азобензолом **DMA-QA**, на стимулы синего цвета (соответствующие максимуму поглощения соединения) и оранжевого цвета. Предполагалось, что синие стимулы могут возбуждать азобензол **DMA-QA**, в то время как оранжевые стимулы будут действовать преимущественно на палочки и колбочки. Сначала регистрировались ответы сетчатки на стимулы возрастающей интенсивности синего и оранжевого цвета в нормальном растворе Рингера, затем процедуру повторяли после 20-минутного омывания сетчатки раствором Рингера + 500 мкМ соединения 1.

б) *Проверка эффекта азобензола **DMA-QA** на сетчатке, обработанной аспаратом натрия – блокатором синаптической передачи между фоторецепторами и вторыми нейронами сетчатки.* В данной серии экспериментов препарат изолированной сетчатки перфузировался 12 мМ аспартата натрия в растворе Рингера. В остальном процедура была идентична процедуре в серии (а).

в) *Проверка эффекта азобензола **DMA-QA** на сетчатке, лишенной фоторецепторов механическим способом.* В данной серии эксперименты проводились на сетчатке с оторванными механическим способом фоторецепторами. Выделенная из глазного бокала сетчатка помещалась на фильтровальную бумагу фоторецепторным слоем и после кратковременной адгезии резко отдиралась от бумаги при помощи пинцетов. Предполагается, что при такой процедуре сохраняются все слои сетчатки, кроме слоя

Результаты:

1) *Эффект азобензола **DMA-QA** на интактную сетчатку.*

На рис. 5 показана ЭРГ изолированной сетчатки, регистрируемая в ответ на стимулы синего и оранжевого света (1а и 1б, соответственно) в нормальном растворе Рингера. Ответы содержат типичные для ретинограммы положительную а-волну и отрицательную б-волну.

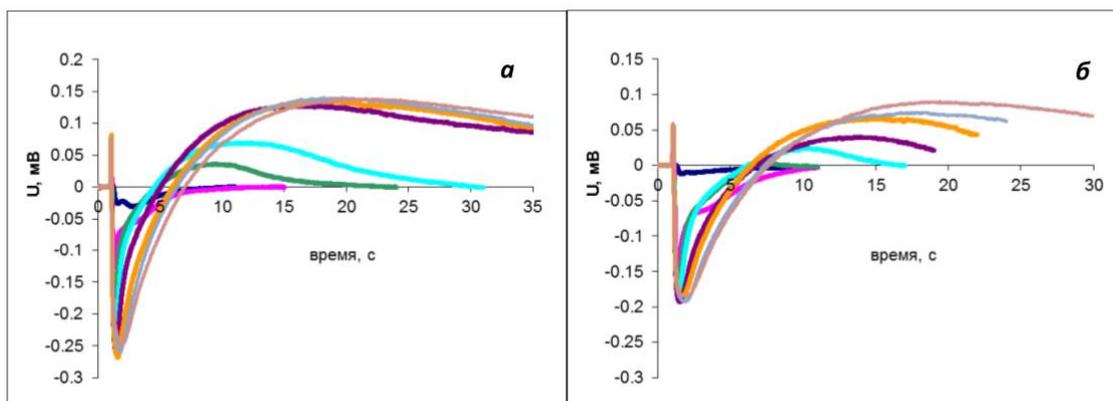


Рисунок 5 – Электроретинограмма изолированной сетчатки, регистрируемая в ответ на стимулы синего (а) и оранжевого (б) света возрастающей интенсивности. Сетчатка оmyвается нормальным раствором Рингера.

На рис. 6 показана ЭРГ того же препарата сетчатки после его 20-минутного оmyвания раствором Рингера с 500 мкМ азобензола **DMA-QA**. Аналогично, сетчатку стимулировали синим (а) и оранжевым (б) светом. Видно, что к типичным компонентам ЭРГ (а- и b-волна) добавляется дополнительная волна, положение которой зависит от интенсивности стимула: чем больше интенсивность, тем позже после момента стимула возникает «волна». Важно отметить также, что волна, возникающая на ЭРГ после воздействия азобензола **DMA-QA**, имеет большую амплитуду при стимуляции оранжевым светом, чем синим

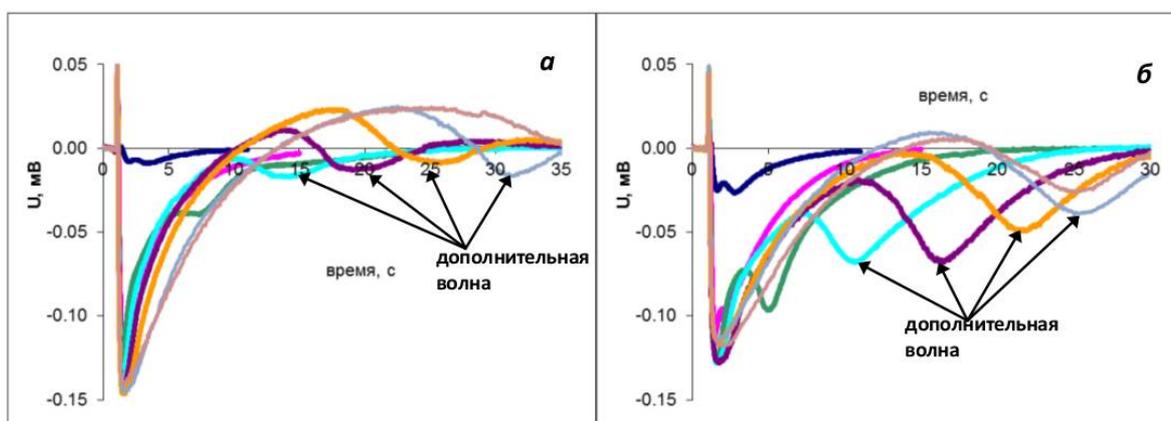


Рисунок 6 – Электроретинограмма изолированной сетчатки, регистрируемая в ответ на стимулы синего (а) и оранжевого (б) света возрастающей интенсивности, после воздействия 500 мкМ соединения № 1 в течение 20 минут

2) Эффект азобензола **DMA-QA** на сетчатки в растворе с аспаратом натрия

Сетчатка выделялась обычным способом, затем помещалась в экспериментальную камеру, где омывалась раствором Рингера, содержащим 12 мМ аспартата. Аспарат является блокатором синаптической передачи, прекращающим передачу сигнала от фоторецепторов к горизонтальным и биполярным клеткам сетчатки. На регистрируемой в таких условиях ЭРГ можно видеть только ответ, генерируемый фоторецепторными клетками (т.е., положительную а-волну), плюс медленный компонент, связанный с реакцией глиальных клеток на изменение ионной среды вокруг фоторецепторов при световой стимуляции. Результат регистрации ЭРГ в растворе Рингера + 12 мМ аспартата при стимуляции сетчатки синим (а) и оранжевым (б) светом показан на рис. 7.

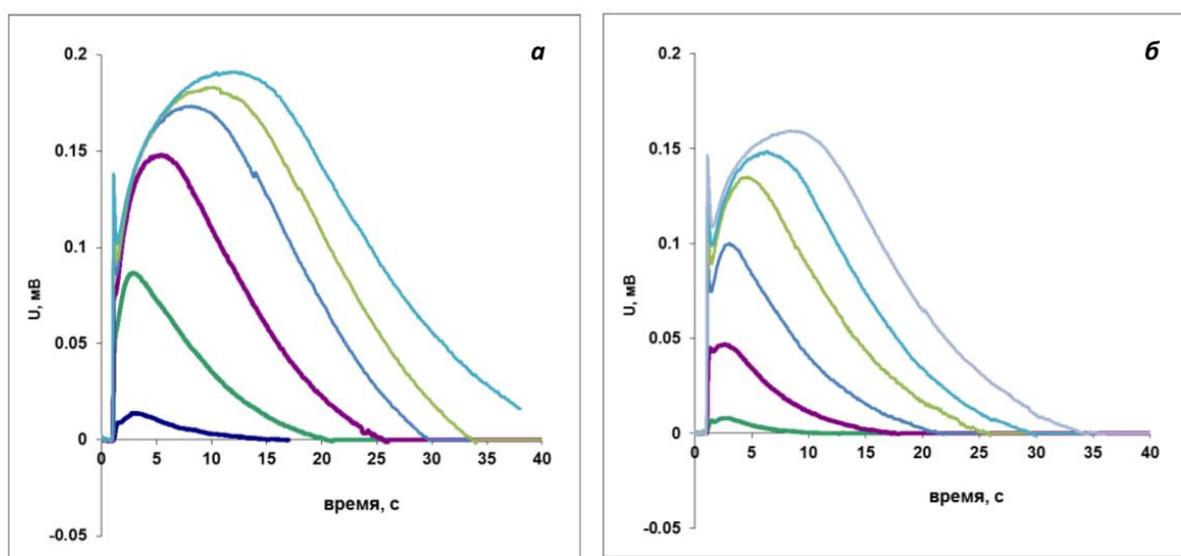


Рисунок 7 – Электроретинограмма изолированной сетчатки, регистрируемая в ответ на стимулы синего (а) и оранжевого (б) света возрастающей интенсивности. Сетчатка омывается раствором Рингера с 12мМ аспартата натрия

В результате воздействия азобензола **DMA-QA** на препарат сетчатки с заблокированной синаптической передачей, форма ответов сетчатки изменилась: ответы стали короче, их выключение стало происходить приблизительно в 2

раза быстрее. Кроме того, уменьшилась чувствительность сетчатки к свету, что можно оценить по кривым ответ-интенсивность (данные не показаны), а также амплитуда максимального ответа. Кроме того, эффект азобензола DMA-QA был не в меньшей, а скорее даже в большей степени выражен при стимулировании сетчатки оранжевым светом.

Эффект азобензола DMA-QA на сетчатке, лишенной фоторецепторов механическим способом. В данной серии у препарата изолированной сетчатки механически удалялся слой фоторецепторов, чтобы можно было оценить, придает ли исследуемое соединение светочувствительность клеткам внутренних слоев сетчатки. После механической обработки препарат загружался в экспериментальную камеру и стимулировался вспышками света, чтобы убедиться, что он действительно лишен (или почти лишен) фоторецепторных клеток. В ответ на световые вспышки регистрировался остаточные фотоответы, которые был в 15-20 раз меньше, чем ответы интактного препарата изолированной сетчатки (данные не показаны). Далее на такой препарат подавался раствор Рингера + 500 мкМ азобензола DMA-QA, и после 20-минутного воздействия на препарат повторно подавались световые вспышки разной интенсивности и длины волны. Никаких новых компонентов сигнала, которые могли бы указывать на приобретение светочувствительности нейронами нижних слоев сетчатки, выявить не удалось (данные не показаны).

Выводы:

На основании полученных результатов можно заключить, что зарегистрировать светочувствительность нижних слоев сетчатки, которую бы придавал исследуемый молекулярный переключатель, пока не удастся. Изменение сигналов, регистрируемых на сетчатке с сохраненными фоторецепторами, по-видимому, объясняется не основным рассматриваемым свойством молекулярного переключателя, а является некоторым его «побочным» эффектом, возможно, на синаптическую передачу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований получены следующие основные результаты:

1) Рассчитаны константы изомеризации серии производных азобензолов в воде. Показано, что наиболее эффективно понижают барьер изомеризации заместители в пара-положении;

2) Произведено тестирование различных квантовохимических методов для расчета максимума полосы поглощения транс-изомера азобензолов, содержащих тетраалкиламмонийную группу;

3) Осуществлен синтез и наработка азобензолов, содержащих тетраалкиламмонийную группу;

4) Исследована фотохимия азобензола DMA-QA. Проведены измерения спектров поглощения и наносекундных спектров разностного поглощения. Определено время жизни цис-изомера азобензола DMA-QA в воде;

5) Проведена проверка эффектов азобензола DMA-QA в электрофизиологических экспериментах на изолированной сетчатке амфибий.

Сведения о публикациях по проекту

По основным результатам, полученным в ходе проведенных исследований,

1. Nikolaev DM, Emelyanov A, Boitsov VM, Panov MS, Ryazantsev MN “A voltage-dependent fluorescent indicator for optogenetic applications, archaerhodopsin-3: Structure and optical properties from *in silico* modeling”, *F1000Research*, 2017 (<https://f1000research.com/articles/6-33/v2>)

2. Maxim S. Panov, Olga A. Vereshchagina, Sergey S. Ermakov, Ilya I. Tumkin, Andrey S. Mereshchenko, *Mikhail N. Ryazantsev* *, Vladimir A. Kochemirovsky Non-enzymatic sensors based on in situ laser-induced synthesis of copper-gold and gold nano-sized microstructures, (принята в печать *Talanta*, 2017