

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

УДК 621

№ гос. рег. АААА-А17-117041850229-4

УТВЕРЖДАЮ

Председатель СПбНЦ РАН  
академик



Ж. И. Алфёров

**ОТЧЕТ**

**о научно-исследовательской работе**

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

Этап 2017 года

Зам. научного руководителя  
д.ф.-м.н., чл.-корр. РАН

  
А.Е. Жуков

Санкт-Петербург

2017

## СПИСОК ОСНОВНЫХ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Зам. научного

руководителя темы

г.н.с., д.ф.-м.н., член-

корр. РАН



---

А.Е. Жуков

(введение, заключение, раздел 1)

Исполнители темы:

в.н.с., д.ф.-м.н.



---

Г.Э. Цырлин (раздел 1)

в.н.с., к.ф.-м.н.



---

Н.Ю. Гордеев (раздел 1)

в.н.с., к.ф.-м.н.



---

Ю.М. Шерняков (раздел 1)

в.н.с., к.ф.-м.н.



---

И.П. Сошников (разделы 1, 4)

н.с.



---

О.И. Симчук (раздел 1)

к.ф.-м.н.



---

Е.В. Никитина (разделы 2, 3)

м.н.с.



---

К.А. Иванов (раздел 2)

с.н.с., к.х.н.



---

В.М. Бойцов (разделы 5, 7)

н.с., к.б.н.



---

Н.А. Князев (раздел 6)

н.с.



---

М.Н. Рязанцев (раздел 7)

## РЕФЕРАТ

Отчет 127 стр., 65 рис., 85 ист., 8 табл., 1 прил.

ТЕРАГЕРЦОВОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ, КВАНТОВО-КАСКАДНЫЙ ЛАЗЕР, МОЛЕКУЛЯРНО-ПУЧКОВАЯ ЭПИТАКСИЯ, ПЛАЗМОН, РЕЗОНАТОР, СВЕРХРЕШЕТКИ, НИТЕВИДНЫЕ НАНОКРИСТАЛЛЫ, ПЬЕЗОЭФФЕКТ, ВОДНЫЕ СОЛЕВЫЕ РАСТВОРЫ, НАНОПРЕПАРАТЫ, ФОТОХРОМНЫЕ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛИ, ПЕПТИДЫ, ЭРИТРОМИЕЛОЛЕЙКОЗ ЧЕЛОВЕКА

В 2017 году исследования по теме «Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий (код программы 1.1П)» в ФГБУН «Санкт-Петербургский научный центр РАН» проводились по семи направлениям Программы.

По направлению 1.1.4.1 проведены: исследования зависимости положения электронных уровней и силы осциллятора переходов от приложенного электрического поля для терагерцового квантово-каскадного лазера; выбор режимов термокомпрессионного соединения гребневого полоска лазера с проводящей подложкой n<sup>+</sup>-GaAs на основе Au-Au; моделирование процессов теплопереноса в терагерцовых квантово-каскадных лазерах; исследования характеристик многослойных квантово-каскадных гетероструктур GaAs/AlGaAs с двойным металлическим волноводом и демонстрация полностью отечественного квантово-каскадного лазера ТГц диапазона.

По направлению 1.1.4.6 проведены: разработка конструкции наноструктуры с квантовыми точками в активной области, для достижения лазерной генерации на основе локализованного состояния Таммовского плазмона; исследование методов минимизации оптического поглощения в металлических слоях наноструктур, и оптимизация структуры; теоретическое и

экспериментальное исследование изменение вероятности спонтанного излучения в микрорезонаторах металл/полупроводник; проанализирована связь локализованного состояния Таммовского плазмона и поверхностных состояний.

По направлению 1.1.8.7 разработаны конструкции многослойных гетероструктур в системе материалов InGaAsN/GaAs; разработаны конструкции многослойных гетероструктур с InAs/GaAsN сверхрешеткой на подложках GaAs; проведен эпитаксиальный синтез методом молекулярно-пучковой эпитаксии многослойных гетероструктур с InAs/GaAsN сверхрешеткой на подложках GaAs; проведена комплексная диагностика структурных свойств многослойных гетероструктур с InAs/GaAsN сверхрешеткой на подложках GaAs.

По направлению 1.1.8.8 проведены: разработка методики роста нитевидных нанокристаллов полупроводниковых материалов GaAs, AlGaAs с преимущественной структурой вюрцитного типа; разработка дизайна и методики формирования структур с вертикальными массивами и дискретными группами ННК для измерений пьезосвойств; исследование пьезоэлектрических свойств массивов (ансамблей) и дискретных ННК полупроводниковых материалов GaAs и AlGaAs при различных механических воздействиях; разработка модели, позволяющей связать структурные характеристики образцов и их поляризационные свойства.

По направлению 3.1.13 проведены: теоретическое исследование координации ионов калия и натрия относительно аминокислот в солевом растворе, изучение влияния природы металла на структуру образующегося комплекса; изучение возможности образования пептидов из свободных аминокислот в среде экстремальных концентраций солей без добавления дополнительных активаторов; анализ смесей пептидов, полученных олигомеризацией глицина; разработка не требующих предварительного

обессоливания методик разделения и однозначной идентификации смесей получаемых олигопептидов.

По направлению 3.2.1 разработан метод оценки подавления экспрессии гена *bcr-abl* методом ПЦР в реальном времени; протестированы миРНК для подавления экспрессии гена *bcr-abl* на модели хронического миелоидного лейкоза на линии клеток к562; проведена оценка жизнеспособности клеток VAF3 экспрессирующих ген BCR-ABL и Vaf3экспрессирующие ген BCR-ABL с мутацией T315I; разработана модель для оценки действия комплексов миРНК и пептида *in vivo* на модели хронического миелоидного лейкоза.

По направлению 3.2.6 методами компьютерного моделирования и квантовой химии проведен рациональный дизайн и генерирование библиотеки функциональных производных молекулярных переключателей на основе тетраалкиламмоний-замещенных азофталинов; методами *ab initio* квантовой химии проведено компьютерное моделирование структурных характеристик потенциальных кандидатов.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	8
ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ	15
1 Разработка технологии молекулярно-пучковой эпитаксии квантово-каскадных лазеров терагерцового диапазона (1.1.4.1.)	15
2 Оптоэлектронные структуры на основе таммовских плазмонов (1.1.4.6.)	35
3 Комплексное исследование физических основ технологии эпитаксиального роста прецизионных многослойных полупроводниковых наноструктур: синтез, измерение характеристик, компьютерное моделирование роста и свойств (1.1.8.7.)	53
4 Исследование пьезосвойств структур с нитевидными нанокристаллами (1.1.8.8.)	79
5 Разработка фундаментальных основ масс-спектрометрического определения первичной структуры нанообъектов пептидной природы в концентрированных водных солевых растворах (3.1.13.)	115
6 Создание новых молекулярных конструкций на основе проникающих пептидов для высокоэффективной внутриклеточной доставки миРНК (3.2.1.)	131
7 Разработка новых лекарственных нанопрепаратов для восстановления функции фоторецепторных клеток дегенеративно-пораженной сетчатки глаза на основе фотохромных переключателей (3.2.6.)	143
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	
Приложение А Сведения о публикациях по проекту	

## ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

### *Русскоязычные сокращения*

АСМ	- атомно силовая микроскопия
АЦП	- аналого-цифровой преобразователь
ВАХ	- вольт-амперная характеристика
ВРД	- высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия
ДБЭО	- дифракция быстрых электронов на отражение
ДМ	- двойной металлический (волновод)
ИК	- инфракрасный
ККЛ	- квантово-каскадный лазер
КПД	- коэффициент полезного действия
КЯ	- квантовая яма
МПЭ	- молекулярно-пучковая эпитаксия
МС	- монослой
ННК	- нитевидные нанокристаллы
ПММА	- полиметилметакрилат
ПЭМ	- просвечивающая электронная микроскопия
РЭМ	- растровая электронная микроскопия
ТГц	- терагерцы
ТГц-ККЛ	- терагерцовый квантово-каскадный лазер
ФЛ	- фотолюминесценция
ЦР	- циклотронный резонанс
ЭВМ	- электронно-вычислительная машина

### *Англоязычные термины*

ВАСм	- Band Anticrossing Model (модель межзонного взаимодействия)
DLTS	- Deep Level Transient Spectroscopy (динамическая спектроскопия глубоких уровней)

## ВВЕДЕНИЕ

Исследования в ФГБУ Санкт-Петербургский научный центр Российской академии наук по теме «Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий (код программы 1.1 П)» проводились по семи направлениям Программы:

(1) 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). Несмотря на очевидную научную и практическую значимость ККЛ, в нашей стране эта технология начала развиваться лишь несколько лет назад.

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.

Проведены исследования спектров фотолюминесценции, которые продемонстрировали хорошее (в пределах 1 мэВ) согласие энергий межзонных



оптических переходов с расчетными значениями. Для оценки положения уровней энергии в таких сложных структурах могут быть использованы различные оптические методики экспресс-диагностики, работающие в ближнем ИК диапазоне.

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

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  $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2$  до стоп-слоя  $\text{Al}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{As}$  и последующее травление стоп-слоя в  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$ , сухое травление гребневых мезаполосков ТГц ККЛ через маску металлизации Ti/Au с шириной 50 и 100 мкм.

Подобраны режимы реактивного ионного травления в индуцированно-связанной плазме в смеси газов  $\text{BCl}_3/\text{Ar}$  для получения вертикальных стенок гребневых мезаполосков ТГц ККЛ и минимального распыления маски Ti/Au.

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.

(2) Таммовские плазмоны (ТП) – состояния электромагнитного поля локализованные на границе металла и брэгговского отражателя особого дизайна, являются объектом интенсивных исследований.

В последние годы продемонстрированы значительные достижения в области оптико-электронных приборов содержащих слои металла, несмотря на поглощение в металлах. Продемонстрирована лазерная генерация в

полупроводниковых лазерах на основе субволновых металлических микрорезонаторов. Макроскопическая оптическая когерентность, лазерная генерация, и излучение одиночных фотонов были продемонстрированы для структур на основе Таммовских плазмонов. Локализованное состояние ТП в металл / диэлектрической слоистой структуре может быть сконструировано таким образом, что обеспечит позиционирование узла электрического поля на металлическом слое, таким образом, подавляя поглощение света. ТП обладают большим расщеплением между энергиями ТЕ- и ТМ-мод, что делает их перспективными для использования в области спинтроники. Анализ свойств металлических фотонных кристаллов, позволяет предположить, что поглощение в металле не является непреодолимым препятствием на пути создания устройств оптоэлектроники с металлическими элементами.

Одним из наиболее важных свойств, при определении эффективности оптико-электронных приборов, является изменение скорости спонтанного излучения в структурах с неоднородной диэлектрической проницаемостью – эффект Парселла. Данная работа направлена на экспериментальное и теоретическое исследования скорости спонтанного излучения в ТП структурах на основе микрорезонатора, в котором активная область сформирована массивом InAs квантовых точек и находится между GaAs/Al<sub>0,95</sub>GaAs брэгговским отражателем и слоем серебра.

(3) Решеточно-согласованные GaInP/GaInAs/Ge трехпереходные солнечные элементы с высоким кристаллическим качеством являются в настоящее время основной частью для промышленного производства высокоэффективных многопереходных солнечных элементов. Эффективность GaInP/GaAs/Ge трехпереходных солнечных батарей превышает 40%, что близко к теоретическому пределу. Теоретические оценки показали, что повысить КПД многопереходных солнечных элементов, согласованных по периоду решетки на подложках Ge до 52%, можно при добавлении еще одного перехода с шириной запрещенной зоны около 1 эВ. Наиболее привлекательным

решеточно-согласованным с GaAs и имеющим необходимую ширину запрещенной зоны, является четверной раствор  $\text{Ga}_{0.93}\text{In}_{0.07}\text{N}_{0.02}\text{As}_{0.98}$  (далее GaInNAs). Однако добавление азота приводит к значительному снижению качества материала GaInNAs слоев. Проблемы, связанные с применением этого материала заключаются в плохих транспортных свойствах слоев InGaAsN, получаемых на сегодняшний день (диффузионная длина порядка 10-20 нм). Для улучшения кристаллического совершенства и транспортных свойств, в слои InGaAsN добавляют сурьму и формируют твердый раствор, состоящий из пяти элементов, InGaAsNSb. Решеточно-согласованные GaInP/GaAs/InGaAsNSb трехпереходные солнечные элементы продемонстрировали мировой рекорд КПД 46%. Однако сурьма обладает ярко выраженным «эффектом памяти», происходит накапливание сурьмы на стенках ростового реактора, что приводит к ее встраиванию в слои последующих каскадов.

В настоящее время, имеются предпосылки улучшения диффузионной длины неосновных носителей заряда при использовании технологии молекулярно-пучковой эпитаксии для реализации гетероструктур твердых растворов соединений, не содержащих сурьму. Например, использование наногетероструктуры InAs/GaAsN оригинальной конструкции, которая исследуется в этой работе, позволяет демонстрировать высокую квантовую эффективность преобразования оптического излучения, не уступающую квантовой эффективности каскада на основе InGaAsNSb, содержащего сурьму, и превосходящую значения эффективности каскадов на основе твердых растворов GaNAs и GaInAsN.

(4) В последние годы наблюдается повышенный интерес к исследованиям различных физических свойств нитевидных нанокристаллов (ННК), в частности, поляризационные и пьезоэффекты. 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. 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.

Настоящий проект направлен на исследование взаимосвязи пьезоэлектрических свойств, процессов формирования и кристаллической структуры АЗВ5 ННК. В частности, 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.

(5) 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.

(6) 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, Sima 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 нанолечевых средств адресного действия.

(7) 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. Хирургически имплантируемые электронные протезы позволяют частично восстановить зрительные функции у пациентов с полным отсутствием зрения. Трансплантация стволовых клеток в сетчатку позволяет восстановить реакцию на свет у слепых мышей, а трансплантация пигментного эпителия сетчатки позволяет улучшить зрение у пациентов с возрастной макулодистрофией. Еще один перспективный подход к проблеме – оптогенетический. Успешно использован этот подход для частичного восстановления реакции на свет у мышей с пигментным ретинитом.

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. 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. 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.

## ОСНОВАЯ ЧАСТЬ

### 1 Разработка технологии молекулярно-пучковой эпитаксии квантово-каскадных лазеров терагерцового диапазона (1.1.4.1.)

1.1 Исследование зависимости положения электронных уровней и силы осциллятора переходов от приложенного электрического поля для терагерцового квантово-каскадного лазера

Разработанная в ходе предыдущих этапов конструкция каскадов ТГц ККЛ представляют собой последовательность трех туннельно-связанных квантовых ям (КЯ) (широкая КЯ – инжектор/экстрактор электронов и двойная лазерная КЯ – излучатель ТГц фотона). Толщины слоев одного периода структуры ККЛ-1 составляли  $41/\underline{136}/43/\underline{75.6}/24.6/\underline{69.3}$  Å, а структуры ККЛ-2 –  $41/\underline{160}/43/\underline{89}/24.6/\underline{81.5}$  Å, где подчеркнутым шрифтом обозначены слои КЯ из GaAs, неподчеркнутым – слои барьеров  $Al_{0.15}Ga_{0.85}As$ . Центральная часть КЯ инжектора/экстрактора легировалась донорами с концентрацией  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

При приложении электрического поля в ККЛ-гетероструктурах происходит искривление профиля дна зоны проводимости, что приводит к изменению взаимного положения квантово-размерных уровней, как это схематически представлено на рис. 1. Для дизайна гетероструктуры ККЛ на основе трех квантовых ям с диагональным (пространственно непрямым) излучательным переходом один период структуры содержит четыре электронных подзоны. Две подзоны, обозначенные индексами 1 и 4, локализованы, в основном, в широкой яме инжектора/экстрактора, а подзоны 2 и 3 – в области двойной КЯ. При определенных значениях электрического поля края различных подзон сближаются по энергии, в результате чего формируются гибридные состояния электронов, которые облегчают вертикальный перенос заряда в структуре ККЛ. Можно выделить три характерных состояния,

в которых оказывается исследуемая система при увеличении напряженности электрического поля  $F$ . Во-первых, при увеличении  $F$  возникает выравнивание “нижнего” уровня инжектора 1 и “верхнего” уровня инжектора 4’ следующего каскада (рис. 1, *b*), что приводит к резонансному туннелированию электронов через двойную лазерную КЯ без излучения ТГц фотона с последующим испусканием  $LO$ -фонона на нижний уровень инжектора 1’ следующего каскада. При этом образуется параллельный канал проводимости структуры, так называемый “паразитный” ток  $J_{par}$ , при котором порог генерации еще не достигнут. Во-вторых, дальнейшее увеличение  $F$  приводит к выравниванию “нижнего” уровня инжектора 1 и “верхнего” лазерного уровня 3, и одновременно с этим – выравнивание “нижнего” лазерного уровня 2 и “верхнего” уровня экстрактора 4’ следующего каскада (рис. 1, *c*). Это состояние отвечает порогу генерации ТГц ККЛ, при котором по структуре течет пороговый ток  $J_{th}$ , в который входит  $J_{par}$ . В-третьих, дальнейшее увеличение  $F$  разрушает выравнивание уровней (рис. 1, *d*), что в конечном итоге приводит к прекращению генерации ТГц ККЛ.

С целью определения условий, при которых происходит выравнивание лазерных состояний  $E_3$  и  $E_2$  с состояниями инжектора  $E_1$  и экстрактора  $E_4'$  следующего каскада, соответственно, был выполнен расчет уровней размерного квантования и волновых функций электронов. Численно и самосогласованно решалась система уравнений Шредингера в приближении эффективной массы и Пуассона. Моделируемая система состояла из 15 каскадов, на границах которой использовались бесконечные потенциальные барьеры. При этом для каскадов, удаленных от искусственных границ системы более чем на 3 периода, электронные состояния и энергии не зависели от номера каскада и влияние граничных условий было пренебрежимо малым.



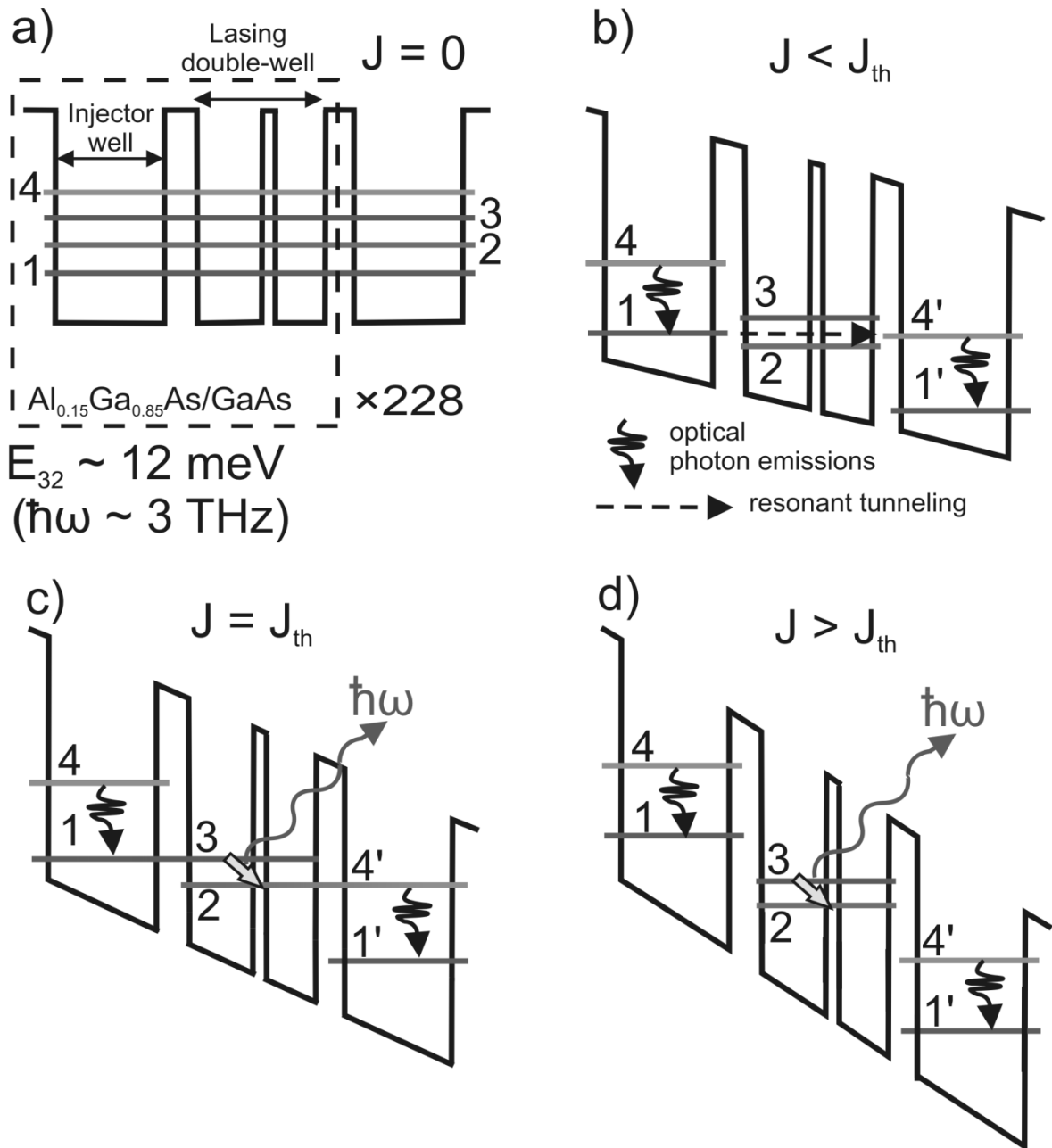


Рисунок 1 – Схема выстраивания электронных уровней в каскаде на основе трех квантовых ям: *a)* без электрического поля, *b)* с электрическим полем при возникновении “паразитного” тока, когда порог генерации еще не достигнут, *c)* с электрическим полем при пороге генерации, *d)* с электрическим полем после порога генерации.

На рисунке 2 приведен расчет зависимости положения электронных уровней от приложенного электрического поля для гетероструктуры ККЛ-2. Подчеркнем выбранный способ классификации состояний электронов  $i = 1 \dots 4$  не по порядку их следования на энергетической шкале, а по области локализации соответствующих волновых функций, которая определялась как “центр масс” заряда электронов  $\int z |\Psi_i(z)|^2 dz$ , где  $z$  – координата в вертикальном направлении,  $\Psi_i$  – волновая функция. Из-за выбранных обозначений уровней на рис. 2 при увеличении электрического поля появляются схематические “пересечения” уровней электронов. На самом деле различные подзоны электронов при их сближении не пересекаются из-за антикроссинга состояний, но при переходе точки “резонанса” происходит изменение области локализации электронов для каждой подзоны. Таким образом, каждая кривая на рис. 2 содержит участки из различных ветвей энергетического спектра, а условные пересечения кривых на рис. 2 расположены в точках максимального сближения различных подзон электронов.

Из рис. 2 видно, что для структуры ККЛ-2 согласование уровней 1 и 4' возникает при  $F = 8.5$  кВ/см, что соответствует условию возникновения паразитного тока  $J_{par}$ . При  $F = 12.4$  кВ/см происходит выравнивание уровней 1 и 3, а также 2 и 4, что соответствует порогу генерации ККЛ. При таком поле наибольшая сила осциллятора (см. таблицу 1) у перехода между лазерными уровнями 3 и 2, энергия которого составляет  $E_{32} \sim 11.4$  мэВ (частота излучения около 3 ТГц). Более высокий по энергии переход  $1 \rightarrow 2$  ( $E_{12} \sim 14.3$  мэВ) при пороговом поле имеют сравнимую силу осциллятора (0.223), но при дальнейшем увеличении электрического поля сила осциллятора этого перехода резко снижается. Для использования механизма резонансно-фононной депопуляции нижнего лазерного уровня 2, расстояние между уровнями инжектора 1 и 4 составляет  $E_{14} \sim 35$  мэВ, что соответствует энергии продольного оптического фонона ( $LO$ -фонона) в GaAs.

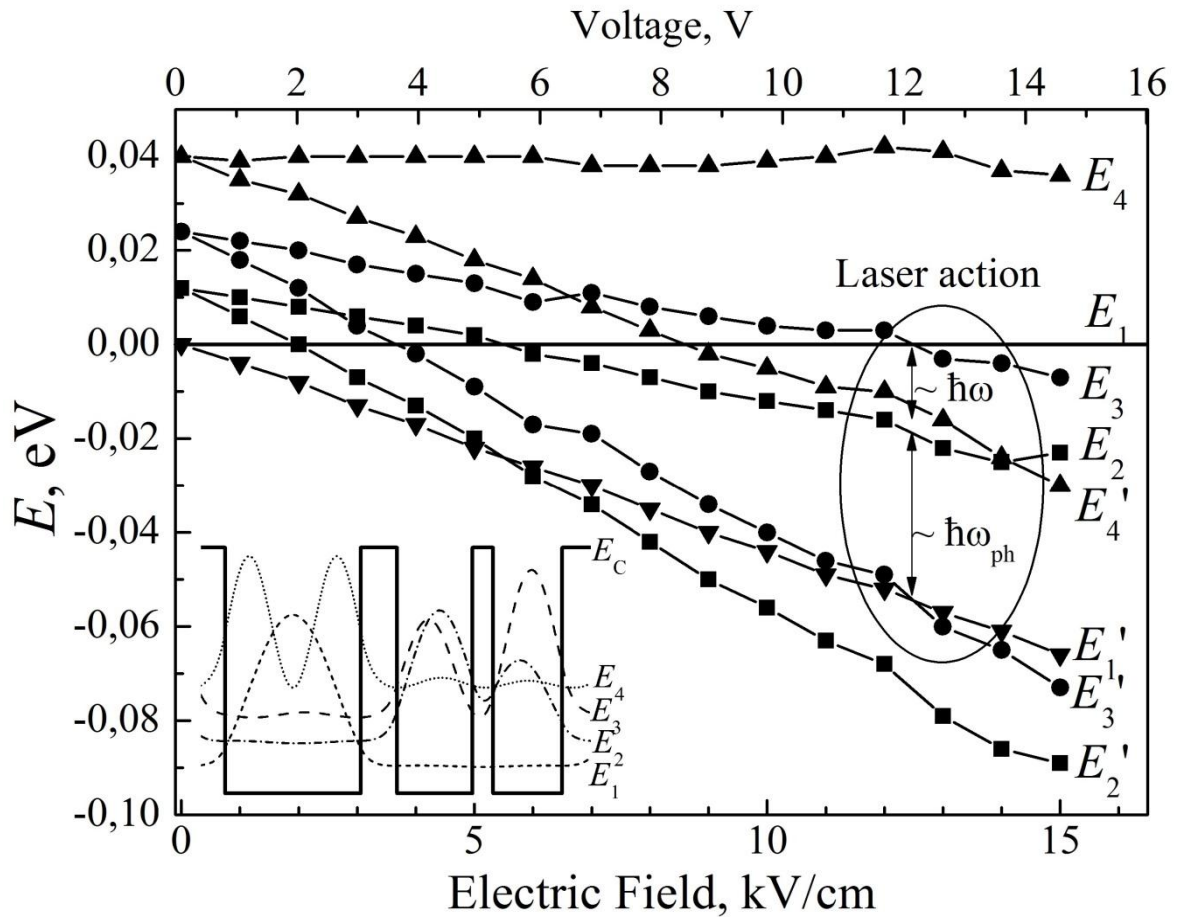


Рисунок 2 – Зависимость взаимного положения электронных уровней энергии в двух соседних каскадах гетероструктуры ККЛ-2 от приложенного электрического поля ( $E_i$  – энергии в первом,  $E_i'$  – в следующем каскаде, энергии отсчитываются от уровня  $E_1$ ); на вставке – зонная диаграмма и квадраты волновых функций электронов при нулевом поле.

Аналогичные расчеты были проведены для гетероструктуры ККЛ-1, в которой толщины слоев GaAs всех КЯ меньше. Наиболее вероятным излучательным переходом с силой осциллятора 0.415 является переход  $3 \rightarrow 2$ , энергия которого 13.2 мэВ. Из-за уменьшенной длины каскада пороговое электрическое поле, при котором согласуются уровни  $E_1$  и  $E_3$  для ККЛ-1, выше – 17.0 кВ/см. По сравнению с ККЛ-2, структура ККЛ-1 характеризуется тем, что из-за уменьшенной толщины инжектора/экстрактора с 160 Å до 136 Å

расстояние между уровнями 1 и 4 в широкой КЯ при  $F = 17.0$  кВ/см составляет 40 мэВ, что превышает энергию оптического фона и должно снизить темпы экстракции электронов с нижнего лазерного уровня. С другой стороны, паразитный ток в этой структуре должен быть меньше и возникать при более высоком поле –  $F_{\text{пар}} = 10.7$  кВ/см.

## 1.2 Выбор режимов термокомпрессионного соединения гребневого полоска лазера с проводящей подложкой n+-GaAs на основе Au-Au

Ранее для формирования ДМ волновода мы использовали термокомпрессионное соединение на основе In-Au. В данном случае в области контакта образуются полости и другие дефекты (рис. 3, *a*), что ухудшает теплопроводность In-Au слоя. Кроме того, образование полостей с большой площадью может привести к отслоению гребневого полоска от подложки n+-GaAs при последующих технологических операциях. Для получения механически более прочного “нижнего” металла ДМ волновода с большей теплопроводностью была разработана операция термокомпрессионного соединения на основе Au-Au. Данная операция проводилась на установке для монтажа кристаллов Suss FC 150 при температуре 360 °С, давлении 8 МПа и продолжительности процесса 15-20 мин. На рис. 3, *b* видно, что при данном термокомпрессионном соединении слой Au-Au получается практически однородным.

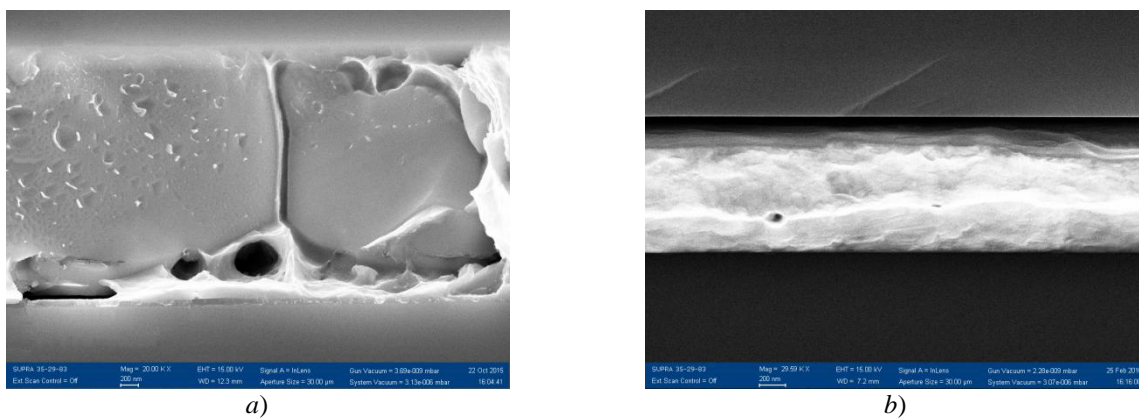


Рисунок 3 – Изображение скола ТГц ККЛ в области термокомпрессионного соединения гетероструктуры с токопроводящей подложкой на основе:

*a)* In-Au; *b)* Au-Au

### 1.3 Моделирование процессов теплопереноса в терагерцовых квантово-каскадных лазерах и определение оптимальных режимов питания и охлаждения

Для оценки тепловых свойств изготовленных ТГц ККЛ в зависимости от различных режимов питания и охлаждения, а также типа термокомпрессионного соединения, было проведено моделирование процессов теплопереноса в данном устройстве. Моделирование производилось с помощью метода конечных элементов.

Основными составляющими частями ТГц ККЛ являются токопроводящая подложка и активная область. Подложка ТГц ККЛ выполнена из n+-GaAs. Активная область представляет собой многослойную гетероструктуру, основу которой составляет  $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}/\text{GaAs}$ . Активная область соединяется с токопроводящей подложкой с помощью термокомпрессионного соединения на основе In-Au, Au-Au или Cu-Cu. Моделируемый ТГц ККЛ имеет следующие геометрические размеры. Активная область ККЛ толщиной 10 мкм в виде полоска с шириной 100 мкм и длиной 1.59 мм размещалась на подложке GaAs толщиной 350 мкм.

При моделировании тепловых процессов в различных устройствах основное значение имеет теплопроводность материалов. Нами были использованы значения теплопроводности материалов полученные из формул, которые приведены в работе [13]. На рис. 4 представлены использованные зависимости теплопроводности материалов ТГц ККЛ от температуры.

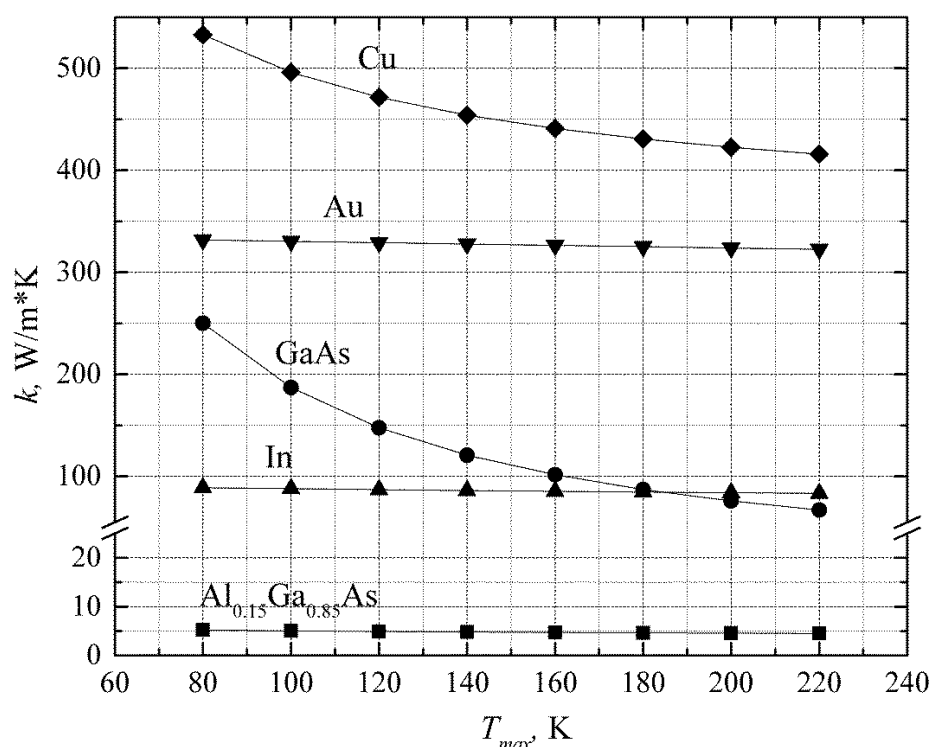


Рисунок 4 – Зависимость теплопроводности материалов от температуры

Охлаждение в моделируемом ТГц ККЛ реализуется с помощью криостата замкнутого цикла, который постоянно поддерживает температуру 100 К на нижней поверхности токопроводящей подложки n+-GaAs. Конвекция при расчетах не учитывалась, поскольку площадь поверхности ТГц ККЛ пренебрежимо мала. Источник тепла в ТГц ККЛ равномерно распределен по объему активной области. Величина удельного тепловыделения рассчитана исходя из значения максимальной выделяемой мощности устройства ( $P=12$  Вт) и составляет  $7.55 \times 10^{12}$  Вт/м<sup>3</sup>.

На рис. 5 представлено распределение температуры в ТГц ККЛ с термокомпрессионным соединением на основе In-Au при непрерывном режиме протекания тока. Максимальное значение температуры наблюдалось на поверхности гребневого полоска и составило 185.6 К. В случае применения термокомпрессионного соединения на основе Au-Au максимальная

температура равна 177.4 К, а в случае применения Cu-Cu температура достигла значения 176.4 К.

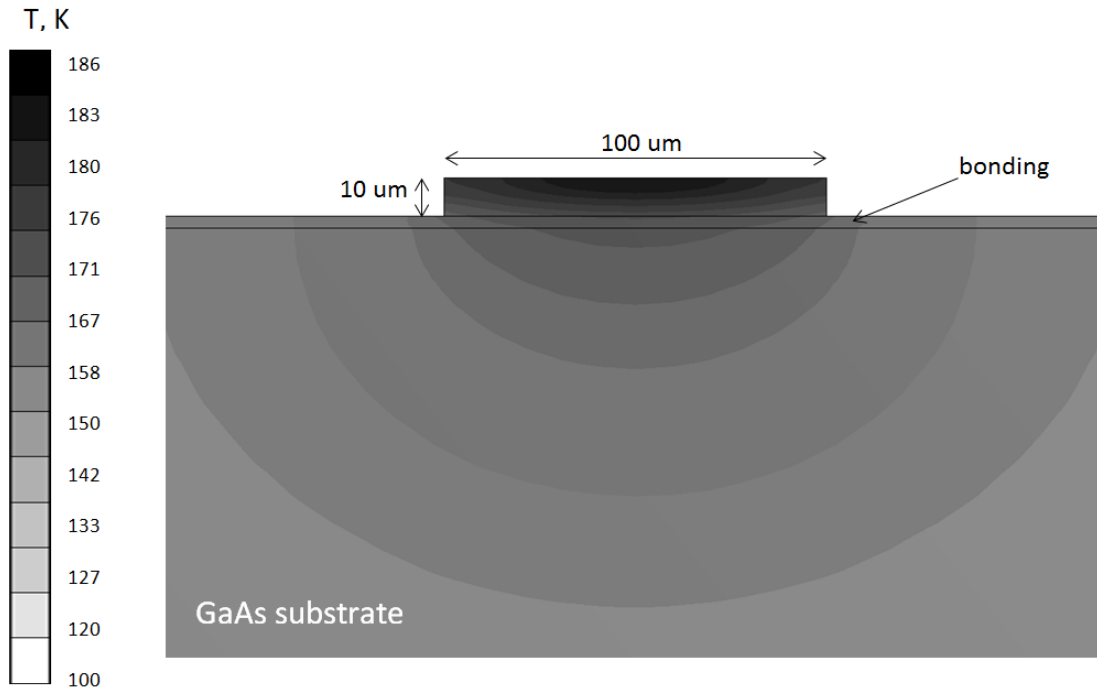


Рисунок 5 – Распределение температуры в ТГц ККЛ при непрерывном режиме протекания тока

Поскольку в ТГц ККЛ наибольшая мощность излучения достигается при охлаждении до температур менее 50 К, а мощность охлаждаемых криостатов при данных температурах меньше мгновенной рассеивающей мощности ТГц ККЛ, то необходимо определить параметры импульсного режима питания, т.е. длительность и скважность импульсов. Для определения оптимальных режимов питания было проведено моделирование тепловых процессов в ТГц ККЛ при включении его от импульсного источника питания. Расчет производился для частот питания в диапазоне от 10 до 100 кГц. Отметим, что в моделируемом ТГц ККЛ при питании на частотах 10-100 кГц максимальное значение температуры активной области  $T_{max}$  стабилизируется за время порядка 2 мс и при дальнейшей работе устройства остается неизменным. На рис. 6 приведена



зависимость  $T_{max}$  от времени работы при питании моделируемого ТГц ККЛ на частоте 50 кГц и с разной длительностью импульсов включения (1.5 и 7 мкс). Отметим, что при увеличении длительности импульса с 1.5 мкс до 7 мкс, амплитуда  $T_{max}$  увеличивается в 3 раза.

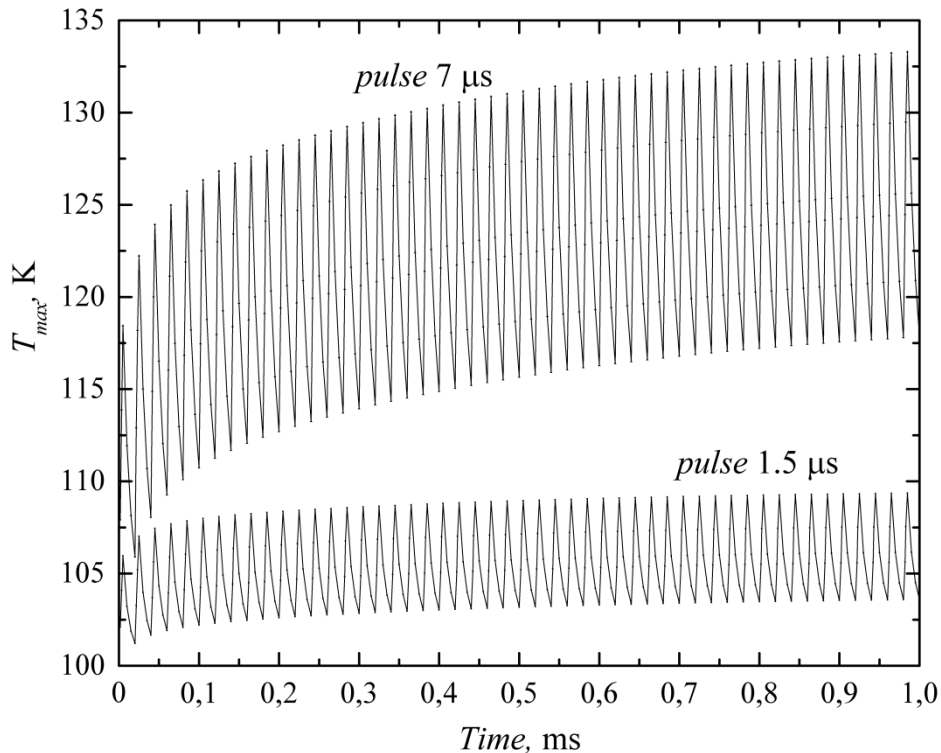


Рисунок 6 – Зависимость максимальной температуры активной области ТГц ККЛ от времени работы при импульсном режиме протекания тока с частотой 50 кГц и длительностью импульса 1.5 и 7.0 мкс

На рис. 7 приведены результаты расчета  $T_{max}$  в зависимости от частоты и скважности импульсов. При скважности менее 25% в диапазоне частот 10-100 кГц режим работы ТГц ККЛ близок к непрерывному (изменения  $T_{max}$  не более 10 К). Таким образом, необходимо использовать импульсный режим питания ТГц ККЛ с высокой скважностью. При скважности 85% и частоте в диапазоне от 40 до 100 кГц увеличение  $T_{max}$  относительно температуры нижней

охлаждаемой поверхности не превышает 20 К. Таким образом, для минимизации разогрева ТГц ККЛ необходимо использовать импульсный режим питания со скважностью более 85% и частотой более 40 кГц. Кроме того, используя рассчитанную монограмму можно подбирать температурные режимы ТГц ККЛ, что позволит изменять эффективный показатель преломления лазерной структуры и, как следствие, перестраивать частоту ТГц ККЛ.

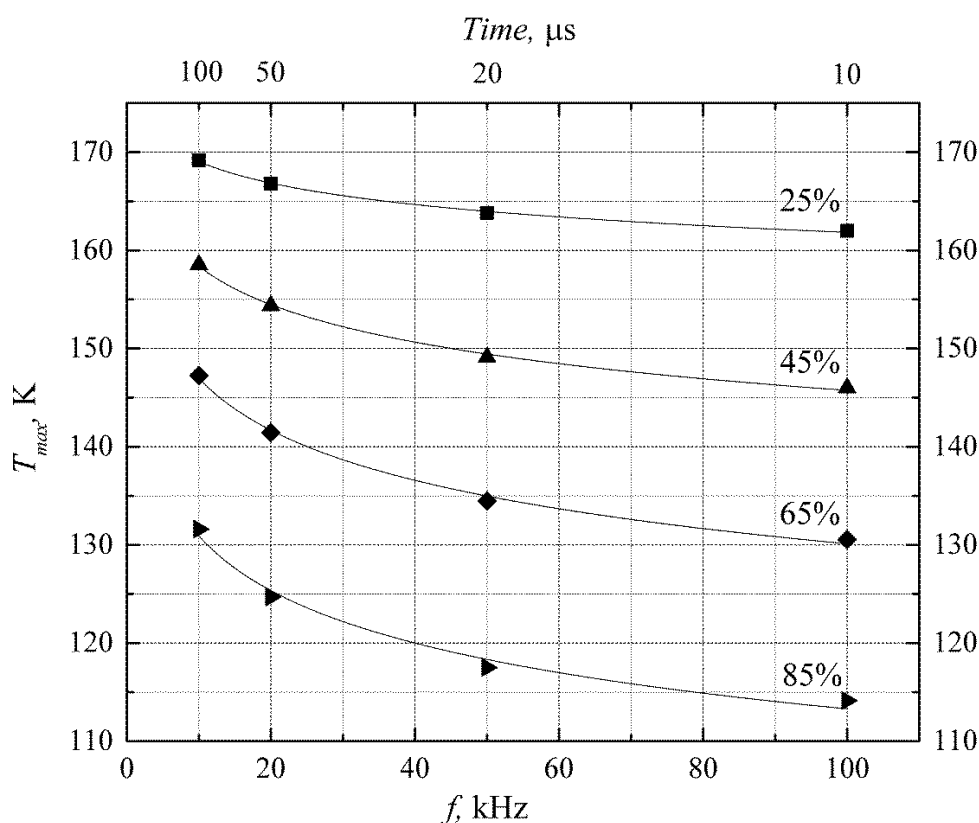


Рисунок 7 – Зависимость максимальной температуры активной области ТГц ККЛ при импульсном режиме протекания тока от частоты и при разной скважности – 25, 45, 65 и 85 %.

#### 1.4 Исследования вольт-амперных и излучательных характеристик многослойных квантово-каскадных гетероструктур GaAs/AlGaAs с двойным металлическим волноводом

Исследуемые ТГц-ККЛ представляли собой лазерные чипы длиной около 1.5 мм (рис. 8,а). Какие-либо покрытия или линзы на сколотые грани не наносились. Чипы монтировались на медный теплопровод, являющийся нижним контактом к структуре. К верхнему контакту спаивалась золотая проволока (рис. 8,б).

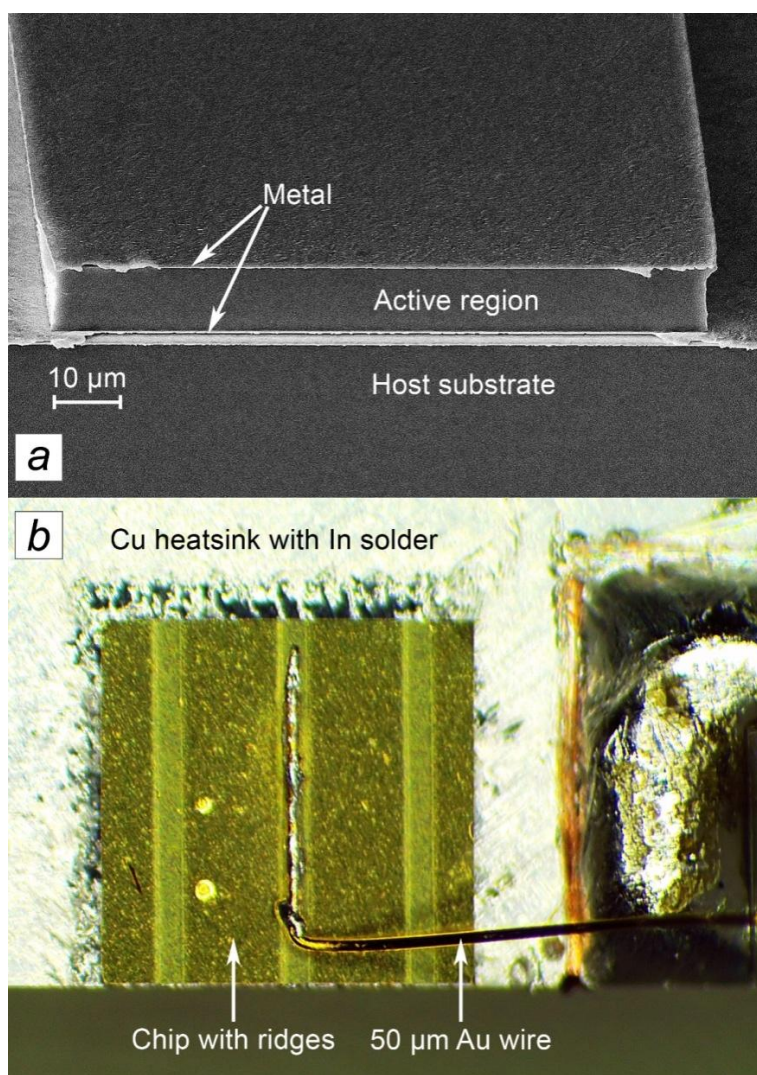


Рисунок 8 – Микрофотография сколотого торца излучателя (а) и фотография прибора, смонтированного на медном теплоотводе (б).

Исследования вольт-амперных (ВАХ) и излучательных характеристик полученных структур ККЛ проводились при  $T = 4,2$  К в импульсном режиме. Структура размещалась во вставке в транспортный гелиевый сосуд Дьюара СТГ-40. Для питания структур использовался специально изготовленный электронный ключ на основе полевого транзистора IRF 9510. Задающие прямоугольные импульсы длительностью 10–20 мкс и частотой повторения 100–1000 Гц формировались генератором Г5-56. Питание ключа осуществлялось от прибора Keithley 2400 SourceMeter, который позволял осуществлять пошаговую развертку выходного напряжения. С выхода ключа импульсы напряжения до 16 В подавались на исследуемую структуру. При измерениях ВАХ сигналы, пропорциональные амплитуде импульсов напряжения и тока, подавались на двухканальный строб-интегратор Stanford Research Systems SR250. Постоянное напряжение с выхода каждого из каналов строб-интегратора оцифровывалось с помощью аналого-цифрового преобразователя (АЦП) и записывалось в память ЭВМ.

При измерениях интегральной интенсивности излучения ККЛ в зависимости от тока терагерцовое излучение детектировалось примесным фотоприемником Ge:Ga, который также располагался во вставке в СТГ-40 непосредственно рядом с исследуемым образцом. Смещение на приемник подавалось с предусилителя прибора UNIPAN 232В, использовавшегося в данном эксперименте в качестве широкополосного усилителя с полосой 150 кГц. Усиленный сигнал с приемника вместе с импульсом, пропорциональным току через лазер, подавались на два канала строб-интегратора. Сигналы с выхода строб-интегратора оцифровывались и записывались в ЭВМ.

Малая интенсивность излучения исследуемых каскадных структур не позволила использовать для изучения его спектральных характеристик фурье-спектрометр, поэтому спектральные исследования проводились с использованием перестраиваемого магнитным полем режекторного фильтра на циклотронном резонансе (ЦР). Использовалась криомагнитная вставка в СТГ-

40, в которой между ККЛ и приемником располагался сверхпроводящий соленоид, в центре которого (в разрезе световодной трубки из нержавеющей стали диаметром 4 мм, по которой излучение от ККЛ подводилось к фотоприемнику) помещалась гетероструктура с КЯ  $\text{HgTe}/\text{Cd}_{0,7}\text{Hg}_{0,3}\text{Te}$  шириной 8 нм с двумерным электронным газом. Записывалась зависимость сигнала на фотоприемнике (спектр ЦР в геометрии Фарадея) от магнитного поля. В качестве референсного источника излучения использовался квантово-каскадный лазер, изготовленный фирмой Trion Technology, работающий на частоте 2,99 ТГц [14]. Вследствие сильной непараболичности зоны проводимости, циклотронная масса электронов в КЯ  $\text{HgTe}/\text{CdHgTe}$  сильно зависит от концентрации [15], поэтому последняя специально контролировалась с помощью измерений магнитосопротивления гетероструктуры по двухконтактной схеме.

На рис. 9 представлены ВАХ и зависимости интенсивности интегрального излучения от тока для исследуемой каскадной структуры. Такие зависимости вполне типичны для схем ККЛ с резонансным испусканием оптического фотона [16-18]. Наличие платообразных участков на ВАХ (0,32–0,42 А), скорее всего, связан с образованием доменов электрического поля внутри лазерной структуры. Это подтверждается наличием высокочастотных осцилляций на осциллограммах напряжения и «скачков» ВАХ в области плато. Подобные домены были подробно исследованы для ККЛ среднего ИК диапазона [19]. Далее ВАХ претерпевает резкий излом, свидетельствующий о приближении уровня инжектора к верхнему рабочему лазерному уровню, что способствует эффективному туннелированию электронов и быстрому росту тока через структуру. Именно на этом участке в структурах с подобными ВАХ наблюдается возникновение лазерного излучения [16-18]. На зависимости интегральной интенсивности от тока видно (рис. 2), что излом на ВАХ при токе 0,42 А ( $280 \text{ А/см}^2$ ) соответствует началу резкого роста интенсивности излучения, что является признаком возникновения в структуре

стимулированного излучения. Кроме того, выполненные нами расчеты показывают, что напряжение, соответствующее порогу генерации для данной структуры, составляет около 12,4 В, что совпадает с изломом ВАХ.

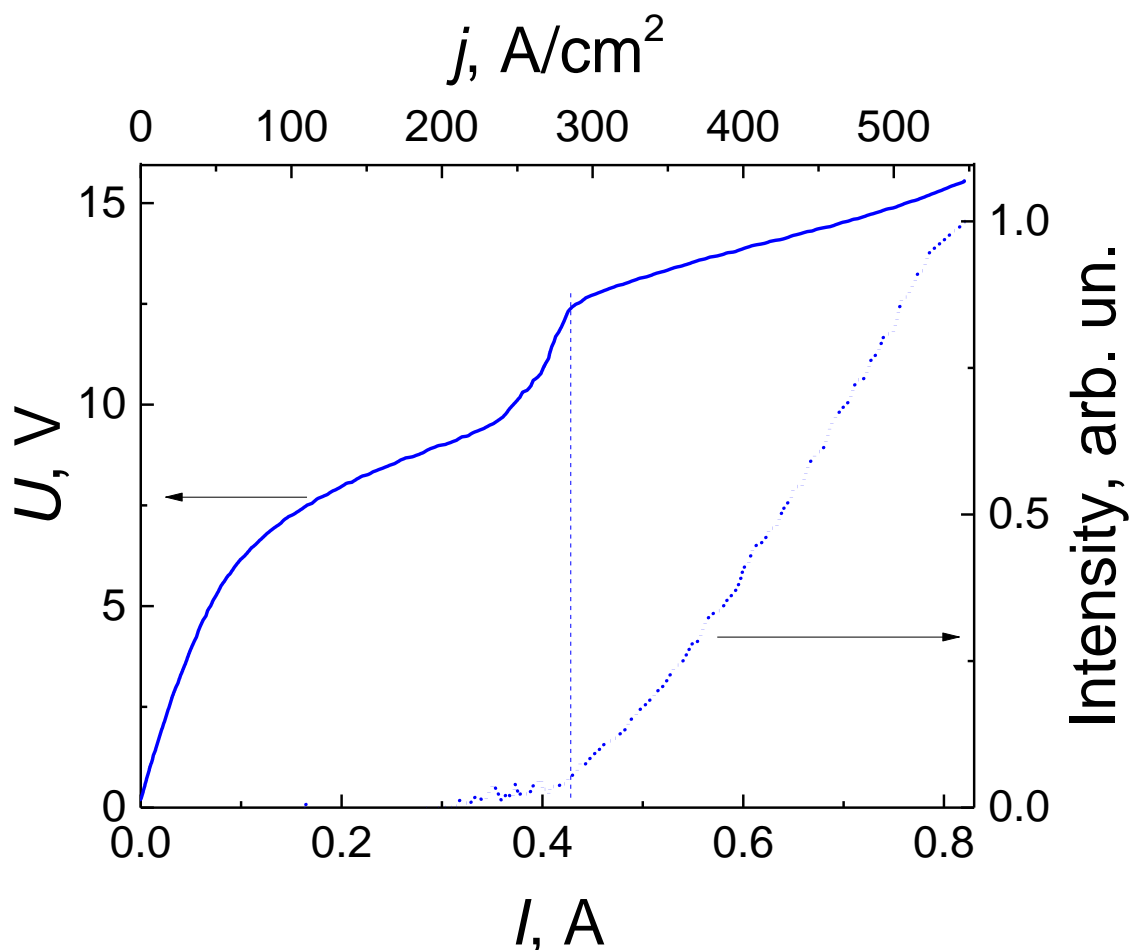


Рисунок 9 – ВАХ (сплошная линия) и зависимости интенсивности излучения от тока (точечная линия) исследуемой каскадной структуры.

Исследования спектральных характеристик излучения подтверждают предположение о стимулированном характере излучения. На рис. 10 представлены спектры ЦР в гетероструктуре  $\text{HgTe}/\text{Cd}_{0,7}\text{Hg}_{0,3}\text{Te}$  (концентрация электронов  $3,7 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ ), полученные как с помощью референсного ККЛ, так и с помощью исследуемой каскадной структуры.

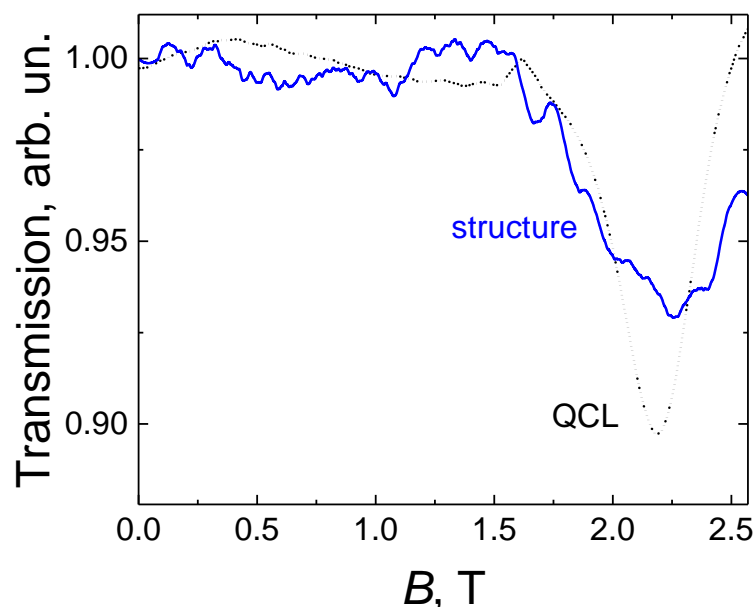


Рисунок 10 – Спектры циклотронного резонанса в гетероструктуре  $\text{HgTe}/\text{Cd}_{0,7}\text{Hg}_{0,3}\text{Te}$  (концентрация электронов  $3,7 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ ), полученные с помощью референсного ККЛ от Trion Technology (точечная линия) и исследуемой каскадной структуры (сплошная линия).

При использовании референсного лазера ширина линии ЦР определяется эффективной шириной уровней Ландау в КЯ  $\text{HgTe}/\text{CdHgTe}$ , а величина поглощения – концентрацией электронов, поскольку лазер можно считать монохроматическим источником излучения. В спектре ЦР, полученного с помощью исследуемой каскадной структуры, линия поглощения чуть смещена в большие магнитные поля по сравнению с линией ЦР, полученной с помощью референсного ККЛ, ее положение соответствует частоте 3,1 ТГц. При этом амплитуда линии поглощения для исследуемой структуры почти такая же, как для референсного ККЛ. Последнее указывает на узкополосность спектра излучения, что является дополнительным свидетельством его стимулированного характера.

В результате проведенных исследований впервые продемонстрированы полностью отечественные квантово-каскадные лазеры ТГц диапазона.

## 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. Voetthcher, 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. Tchernusheva, 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. Курнякко, 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. M.A. 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).
  13. R. Köhler, 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(6885), 156 (2002).
  14. Антонов А. В., Гавриленко В. И., Иконников А. В., Маремьянин К. В., Ластовкин А. А., Морозов С. В., Ушаков Д. В., Садофьев Ю. Г., Самал Н. Известия вузов. Радиофизика. 2009. Т. LII, №7. P. 550–556.
  15. Ikonnikov A. V., Zholudev M. S., Spirin K. E., Lastovkin A. A., Maremyanin K. V., Aleshkin V. Ya., Gavrilenko V. I., Drachenko O., Helm M., Wosnitza J., Goiran M., Mikhailov N. N., Dvoretzkii S. A., Teppe F., Diakonova N., Consejo C., Chenaud B., Knap W. *Semicond. Sci. Technol.* 2011. V. 26, N. 12. P. 125011.
  16. Kumar S., Hu Q., Reno J. L. *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 94. P. 131105.
  17. Hu Q., Williams B. S., Kumar S., Callebaut H., Kohen S., Reno J. L. *Semicond. Sci. Technol.* 2005. V. 20. P. S228–S236.
  18. Иконников А. В., Антонов А. В., Ластовкин А. А., Гавриленко В. И., Садофьев Ю. Г., Samal N. ФТП. 2010. Т. 44, В. 11. С. 1514–1518.
  19. Lu S. L., Schrottke L., Teitworth S. W., Hey R., Grahn H. T. *Phys. Rev. B.* 2006. V. 73. P. 033311.

## 2 Оптоэлектронные структуры на основе таммовских плазмонов (1.1.4.6.)

### 2.1 Структура, формирующая моду Таммовского плазмона, и методика эксперимента

Исследуемая структура, выращена методом молекулярно-пучковой эпитаксии на установке Riber на подложке GaAs с ориентацией (001). Многослойная структура состоит из брэгговского отражателя (БО) из 30 пар GaAs/Al<sub>0.95</sub>GaAs четверть-волновых слоёв, что обеспечивает достижение хорошего коэффициента отражения брэгговского отражателя и достаточно высокой добротности локализованного состояния Таммовского плазмона. Слои РБО характеризуются градиентом толщины вдоль одной из осей образца, что позволяет точную спектральную настройку фотонной запрещенной зоны (ФЗЗ) и Таммовского локализованного состояния.

Для формирования поверхностного состояния таммовского плазмона поверх РБО осаждался тонкий слой серебра, для достижения лучшей локализации состояния верхний (контактный) слой РБО выбран с максимальным коэффициентом преломления. Толщина верхнего слоя РБО, покрытого металлом, отлична от четвертьволновой, в частности, умножение на коэффициент 0.7, позволяет расположить моду Таммовского плазмона в центре фотонной запрещенной зоны РБО. Толщина слоя серебра составляет 45 нм, данная величина при моделировании образца показала наилучшие результаты высокой добротности моды Таммовского плазмона и предотвращение поглощения в слое металла.

Активная область в верхнем слое БО состоит из 3х слоев самоорганизованных массивов InAs квантовых точек (КТ) в матрице GaAs. Суммарная толщина наносимого InAs в слое равна двум монослоям, толщина разделяющего слоя составляет 10 нм. Расположение слоев квантовых точек в пучностях электрического поля собственной моды позволяет достигать максимального усиления спонтанной эмиссии.

Для исследования влияния резонатора на вероятность спонтанной эмиссии были проведены измерения угловой зависимости фотолюминесценции (ФЛ), оптической накачкой Ti:Sapphire лазерным излучением. Длина волны излучения основной гармоники Ti:Sapphire лазера составляла 790 нм, длительность импульса  $\sim 200$  фс, частота повторения 80 МГц, диаметр лазерного пучка  $\sim 8$  мкм. Излучение фокусировалось с помощью объектива (с числовой апертурой 0.75 NA). Линза Фурье, расположенная в Фурье плоскости объектива, позволяет формировать изображение угловой дисперсии спектра отражения или излучения образца, что позволяет наблюдать визуализацию дисперсионных характеристик собственных мод структуры, в частности Таммовского локализованного состояния. Схематическое изображение исследуемой структуры и экспериментальной установки представлено на рисунке 1.

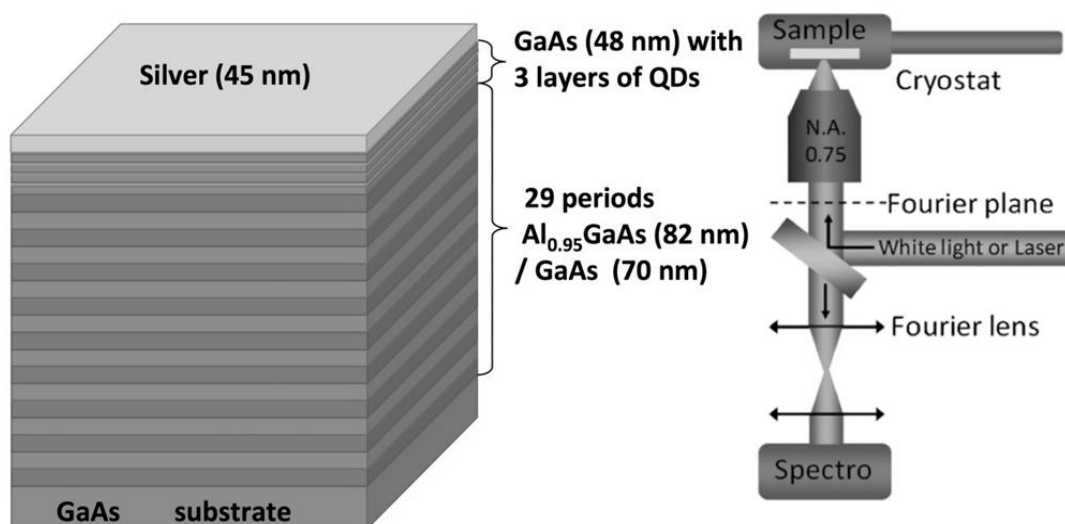


Рисунок 1 – Схематическое изображение исследуемой структуры и экспериментальной установки.

Регистрация излучения производилась в направлении, перпендикулярном к направлению распространения облучающего лазерного излучения, с помощью спектрометра, который состоит из монохроматора SpectraPro-2300 и

CCD-камеры. Установка поляризующей линзы перед спектрометром позволяет разделять горизонтальную и вертикальную составляющие поляризации излучения структуры. Исследования фотолюминесценции проводились при комнатной температуре, с целью предотвращения окисления серебра на поверхности образец был помещён в вакуумный криостат. На рисунках 3 (б) и 4 (б) представлены спектры фотолюминесценции соответствующие ТЕ и ТМ поляризации соответственно.

Для теоретического анализа измеренных спектров фотолюминесценции и сравнения теоретического расчета изменения скорости спонтанной эмиссии собственных состояний исследуемого образца с экспериментальными результатами, отдельно измерен спектр излучения квантовых точек (см. рис. 2) с торца структуры. Для чего образец ориентирован так, чтобы возбуждаемое лазерное излучение направлялось на торцевую грань образца, при этом осуществлено фокусирование пучка лазерного излучения на слое квантовых точек.

## 2.2 Исследование вероятности спонтанного излучения

Методом S-квантования [12] нами проведено теоретическое исследование изменения вероятности спонтанной эмиссии диполя помещенного в неоднородную среду, т.е. спонтанная эмиссия квантовых точек в исследуемом Таммовском резонаторе, по отношению к спонтанной эмиссии в однородной среде, т.е. модальный коэффициент Парселла  $F(\omega, \theta)$ . Формализм S-квантования в рамках единой строгой и самосогласованной процедуры, позволяет рассчитывать вероятность спонтанной эмиссии для мод, характеризующихся определенным направлением и поляризацией, и позволяет избежать проблем, связанных с расходимостью интеграла, описывающего объём моды резонатора.

Важно отметить, что InAs квантовые точки обладают широким спектром люминесценции (см. рис. 2) и большим временем ионизации (порядка 100 нс).

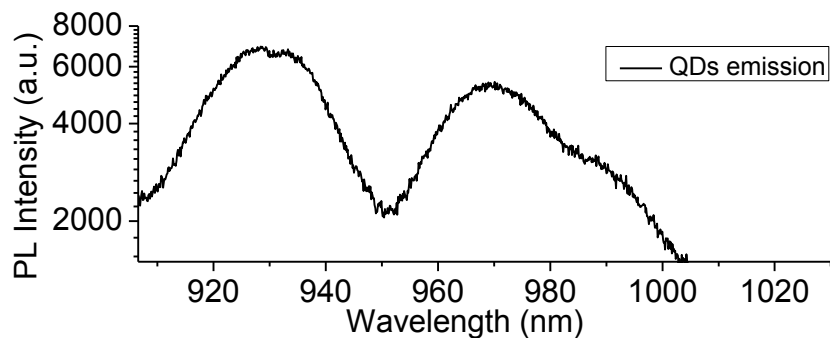


Рисунок 2 – Спектр излучения квантовых точек.

При этом, время релаксации носителей имеет величину порядка 1 пс, а радиационное время жизни квантовых точек порядка 1 нс [13]. Учитывая соотношения времен релаксации, ионизации и радиационного времени жизни, можно заключить, что эмиссия исследуемой Таммовской структуры с квантовыми точками будет определяться произведением модального фактора Парселла  $F(\omega, \theta)$ , определяемого электромагнитным полем в структуре, и

спектром люминесценции квантовых точек в резонаторе, таким образом можно записать:

$$I(\omega, \theta) = F(\omega, \theta)\rho(\omega), \quad (1)$$

где  $\rho(\omega)$  - спектр излучения квантовых точек, не подверженных влиянию собственных мод и фотонной запрещенной зоны исследуемой резонансной структуры (рисунок 2).

Метод S-квантования [12,14] позволяет вычислить модальный коэффициент Парселла  $F(\omega, \theta)$  отдельно для ТЕ и для ТМ поляризаций. На рисунках 3 (а) и 4 (а) представлены теоретически рассчитанные с помощью уравнения (1) картины люминесценции  $I(\omega, \theta)$  для ТЕ и ТМ поляризации, соответственно. Видно, усиление вероятности спонтанной эмиссии, когда частота и направление излучения диполя соответствуют собственным оптическим модам структуры, имеющих параболическую дисперсию: наиболее интенсивная мода – Таммовский плазмон, и две менее интенсивные коротковолновые моды, соответствующие краевым состояниям брэгговского отражателя. Когда частота и направление эмиссии соответствует фотонной запрещенной зоне, вероятность спонтанного излучения подавлена.

Для краевых состояний БО видно изменение параболической дисперсии в зависимости от поляризации, в частности, для ТЕ поляризации ширина запрещенной зоны возрастает с увеличением угла падения, в то время как для ТМ поляризации, наблюдается уменьшение ширины запрещенной зоны с увеличением  $\theta$ . Так же для ТМ поляризации при увеличении  $\theta$  наблюдается уширение линий собственных мод структуры, связанное с приближением к углу Брюстера.

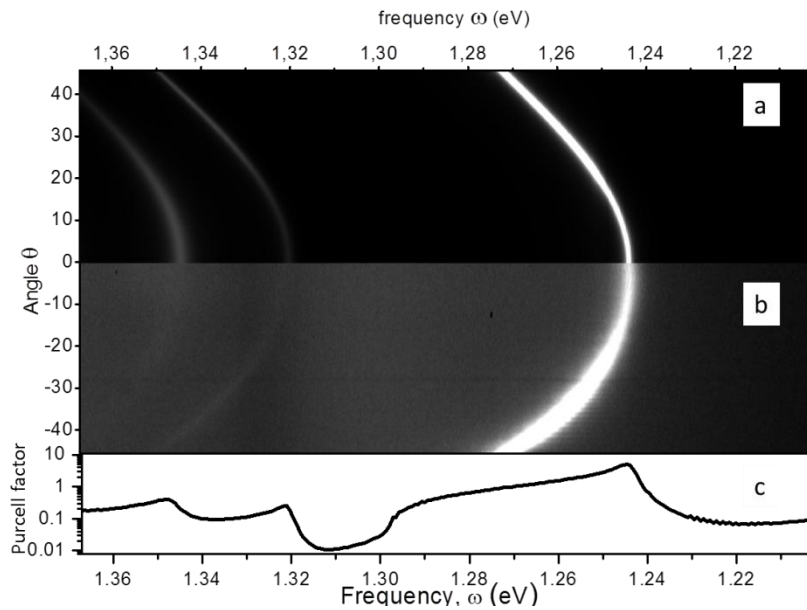


Рисунок 3 – Угловая дисперсия излучения структуры на основе Таммовского плазмона, соответствующая ТЕ поляризации. (а) Зависимость от частоты и угла падения произведения модального коэффициента Парселла и спектра излучения квантовых точек; (б) Экспериментально измеренный спектр фотолюминесценции, ТЕ поляризация. (с) Интегральная характеристика фактора Парселла.

На рисунке 3 (с) представлен интегральный фактор Парселла для ТЕ поляризации, вычисленный методом S-квантования [12, 14], при интегрировании внутри светового конуса, в интервале углов излучения  $\theta$  от 0 до 90 градусов (без учета волноводных мод). Отметим, что для моды Таммовского плазмона вероятность спонтанного излучения увеличивается в несколько раз относительно излучения в однородной среде.

На рисунке 4 (с) представлена частотная зависимость интегрального фактора Парселла, вычисленная по формализму S-квантования для ТМ поляризации. Вероятность спонтанного излучения для моды Таммовского плазмона увеличивается в несколько раз относительно излучения в однородной среде.

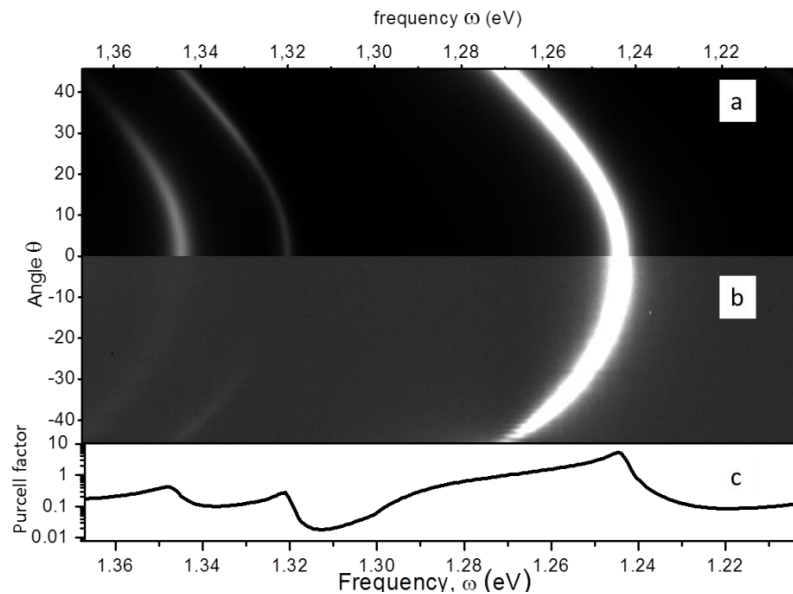


Рисунок 4 – Угловая дисперсия излучения структуры на основе Таммовского плазмона, соответствующая ТМ поляризации. (а) Зависимость от частоты и угла падения произведения модального коэффициента Парселла и спектра излучения квантовых точек; (б) Экспериментально измеренная угловая зависимость фотолюминесценции, ТМ поляризация. (с) Интегральная характеристика фактора Парселла.

Нами проанализирован вклад волноводных мод в интегральный фактор Парселла [14]. На рисунке 5 показаны частотные зависимости фактора Парселла для ТЕ поляризации, проинтегрированного в световом конусе, а также в области внутри светового конуса и в волноводной области. Можно видеть, что основной вклад в фактор Парселла вносит область значений волновых векторов, соответствующая световому конусу.

При наличии металлических слоев в структуре, существенное влияние на модовую структуру электромагнитного поля, а следовательно, и на фактор Парселла могут оказать поверхностные плазмоны, формирующиеся на границе металла, что имеет место только для света ТМ поляризации [15, 16].



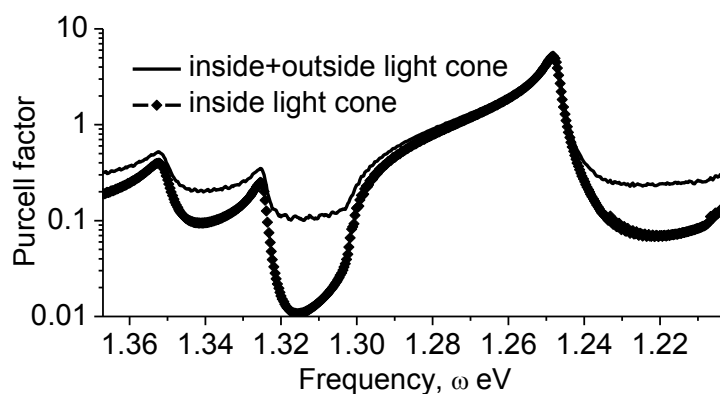


Рисунок 5 – Интегральный фактор Парселла для ТЕ поляризации, вычисленный методом S-квантования, при интегрировании: внутри светового конуса – линия с символами ромб; сплошная линия – суммарное интегрирование внутри и вне светового конуса.

На рисунке 6 показаны зависимости фактора Парселла проинтегрированные по волновым векторам как внутри, так и вне светового конуса, для света ТЕ и ТМ поляризаций. Можно видеть, что в рассматриваемой области частот, зависимости для ТЕ и ТМ поляризаций различаются слабо, из чего можно сделать вывод, что в рассматриваемой области частот, эффекты, связанные с поверхностными плазмонами не оказывают существенного влияния на фактор Парселла.

Слабое влияние поверхностных плазмонов на фактор Парселла обусловлено тем, что в рассматриваемой области частот поверхностный плазмон делокализован, соответствующий ему эффективный объем очень велик, и нормированное значение оператора поля, определяющее вероятность спонтанной эмиссии очень мало.

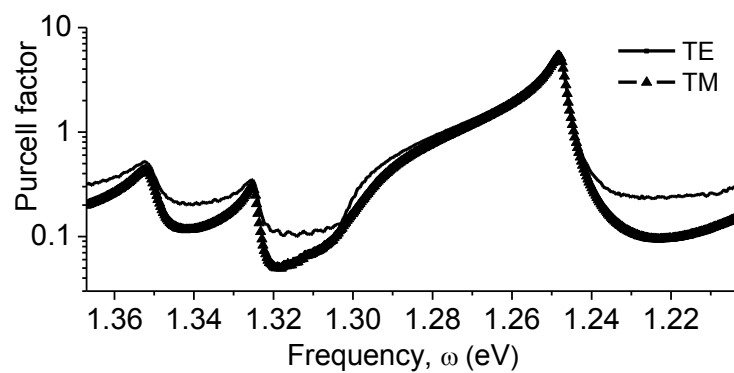


Рисунок 6 – Интегральный фактор Парселла для ТЕ и ТМ поляризации, полное интегрирование по волновому вектору  $k_{\parallel}$  (внутри и вне светового конуса).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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).
2. 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).
3. J. B. Khurgin, How to deal with the loss in plasmonics and metamaterials. *Nature Nanotechnology* 10 (1), 2 – 6 (2015).
4. 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).
5. 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).
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. 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).
9. 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).
10. S. Brand, R.A. Abram, M.A. Kaliteevski, Complex photonic band structure and effective plasma frequency of a two-dimensional array of metal rods, *Phys.Rev. B*, **75** (3) 035102 (2007)
  11. E. M. Purcell, Spontaneous emission probabilities at radio frequencies, *Phys. Rev.* 69, 681 (1946)
  12. 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).
  13. A. S. Shkolnik, L. Ya. Karachinsky, N. Yu. Gordeev, G. G. Zegrya, V. P. Evtikhiev, Observation of the biexponential ground-state decay time behavior in InAs selfassembled quantum dots grown on misoriented substrates. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 211112 (2005).
  14. K.A. Ivanov, A.R. Gubaydullin, K.M. Morozov, M.E. Sasin, M.A. Kaliteevski, Analysis of the Purcell effect in the waveguide mode by S-quantization, *Optics and Spectroscopy* **122** (5), pp. 864– 872 (2017).
  15. A.A. Bogdanov, R.A. Suris, Effect of the anisotropy of a conducting layer on the dispersion law of electromagnetic waves in layered metal-dielectric structures, *JETP Letters*, Vol. **96**, No. 1, pp. 52–58, (2012).
  16. A.A. Bogdanov, R.A. Suris, Mode structure of a quantum cascade laser, *Phys. Rev. B* **83**, 125316 (2011).

### 3 Комплексное исследование физических основ технологии эпитаксиального роста прецизионных многослойных полупроводниковых наноструктур: синтез, измерение характеристик, компьютерное моделирование роста и свойств (1.1.8.7.)

#### 3.1 Особенности полупроводниковых твердых растворов разбавленных нитридов

Полупроводниковые твердые растворы со смешанными анионами, такие как  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  и  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$  были введены в ряд классических полупроводников исследованиями начатыми в 60х годах двадцатого столетия [8, 9].

Уровень развития технологии того времени позволял реализовать твердые растворы  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  и  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$  только с низким содержанием азота (с концентрацией азота на уровне легирующей примеси  $\sim 10^{17} \text{см}^{-3}$ ). Последующее развитие технологии синтеза полупроводниковых соединений, таких методов синтеза как молекулярно-пучковая эпитаксия (МПЭ) и газофазная эпитаксия, позволило получить твердые растворы с существенно более высоким содержанием азота (конец 90х годов). Были синтезированы монокристаллические слои  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  и  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$  с содержанием азота на уровне нескольких процентов, которые можно рассматривать как реальные тройные твердые растворы со смешанными анионами, в отличие от синтезируемых ранее бинарных соединений с изовалентным легированием.

Широкомасштабные исследования, проведенные в конце 90х годов прошлого столетия и начале нынешнего столетия, в основном коснулись твердых растворов  $\text{InGaAsN}$ , по причине их практической значимости для реализации эффективных телекоммуникационных лазеров на подложках GaAs.

На основе такого нового материала можно создавать многозонные трехпереходные солнечные элементы с простой конструкцией. Предсказанный теоретический предел КПД таких солнечных элементов лежит в диапазоне 50-

60%. В США подобные исследования проводятся Lawrence Berkeley National Laboratory совместно с Applied Materials.

С конца 90<sup>х</sup> годов началось интенсивное исследование этого нового класса полупроводниковых материалов. Было обнаружено, что внедрение азота принципиально меняет свойства нового материала, поскольку электроотрицательность азота существенно выше, чем электроотрицательность мышьяка или фосфора. В результате внедрение азота, даже на уровне 0,5%, приводит к полной модификации электронной структуры образованного твердого раствора. Замещение небольшой доли элементов пятой группы (As, P) атомами N в таких растворах существенно модифицирует зону проводимости, приводит к ее расщеплению и образованию двух непараболических подзон (E<sup>-</sup> и E<sup>+</sup>).

Модель, описывающая формирование новой зонной структуры, была предложена и развита Кентом, Зунгером и др. [10].

Предложенная модель позволила объяснить необычную композиционную зависимость ширины запрещенной зоны твердых растворов  $A^3B^5N$ , а именно, уменьшение ширины запрещенной зоны твердого раствора с уменьшением постоянной кристаллической решетки. Позволила предсказать ряд новых явлений, таких как увеличение эффективной массы при увеличении концентрации азота и изменение фундаментальных свойств соединений, таких как  $GaP_{1-x}N_x$ , а именно переход от непрямозонной к прямозонной зонной структуре, уже при концентрациях азота менее одного процента.

Модель межзонного взаимодействия (Band Anticrossing Model (BACm)) была создана для объяснения сужения и зависимости от состава запрещенной зоны соединений  $GaAs_{1-x}N_x$ . BAC-модель указала на несколько новых эффектов, таких, как увеличение эффективной массы электрона, вызванное азотом, улучшение активационной эффективности доноров в  $GaP_{1-x}N_x$  и изменение природы фундаментальной запрещенной зоны с не прямой на прямую в  $GaP_{1-x}N_x$ . Все это было экспериментально подтверждено [11-15].

В работах [14,15] была показана применимость использования ВАС-модели для описания свойств GaPN, GaAsN твердых растворов. В ВАС-модели рассматривается взаимодействие локализованного азотного уровня с зоной проводимости, в результате которого происходит расщепление зоны проводимости на две подзоны  $E_+$  и  $E_-$ . Модель ВАС дает простое аналитическое выражение для вычисления электронных и оптических свойств  $A^3B^5N$  соединений.

В ВАС-модели реорганизация зоны проводимости происходит в результате зонного взаимодействия между сильнолокализованными уровнями замещенных атомов с высокой электроотрицательностью и внешними уровнями собственной матрицы полупроводника. Образованные подзоны, названные  $E_+$  и  $E_-$ , имеют зависимость разброса, приведенное ниже:

$$E_{\pm}(k) = \frac{E^C(k) + E^L \pm \sqrt{[E^C(k) - E^L]^2 + 4V^2x}}{2}, \quad (1)$$

где  $E^C(k)$  - дисперсия зоны проводимости соединения, атомы которого замещаются,  $E^L$  - энергия локализованных состояний замещающих атомов (атомы азота).  $V$ - параметр гибридизации локализованных состояний и состояний зоны проводимости. Положение локализованных состояний азота относительно края зоны GaAs и GaP известно:  $E_N^{GaAs}=0.165$  эВ выше минимума  $\Gamma$ -долины GaAs и  $E_N^{GaP}=0.03$  эВ ниже минимума X-долины GaP [16].

В дополнение, использование модели Андерсона позволяет оценить взаимодействие между распределенными случайным образом локализованными состояниями азота и непрерывным спектром и показать уширение вновь образующихся зон [17]. В качестве примера, на рис.1 показана рассчитанная по ВАС модели структура энергетических подзон зоны проводимости для соединения  $GaAs_{0.995}N_{0.005}$  [17].

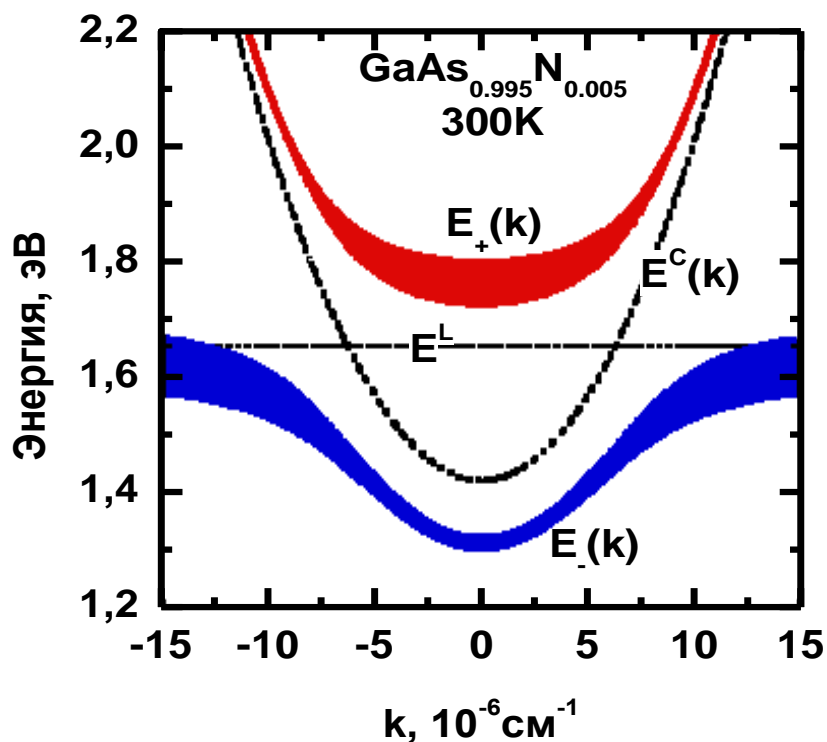


Рисунок 1 – Расчетная структура зоны проводимости соединения  $\text{GaAs}_{0.995}\text{N}_{0.005}$  возникающая в результате взаимодействия зоны проводимости арсенида галлия ( $E^C(k)$ ) и уровня локализованных состояний атомов азота ( $E^L$ ) вблизи минимума  $\Gamma$  долины. Темные области показывают величину уширения возникающих энергетических зон ( $E_+(k)$  и  $E_-(k)$ ). Величина параметра гибридизации для расчета  $-3.8$  эВ. [17]

Как видно из рисунка 1, внедрение азота приводит к резкой модификации дисперсии зоны проводимости – зона проводимости расщепляется на две непараболические подзоны. При этом минимум зоны проводимости понижается, что приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны образующегося соединения  $\text{A}^3\text{B}^5\text{N}$ . При содержании азота в твердом растворе  $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$  уже на уровне 0,6% структура зон такого тройного соединения становится прямой и наблюдается фотолюминесценция с пиком на 600-700 нм



при комнатной температуре в зависимости от содержания азота в тройном соединении.

Практические исследования по тематике предложенной в работе, интеграции кремниевой технологии и технологии  $A^3B^5N$ , находятся на начальной стадии, в основном, по причине отсутствия хорошо разработанной технологии синтеза интересующих нас твердых растворов. В тоже время, наблюдается несомненный интерес к реализации и исследованию таких растворов.

Для реализации приборов с активными слоями на основе разбавленных нитридов необходимо улучшать структурное совершенство слоев  $InGaAsN$ , т.к. с увеличением содержания азота в слоях разбавленных нитридов резко возрастает число дефектов, что приводит к большому числу центров безизлучательной рекомбинации.

С увеличением содержания азота в слое  $A^3B^5N$  интенсивность фотолюминесценции резко падает, что указывает на большое число внутренних дефектов, азотных кластеров. В работах [18, 19] рассматривается влияние высокотемпературного постростового отжига слоев  $GaN$  на интенсивность фотолюминесценции. Высокотемпературный отжиг разрушает азотные кластеры, являющиеся центрами безизлучательной рекомбинации, что приводит к значительному увеличению интенсивности фотолюминесценции.

## 3.2 GaAs/InGaAsN гетероструктуры для многопереходных солнечных элементов

### 3.2.1 Рост гетероструктуры с активной областью на основе GaAs/InGaAsN сверхрешетки методом молекулярно-пучковой эпитаксии.

Рост материалов  $A^3B^5$  методом молекулярно-пучковой эпитаксии достаточно давно и хорошо изучен. Рост  $A^3B^5N$  имеет специфическую особенность: молекула азота ( $N_2$ ) не взаимодействует с эпитаксиальной поверхностью. Чтобы азот вошел в растущий слой и получился твердый раствор  $A^3B^5N$ , поток молекулярного азота необходимо предварительно преобразовать в поток атомарного азота. Для этого используется два основных метода роста: в первом способе в качестве источника азота используется аммиак или 1,1-диметилгидразин, которые разлагаются на поверхности растущего слоя при высоких температурах; во втором способе поток молекулярного азота разлагается с помощью высокочастотного газового разряда.

Эпитаксиальные процессы выращивания экспериментальных образцов гетероструктур полупроводниковых твердых растворов InGaAsN на подложках GaAs созданных в ходе выполнения настоящей работы проводились на установке МПЭ GENIII (США), в СПбАУ РАН. Для получения атомарного азота использовался плазменный источник с высокочастотным (13,56 МГц) газовым разрядом. В качестве подложек использовались пластины GaAs с ориентацией (100) n-типа легирования.

Для преодоления проблем, связанных с эпитаксиальным выращиванием четвертного твердого раствора InGaAsN, было принято решение использовать в качестве активного слоя короткопериодную InAs/GaAsN сверхрешетку. Средний параметр кристаллической решетки в используемой сверхрешетке InAs/GaAsN практически совпадает с параметром кристаллической решетки арсенида галлия, и формирование такой наногетероструктуры на поверхности

арсенида галлия не приводит к возникновению кристаллических дефектов, таких как дислокации несоответствия. Расстояние между сверхтонкими слоями узкозонного бинарного соединения InAs выбирается таким образом, чтобы обеспечить эффективное перекрытие волновых функций носителей заряда, локализованных в области этих слоев, в диапазоне 6-11 нм. Толщина сверхтонких слоев узкозонного бинарного соединения InAs менее 0.5 нм, для предотвращения формирования трехмерных островков арсенида индия на эпитаксиальной поверхности.

Для исследования гетероструктур со сверхрешеткой InAs/GaAsN были выращены методом молекулярно-пучковой эпитаксии p-i-n гетероструктуры на подложках GaAs. На рисунке 2 представлено схематическое изображение p-i-n гетероструктуры, в качестве активного слоя используется InAs/GaAsN сверхрешетка. Общая толщина сверхрешетки (i)(InAs/GaAsN) изменялась от 0.9 мкм до 1.6 мкм.

Для исследования были изготовлены три образца с общей толщиной сверхрешетки (i)(InAs/GaAsN) 900, 1200 и 1600 нм.

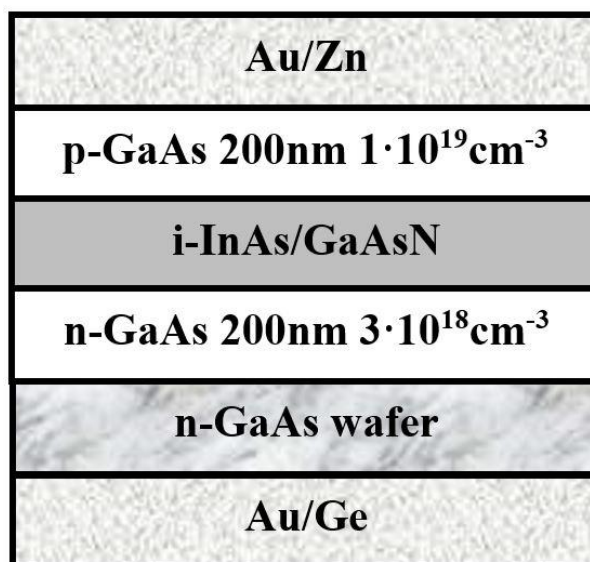


Рисунок 2 – Схематическое изображение p-i-n гетероструктуры с InAs/GaAsN сверхрешеткой.

3.2.2 Исследование гетероструктуры с InAs/GaAsN сверхрешоткой, полученных методом молекулярно-пучковой эпитаксии на подложках GaAs.

На рисунке 3 представлено изображение, полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), исследуемой гетероструктуры с InAs/GaAsN сверхрешоткой на подложке GaAs. ПЭМ изображение указывает на отсутствие прорастающих дислокаций и сохранение двухслойного роста сверхрешетки InAs/GaAsN. Кроме того, ПЭМ изображение демонстрирует гладкую морфологию выращенных слоев и резкие гетерограницы.

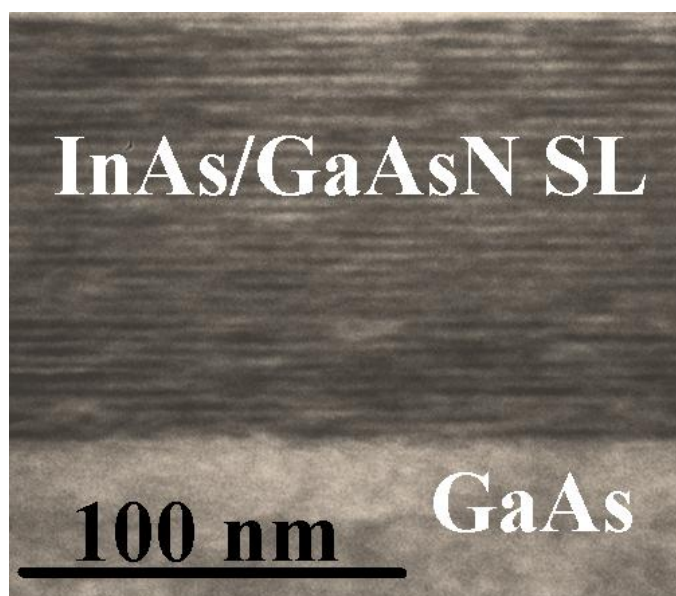


Рисунок 3 – ПЭМ изображение InAs/GaAsN сверхрешетки на (n)GaAs слое, выращенный методом молекулярно-пучковой эпитаксии.

На рисунке 4 показан спектр фотолюминесценции гетероструктуры с InAs/GaAsN сверхрешоткой при комнатной температуре. Гетероструктура демонстрирует выраженный пик фотолюминесценции при 1200 нм при комнатной температуре, это означает, что значение ширины запрещенной зоны InAs/GaAsN сверхрешетки равен 1.03 эВ.

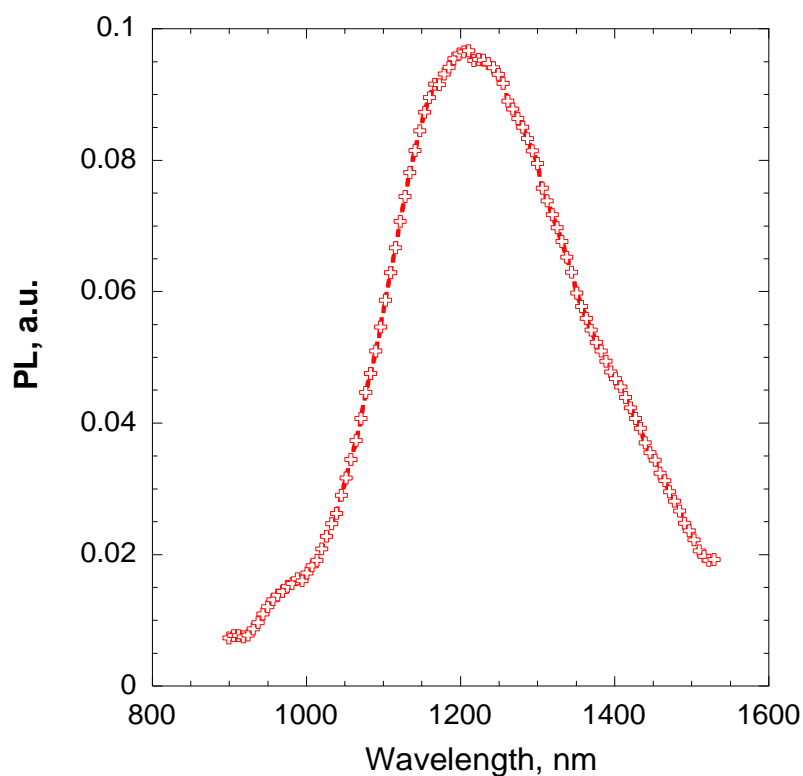


Рисунок 4 – Спектр фотолюминесценции гетероструктуры с InAs/GaAsN сверхрешеткой при комнатной температуре.

Высокое структурное совершенство выращенных гетероструктур также подтверждается данными высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии (ВРД). На рисунке 5 приведена кривая качания гетроструктуры с активной областью, содержащей две сверхрешетки InAs/GaAsN с разными периодами, 8 и 10 нм. На кривой, помимо наиболее интенсивного пика, соответствующего дифракции рентгеновских лучей на арсениде галлия, отчетливо видна структура периодических пиков,  $(-1(\text{SL1}), -2(\text{SL1}), +1(\text{SL1}))$  и  $(-1(\text{SL2}), -2(\text{SL2}))$ , соответствующих дифракции на двух различных сверхрешетках с разным периодом. Центральный пик  $0(\text{SL1\&SL2})$  структуры периодических пиков, показывающий среднюю постоянную кристаллической решетки в сверхрешетках, совпадает для обеих сверхрешеток и близок к арсениду галлия.

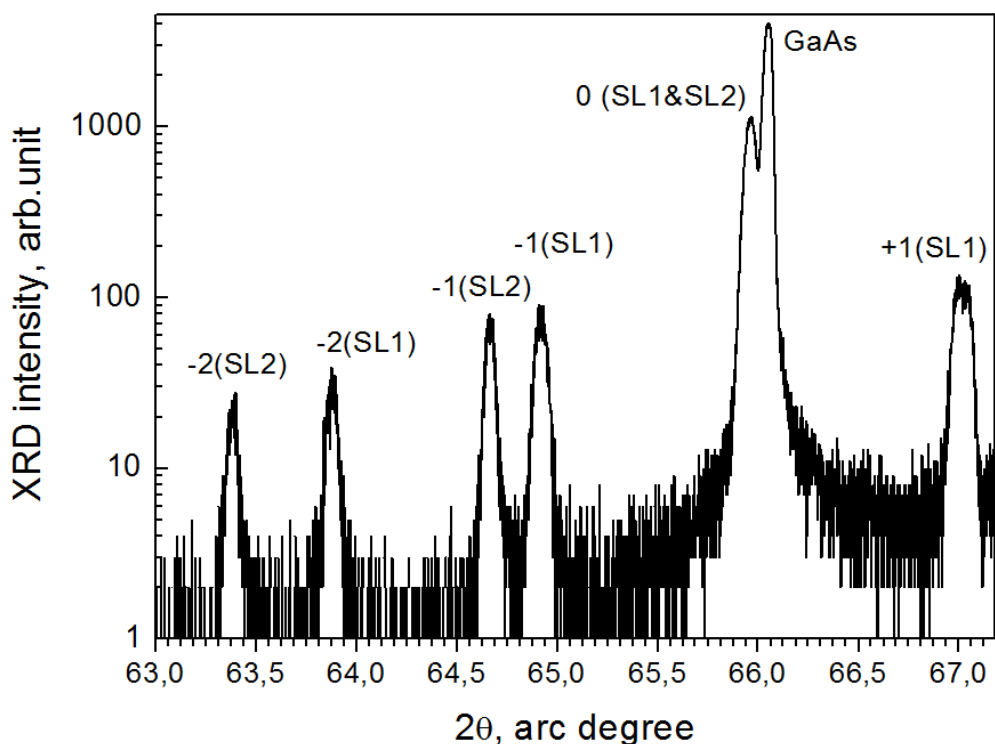


Рисунок 5 – Рентгенодифракционная кривая качания наногетроструктуры с активной областью, содержащей две сверхрешетки InAs/GaAsN с разными периодами, 8 и 10 нм.

На рисунке б(а) представлена квантовая эффективность гетероструктуры с 1,2 мкм толщиной активной области *i*-InAs/GaAsN как функция энергии фотонов. На графике видно, что квантовая эффективность имеет три характерные особенности. Эти особенности можно объяснить зонной структурой разбавленных нитридов. На рисунке б(б) представлено схематическое изображение зонной структуры InGaAsN. Как было показано в части 1 данного отчета, особенностью зонной структуры разбавленных нитридов является расщепление зоны проводимости на две подзоны:  $E^-$  и  $E^+$ . Из рисунка б(б) видно, что существует три возможных перехода, когда происходит поглощение фотонов: 1) из валентной зоны уровня  $hh(lh)$  в подзону  $E^-$  с энергией перехода около 1 эВ; 2) из валентной зоны спин-орбитального уровня в подзону  $E^-$  с энергией перехода около 1.34 эВ; 3) из валентной зоны уровня  $hh(lh)$  в подзону  $E^+$  с энергией около 1,8 эВ.

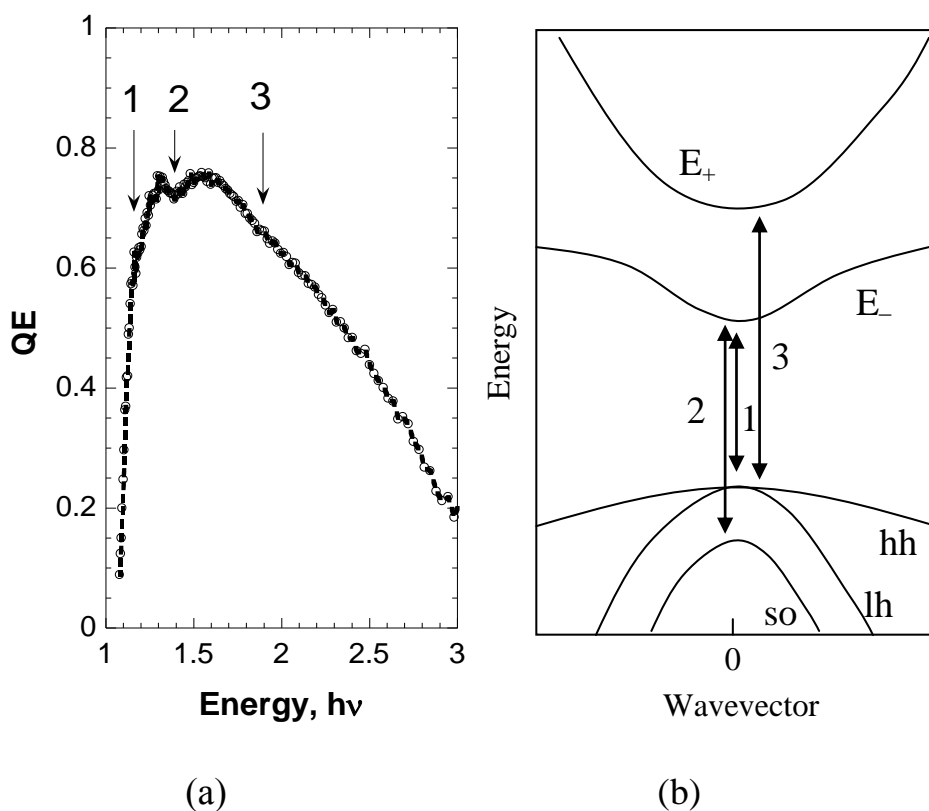


Рисунок 6 – (а) квантовая эффективность гетероструктуры с 1,2 мкм толщиной активной области  $i$ -InAs/GaAsN как функция энергии фотонов. (б) схематическое изображение зонной структуры InGaAsN.

3.2.3 Исследование дефектных уровней в сверхрешетках InAs/GaAsN, полученных методом молекулярно-пучковой эпитаксии на подложках GaAs.

Как было показано в части 1 данного отчета, при введении азота в слои и получения твердых растворов  $A_3B_5N$ , интенсивность фотолюминесценции уменьшается с увеличением солевой доли азота в слое. Для использования InAs/GaAsN сверхрешетки в качестве активной области в приборных гетероструктурах необходимо исследовать возможные центры захвата носителей – дефектные уровни.

Исследование дефектов в сверхрешетке  $i$ -InAs/GaAsN проводилось методом DLTS с соблюдением следующих условий: уровень напряжения обратного смещения  $V_{rev} = -1В$ , уровень заполнения импульсов  $V_{pulse} = 1В$  (т. е. напряжение во время заполнения импульса 0В), длительность импульса была

tpulse = 40 мс. Спектры DLTS от температуры -  $S(T)$  при различных коэффициентах эмиссии для p-i-n гетероструктуры с толщиной i-InAs/GaAsN слоя 900 нм показаны на рисунке 7. В спектре DLTS не проявляется пик для используемого диапазона температур данного образца, что указывает, что число дефектов в i слое чрезвычайно мало. Из чувствительности метода DLTS это говорит о том, что потенциальные дефекты в слое i-InAs/GaAsN имеют концентрации меньше, чем  $N_T=1 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ .

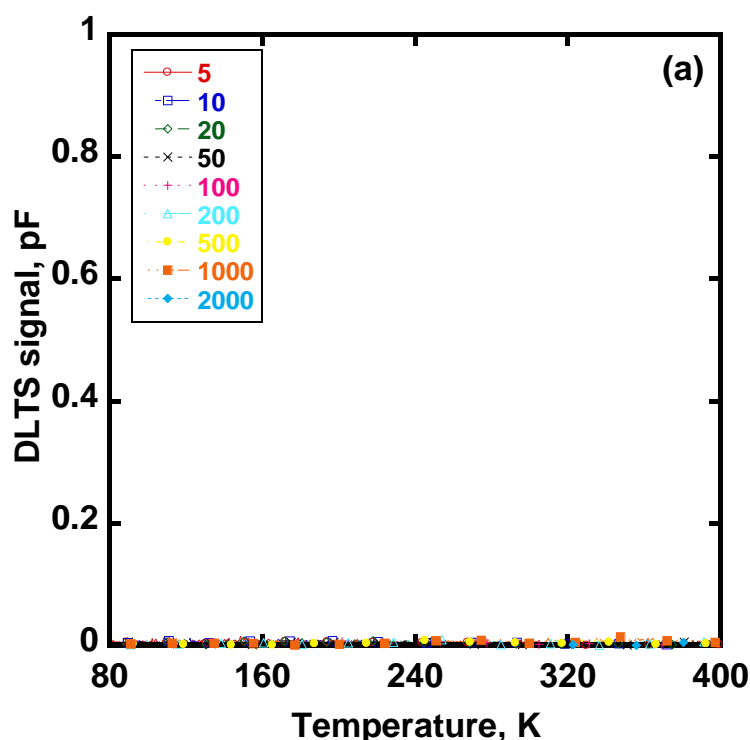


Рисунок 7 – Спектр DLTS от температуры  $S(T)$  для гетероструктуры с i-InAs/GaAsN сверхрешеткой в качестве активной области, толщиной 900 нм при различных коэффициентах эмиссии ( $\text{с}^{-1}$ ).

Для образца с толщиной i-InAs/GaAsN сверхрешетки 1200 нм наблюдаются пики емкости при температурах выше 360 К и высоких коэффициентах эмиссии (рисунок 8). Положение пиков смещается в сторону более высоких температур при увеличении времени эмиссии, но их амплитуда также существенно увеличивается и их форма довольно широка.



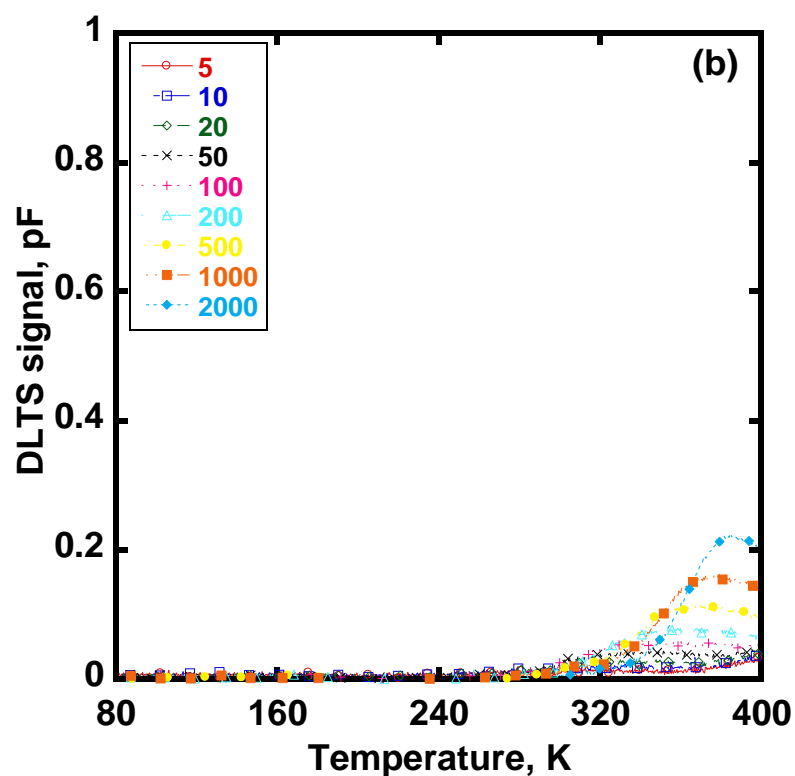


Рисунок 8 – Спектр DLTS от температуры  $S(T)$  для гетероструктуры с  $i$ -InAs/GaAsN сверхрешеткой в качестве активной области, толщиной 1200nm при различных коэффициентах эмиссии ( $s^{-1}$ ).

Серия широких пиков со значительно большей амплитудой наблюдается для образца с толщиной  $i$ -InAs/GaAsN сверхрешетки 1600 нм при температуре 280-360K (рисунок 9). Такие широкие пики, как правило, указывают на наличие в слое протяженных дефектов, таких как дислокации, а не точечных дефектов, как в образце с толщиной  $i$ -InAs/GaAsN сверхрешетки 1200нм.

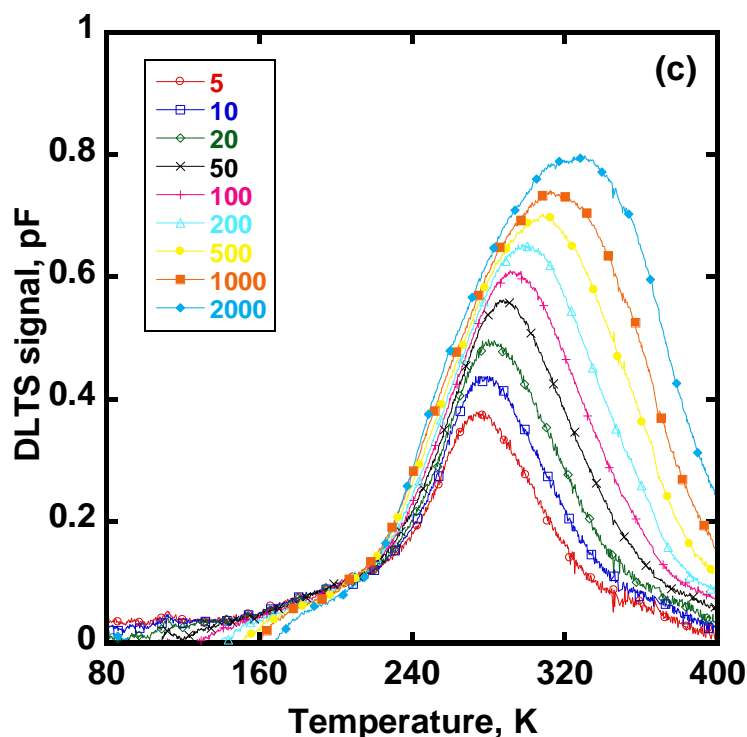


Рисунок 9 – Спектр DLTS от температуры  $S(T)$  для гетероструктуры с  $i\text{-InAs/GaAsN}$  сверхрешеткой в качестве активной области, толщиной 1600nm при различных коэффициентах эмиссии ( $\text{s}^{-1}$ ).

Из данных спектров DLTS можно определить величину энергию активации дефектов в гетероструктуре.

Число дефектов в  $i\text{-InAs/GaAsN}$  сверхрешетке толщиной 900 нм имеют концентрации меньше, чем  $N_T=1 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ . Увеличение его толщины от 900 до 1200 нм приводит к формированию центров безызлучательной рекомбинации с энергией активации 0.5 эВ с концентрацией дефектов  $(1-2) \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$  и мелких дефектов на уровне 0.20 эВ. Эти дефекты с энергией активации 0.20 эВ приводят к появлению дополнительного легирования слоя, но его концентрация невелика ( $5 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ), поэтому не сильно влияет на величину внешней квантовой эффективности (рисунок 10). Однако, дальнейшее увеличение толщины сверхрешетки до 1600 нм приводит к значительному росту его концентрации  $(3-5) \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , а концентрация глубоких уровней остается неизменной. Таким образом, дополнительное легирование при комнатной температуре меняет тип гетероперехода с  $p\text{-}i\text{-}n$  на  $p\text{-}n$ . Внешняя квантовая

эффективность гетероструктуры с общей толщиной InAs/GaAsN сверхрешетки 1600 нм катастрофически падает из-за влияния центров безызлучательных рекомбинации (рисунок 10).

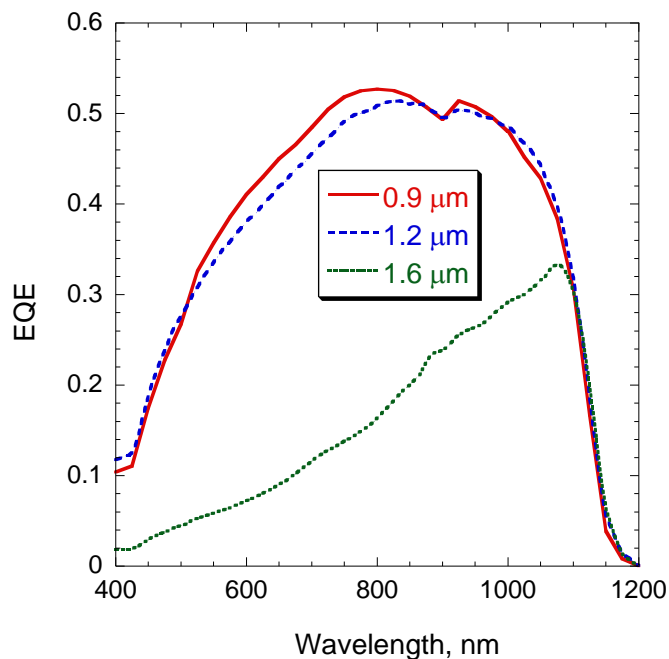


Рисунок 10 – Внешняя квантовая эффективность p-i-n гетероструктур с различной толщиной GaAs/GaInNAs сверхрешетки.

Исследования дефектов показало, что при увеличении толщины InAs/GaAsN сверхрешетки появляются дефекты из-за накопления напряжения в структуре.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. R. R. King, D. C. Law, K. M. Edmondson et al., Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 90. P. 183516
2. D.J. Friedman J.F. Geisz, S.R. Kurtz, J.M. Olson, Journal of Crystal Growth 195 (1998) 409-415
3. S. R. Kurtz, A. A. Allerman, E. D. Jones, J. M. Gee, J. J. Banas and B. E. Hammons, Appl. Phys. Lett., 74, (1999) p. 729
4. S. R. Kurtz, A. A. Allerman, C. H. Seager, R. M. Sieg, and E. D. Jones, Appl. Phys. Lett., 77 (2000) p.400
5. A. Khan, S. R. Kurtz, S. Prasad, S. W. Johnston, and J. Gou, Appl. Phys. Lett. 90, 243509 (2007)
6. Reported timeline of solar cell energy conversion efficiencies from National Renewable Energy Laboratory, National Center for Photovoltaics, USA,
7. [https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/en/documents/press-releases/2014/2614\\_ISE\\_PI\\_e\\_World\\_record\\_46\\_percent.pdf](https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/en/documents/press-releases/2014/2614_ISE_PI_e_World_record_46_percent.pdf)
8. D. G. Thomas et al, Phys. Rev. Lett. 15, 857 (1965)
9. D. G. Thomas et al, Phys. Rev. 150, 680(1966)
10. P. R. C. Kent and Alex Zunger, Phys. Rev.B, 64 (11), 115208, (2001).
11. H. Yonezu, 16 Elemental Devices and Circuits, p. 405-418
12. Zhengxin Liu\*, Hitoshi Kawanami, and Isao Sakata, Phys. Status Solidi C 8, No. 2, 285–287 (2011)
13. M. Henini, Dilute Nitride Semiconductors \_Elsevier, New York, (2005)
14. W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Ager, E.E. Haller, J.F. Geisz, D.J. Friedman, J.M. Olson, S.R. Kurtz// Phys. Rev. Lett., 82, 1221 (1999)
15. W. Shan, W. Walukiewicz, K.M. Yu, J.W. Ager, E.E. Haller, J.F. Geisz, D.J. Friedman, J.M. Olson, S.R. Kurtz, H.P. Xin, C.W. Tu// Phys. Status Solidi B, 223, 75 (2001)
16. B. Kunert, K. Volz, W. Stolz. Phys. Status Solidi B, 244, 2730 (2007)

17. W. Walukiewicz, Proc. of the 26<sup>th</sup> international Conference on Physics of semiconductors, Edinburg, 29 July-2 August 2002, G1.1., IoP, Conference Series number 171, p.109 (2002)
18. A. Wakahara et al. / Journal of Crystal Growth 300, 182–185(2007)
19. A. Utsumi, H. Yonezu, Y. Furukawa, K. Momose, and K. Kuroki, «Increase in luminescence efficiency of GaPN layers by thermal annealing», phys. stat. sol. (c) 0, No. 7, 2741–2744 (2003)

## 4 Исследование пьезосвойств структур с нитевидными нанокристаллами (1.1.8.8.)

### 4.1 Конструкция и синтез структур с нитевидными нанокристаллами GaAs и AlGaAs для исследований 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.1). Достоинством таких структур является возможность интегрирования оптоэлектронных и пьезотронных элементов с кремниевой технологией.

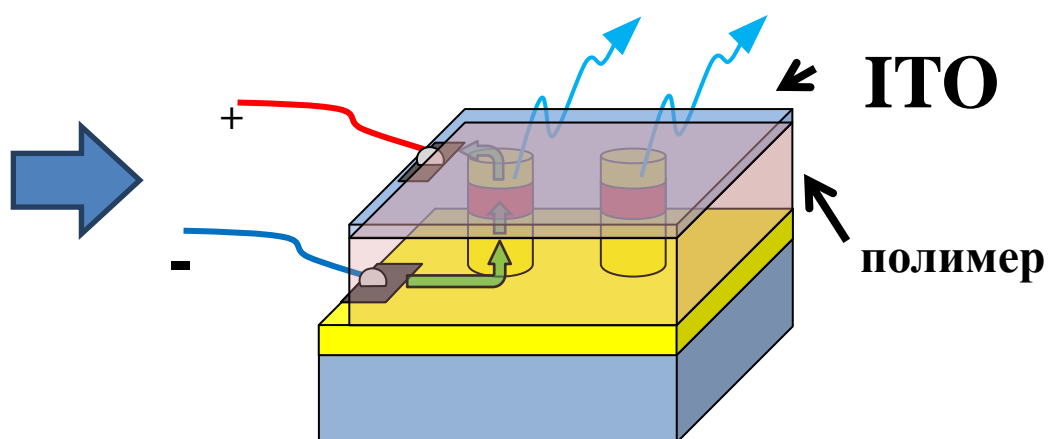


Рисунок 1 – Дизайн структуры с массивом ННК для исследований пьезоэлектрических свойств

#### 4.1.1 Синтез массивов ННК GaAs и AlGaAs

Эпитаксиальные структуры были синтезированы методом молекулярно-пучковой эпитаксии в установке МПЭ Riber 21 с использованием твердотельного источника мышьяка. Рост осуществлялся на подложках GaAs(111)В, легированных кремнием и/или бериллием до уровней  $n(p) \sim 2 \cdot 10^{18}$

$\text{см}^{-3}$ , а так же на подложках Si(111) легированных бором и проводимостью  $0,1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ . В работе основные ростовые эксперименты проводились по методике с предварительным нанесением наноразмерных зародышей AuGa и последующим осаждением из молекулярных пучков Ga, Al, As. Вследствие диффузионных процессов на поверхности образцов при определенных условиях идет образование вертикальных ННК осаждаемых материалов. Подробное описание методики роста в мышьяк-стабилизированных условиях приведено в работах [7-9]. Особое внимание уделялось особенностям процессов формирования центров роста, определению скоростей роста и характеру кристаллической структуры во время формирования гетероструктурированных ННК. Калибровка скоростей роста проводилась на отдельном образце непосредственно перед ростом ННК. Эффективные скорости роста по GaAs и AlAs были установлены равными примерно 1.0 и 0.15 монослоя в секунду (МС/с). Кроме того, проводилось варьирование типа и уровня легирования ННК: в качестве основной легирующей примеси использовался кремний, который осаждался одновременно с основными материалами. При росте с легированием обеспечивалась скорость осаждения легирующих материалов порядка  $10^9$ - $10^{10}$  ат/сек $\cdot\text{см}^2$  (соответствует уровню легирования в объемном планарном слое порядка  $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ).

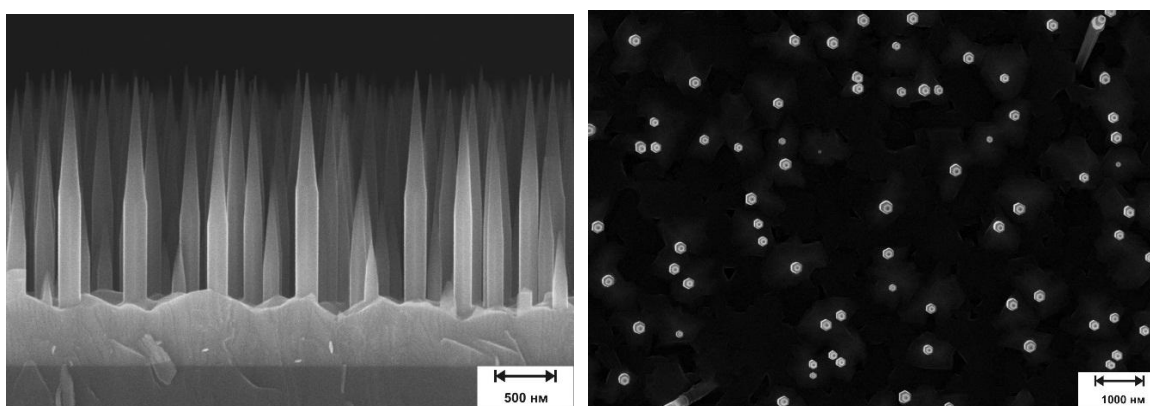


Рисунок 2 – РЭМ изображения поперечного сечения и вид сверху образца с гетероструктурированными ННК AlGaAs/GaAs (core shell), выращенными методом молекулярно-пучковой эпитаксии

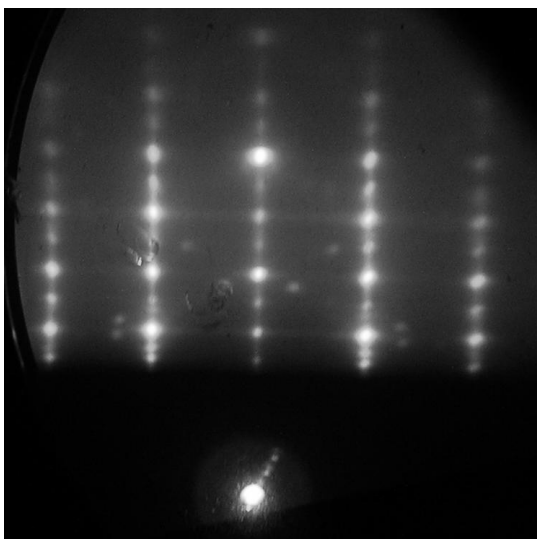


Рисунок 2в – Картина ДБЭО в проекции  $\langle 110 \rangle$  от образца с гетеро-структурированными ННК AlGaAs/GaAs (core shell), выращенными методом молекулярно-пучковой эпитаксии

В процессе ростовых экспериментов синтезированы структуры с высотой ННК от 1 до 5 мкм, диаметром от 20 до 120 нм и дисперсией размеров не более 25%. Особо отметим, что синтезированные ННК имели структуру типа радиальная гетероструктура GaAs/AlGaAs (рис.2).

#### 4.1.2 Формирование внешних элементов структуры с ННК GaAs и AlGaAs для исследований пьезосвойств

Для дальнейших исследований электрофизических свойств массивов ННК проводились нанесение планаризирующего диэлектрического слоя, вскрытие верхней части ННК и нанесение электропроводящих контактных слоев.

##### 4.1.2.1 Формирование планаризирующего диэлектрического слоя

В качестве материала планаризирующего диэлектрического слоя были выбраны полимеры типа ПММА и SU8, которые благодаря таким свойствам как адгезия к полупроводниковым материалам, усадка при термообработке, упругости и др. обеспечивают возможность нанесения планарных контактов и



свободу движений ННК. Нанесение полимерных материалов производилось из растворов методом центрифугирования. Для обеспечения заполнения полимером области между ННК и высокой адгезии подбирались композиция растворов с разбавителем по вязкости, скорости вращения центрифуги и режимы температурной обработки. Примеры влияния указанных параметров приведены на рис. 3.

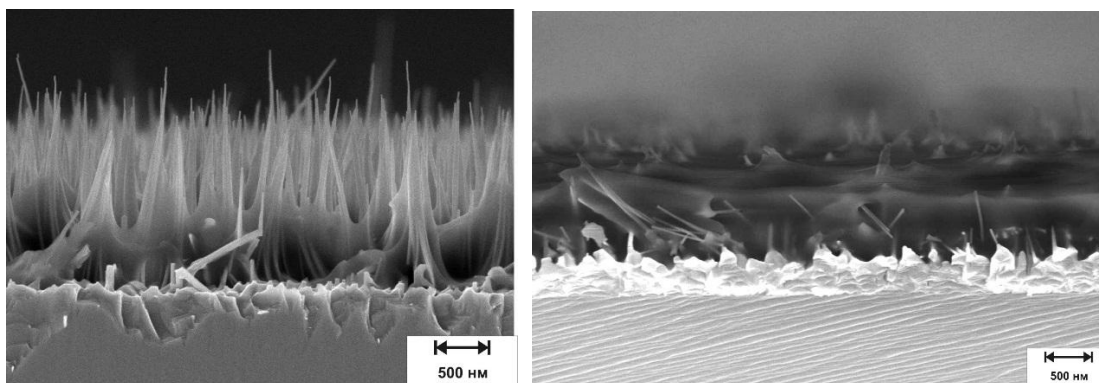


Рисунок 3 – РЭМ изображение поперечного сечения образцов с массивом GaAs ННК после нанесения ПММА с различной вязкостью

#### 4.1.2.2 Вскрытие верхней части ННК

Вскрытие верхней части ННК от полимерного покрытия производилось методом травления в кислородной плазме. В процессе выполнения проекта было изучено влияние на скорость травления и состояние полимера давления рабочего газа напряжения разряда и плотности мощности. В частности, показано, что при превышении плотности мощности критических пределов может наблюдаться задубливание полимера, приводящее к снижению скорости травления. В результате были определены режимы травления, обеспечивающие вскрытие верхней части основного массива ННК (около 100-200 нм) без существенного изменения свойств полимерного покрытия. Пример результирующей структуры после вскрытия приведен на рис. 4.

#### 4.1.2.3 Формирование контактов

Для формирования контактов нами методами вакуумного осаждения наносились слои

а) на подложки GaAs(111)В с тыльной стороны Au/Ge 70/10 нм (установка Auto500 Voc Edwards – вакуумное термическое напыление при электроннолучевом испарении);

б) на подложки Si(111) КДБ с тыльной стороны Au/Ni 70/10 нм (установка Auto500 Voc Edwards – вакуумное термическое напыление при электроннолучевом испарении);

в) на ННК/полимер твердые растворы оксидов индия–олова (indium tin oxide –ИТО) толщиной около 150-200 нм (установка Auto360 Voc Edwards – вакуумное напыление при магнетронном распылении в разряде высокочастотной плазмы).

Финишная обработка образцов включала прогрев (отжиг) в атмосфере азота при температуре до 400С в течение 1-5 мин.

Выбранные параметры структурных элементов и технологических процессов (толщин слоев, режимов нанесения и отжига) обеспечивают качественную адгезию и низкое сопротивление контактов ( $R < 1$  Ом). Пример финишной структуры приведен на рис. 5.

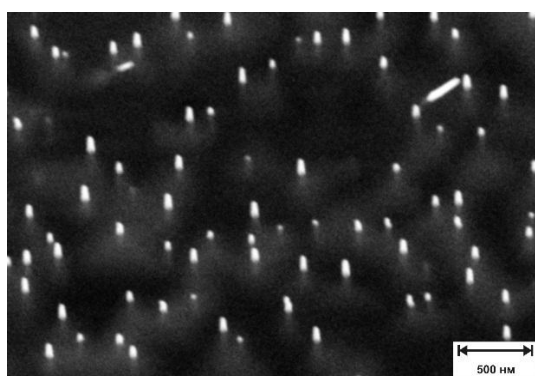


Рисунок 4 – РЭМ изображения поверхности образца в изометрии после вскрытия верхней части ННК

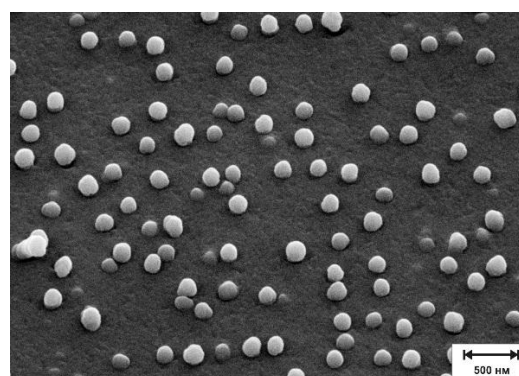


Рисунок 5 – РЭМ изображения поверхности образца после нанесения верхнего ИТО контакта к гетероструктурированным ННК AlGaAs

## 4.2 Исследование структуры образцов с ННК

Структурные свойства образцов с ННК исследовались с помощью электронной микроскопии (просвечивающей и растровой), дифракции быстрых электронов на отражение.

Пример РЭМ-изображения массива ННК GaAs представлен на рисунке 1. Как можно видеть, ННК имеют диаметр порядка 50 нм и длину до 5 мкм. Их поверхностная плотность составляет  $10^8$ - $10^9$  см<sup>-2</sup>. ННК ориентированы вдоль кристаллографического направления  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]В$ . На РЭМ-изображении в геометрии «вид сверху», видно, что ННК имеет огранку в виде 6-гранной призмы с осью соответствующей оси роста. Отметим, что призма ориентирована осями нормально к сколу подложки соответствующему плоскости типа (110), т.е. огранка соответствует плоскостям типа (112). Ранее такая огранка наблюдалась и исследовались причины ее появления в работе

Пример РЭМ-изображения массива ННК GaAs представлен на рисунке 1. Как можно видеть, ННК имеют диаметр порядка 50 нм и длину до 5 мкм. Их поверхностная плотность составляет  $10^8$ - $10^9$  см<sup>-2</sup>. ННК ориентированы вдоль кристаллографического направления  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]В$ . На РЭМ-изображении в геометрии «вид сверху», видно, что ННК имеет огранку в виде 6-гранной призмы с осью соответствующей оси роста. Отметим, что призма ориентирована осями нормально к сколу подложки соответствующему плоскости типа (110), т.е. огранка соответствует плоскостям типа (112). Ранее такая огранка наблюдалась и исследовались причины ее появления в работе [JCharmand]

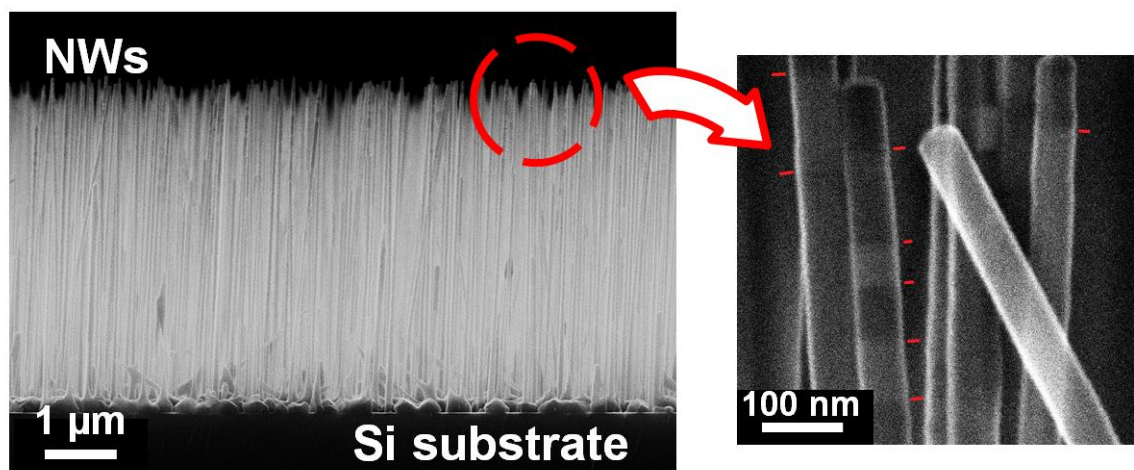


Рисунок 6 – РЭМ изображения поперечного сечения (110) образца с массивом AlGaAs ННК, выращенных на подложке Si(111) КДБ методом молекулярно-пучковой эпитаксии

На некоторых РЭМ-изображениях был обнаружен специфический контраст вдоль направления роста ННК (см. вставку на рисунке 1). Отметим, что подобный контраст наблюдается при исследованиях ННК с диаметрами от 10 до 100 нм и других III-V материалов. На рисунке 7 представлен профиль интенсивности сигнала вторичной электронной эмиссии, построенный вдоль направления роста одного из ННК по РЭМ-изображению. ННК разделён на контрастные сегменты. Величина контраста определяется выражением [9]:

$$C = \frac{I_A - I_B}{I_A + I_B} \quad (1),$$

где  $I_A$ ,  $I_B$  – средняя интенсивность сигнала вторичной электронной эмиссии, соответствующая определённому сегменту и определяемая из рисунка 7.

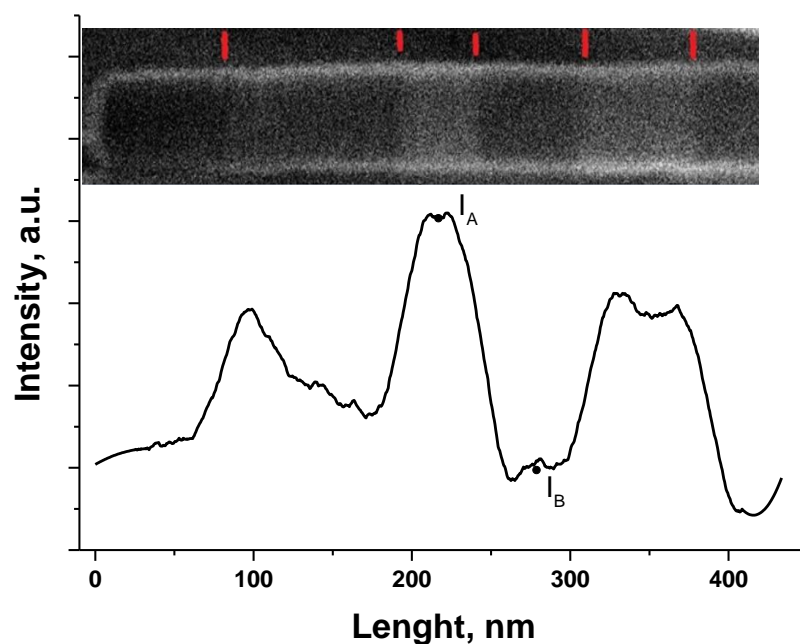


Рисунок 7 – Профиль интенсивности сигнала вторичной электронной эмиссии вдоль ННК.

Для объяснения причин возникновения контраста, мы провели более детальное исследование ННК с использованием РЭМ и ПЭМ. ННК GaAs переносили с подложки на углеродную сетку ПЭМ и, затем, исследовали как РЭМ, так и ПЭМ, чтобы удостовериться, что данные соответствуют тем же самым ННК. Пример синхронизированных ПЭМ и РЭМ изображений GaAs ННК на углеродной сетке приведен на рисунке 8. Была обнаружена модуляция интенсивности сигнала вдоль оси ННК на изображениях РЭМ и ПЭМ. Более того, наблюдается соответствие различных контрастных сегментов на РЭМ и ПЭМ изображениях. С помощью микродифракции были идентифицированы кристаллическая структура и ориентации сегментов ННК (вставка на рисунке 8). Показано, что ННК содержит сегменты - кубические кристаллиты ориентированные вдоль оси роста  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_B$ , повернутые в соответствии с симметрией отражения (двойники цинковой обманки), и со структурой типа вюрцит с осью роста  $[000\bar{1}]_B$ . Такая структура неоднократно наблюдалась ранее [Hiruma, Samuelson, Сошников, Harmand]. Отметим, что в нашем случае в

ПЭМ контраст наблюдается при ориентации ННК вблизи оси зоны  $\langle 110 \rangle$  кубических кристаллитов. Отметим, что контраст при исследованиях вблизи оси зоны  $\langle 112 \rangle$  не наблюдается, что обусловлено сходством сечений (проекции) кристаллических решёток политипов вюрцит-цинковая обманка [9].

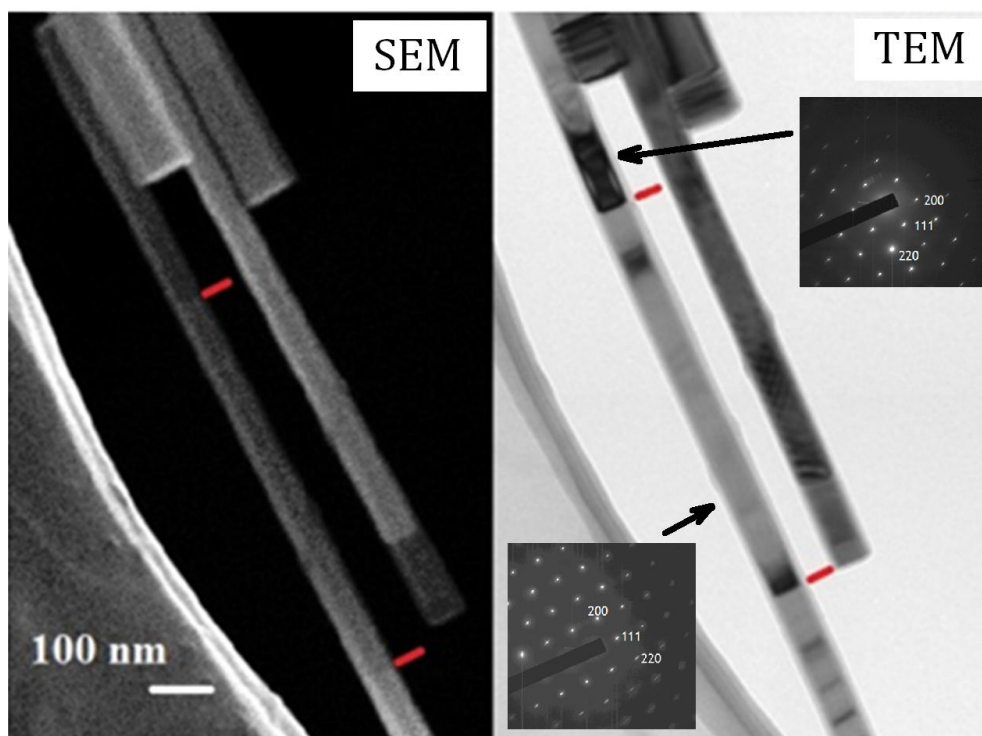


Рисунок 8 – РЭМ и ПЭМ изображения AlGaAs ННК, выращенных на подложке Si(111) КДБ методом молекулярно-пучковой эпитаксии

Таким образом, наблюдаемый контраст на РЭМ-изображениях связан с политипизмом кристаллической структуры ННК. Тем самым показано, что с помощью РЭМ в режиме детектирования вторичных электронов можно регистрировать наличие различных кристаллографических фаз в ННК.

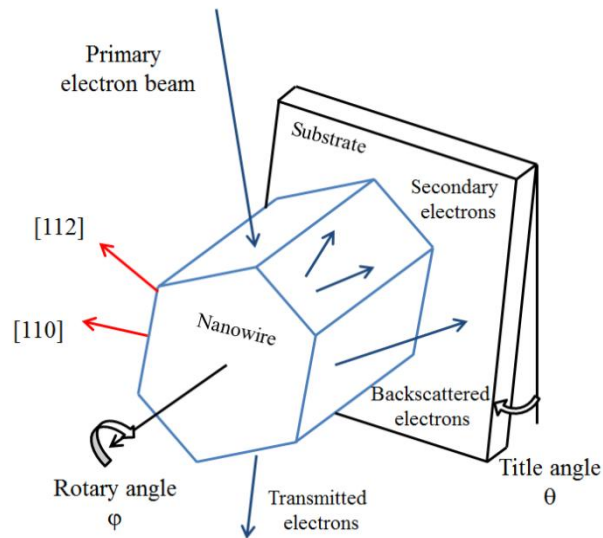


Рисунок 9 – Модельная схема регистрации вторичной электронной эмиссии от образца ННК

Для выявления механизма и условий наблюдения контраста, мы рассматриваем следующую модель возникновения сигнала вторичной электронной эмиссии в РЭМ (рисунок 9). Эмиссия вторичных электронов определяется как [8]:

$$SE = PE * \sigma l_p + BSE * \sigma l_B \quad (2)$$

где SE – интенсивность сигнала вторичных электронов;

PE - интенсивность первичного электронного пучка;

BSE - интенсивность обратнорассеянных электронов;

$l_p, l_B$  – длины свободного пробега электронов;

$\sigma$  - соответствующие сечения рассеяния электронов.

Интенсивность обратнорассеянных электронов зависит от кристаллической структуры исследуемого объекта и его ориентации [8]. В таком случае можно определить контраст сигнала от различных сегментов ННК как:

$$f(\varphi, \theta) = \frac{SE_A - SE_B}{SE_A + SE_B} \sim (BSE_A - BSE_B) \quad (3)$$

( $\varphi, \theta$  – углы поворота и наклона ННК (рисунок 8)), что предположительно соответствует контрасту  $C$ , определяемому по РЭМ-

изображениям ННК (формула 1). Как было показано ранее, диаметр ННК составляет порядка 20-50 нм, что по порядку величины соответствует и/или превосходит длину экстинкции электронов в GaAs при используемых ускоряющих напряжениях ( $\xi \sim 13-15$  нм для отражений 111 и 220 при 20 кэВ) [10]. Тогда в соответствии с теорией рассеяния электронов пространственное распределение выхода обратноотраженных электронов из ННК определяется картинами Кикучи [11, 12]. Можно видеть, что пространственные распределения эмиссии вторичных электронов для различных сегментов ННК различаются. Поскольку детектор микроскопа может регистрировать вторичные электроны в небольшом стерео-угловом пространстве, при сканировании сигнал от разных участков имеет разную интенсивность, т.е. формируется контраст изображения.

Нами было проведено моделирование картин Кикучи для кристаллитов типа цинковой обманки и вюрцита. Для нахождения (формула 3) были построены разностные картины Кикучи для переходов «двойник цинковой обманки» и «вюрцит-цинковая обманка». Начальное положение углов соответствует направлению  $\langle 110 \rangle$  для кубических кристаллитов и  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  для вюрцита. На основе этих картин можно построить зависимость величины возникающего контраста между различными сегментами ННК от ориентации кристаллитов и положения ННК. На рисунке 6 сплошной линией представлены данные моделирования зависимости контраста от угла наклона ННК, при его повороте на  $8-10^\circ$ .



### 4.3 Исследования пьезосвойств образцов с гетероструктурированными (core shell) AlGaAs ННК

Измерения пьезоэлектрического эффекта проводились на специальном стенде, оборудованном источником звука, столиком для образцов и осциллографом. Особо отметим, что источник звука и система регистрации были организованы независимыми. Предварительно параметры источника звука были калиброваны с помощью стандартного шумомера.

На рис. 10 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.

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. 11.

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.

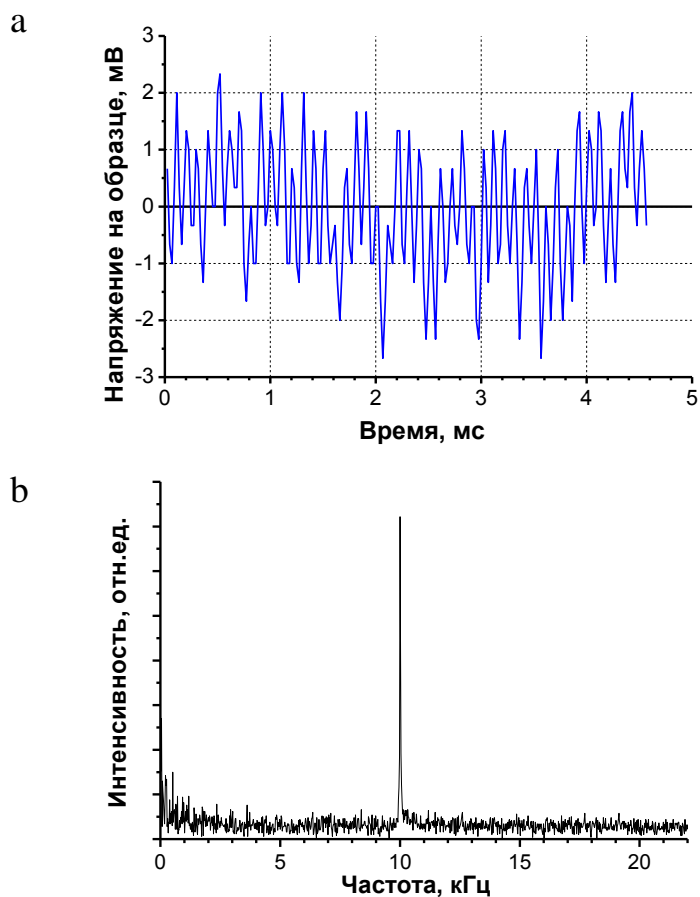


Рисунок 10 – Напряжение на образце (а) и его Фурье-образ (b) при возбуждении звуком громкостью 70 дБ и частотой 10 кГц

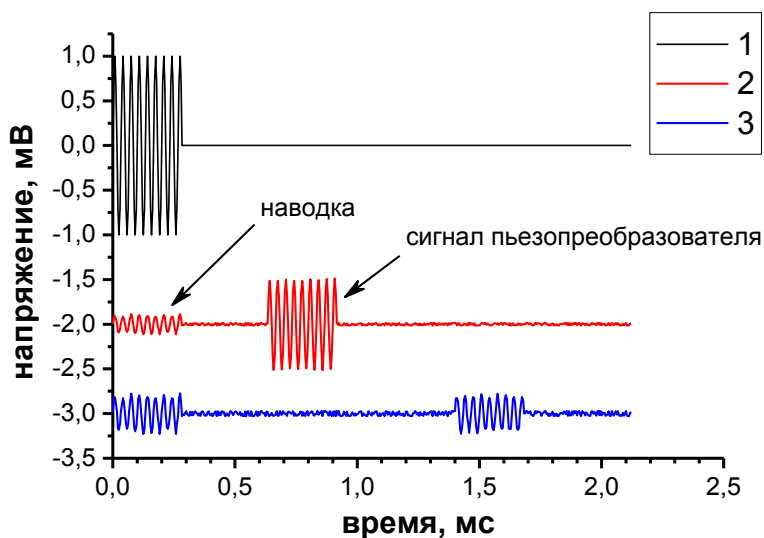


Рисунок 11 – Зависимость измеряемого напряжения от расстояния  $R$  между источником звука и образцом. 1 – исходный возбуждающий сигнал; 2 – выходной сигнал при  $R=0.2$  м; 3 – выходной сигнал при  $R=0.5$  м.

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. 12 показана зависимость экспериментально измеренной задержки полезного сигнала от расстояния  $R$ . Видно, что задержка линейно растет с увеличением расстояния до источника. Определенная по рис. 12 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).

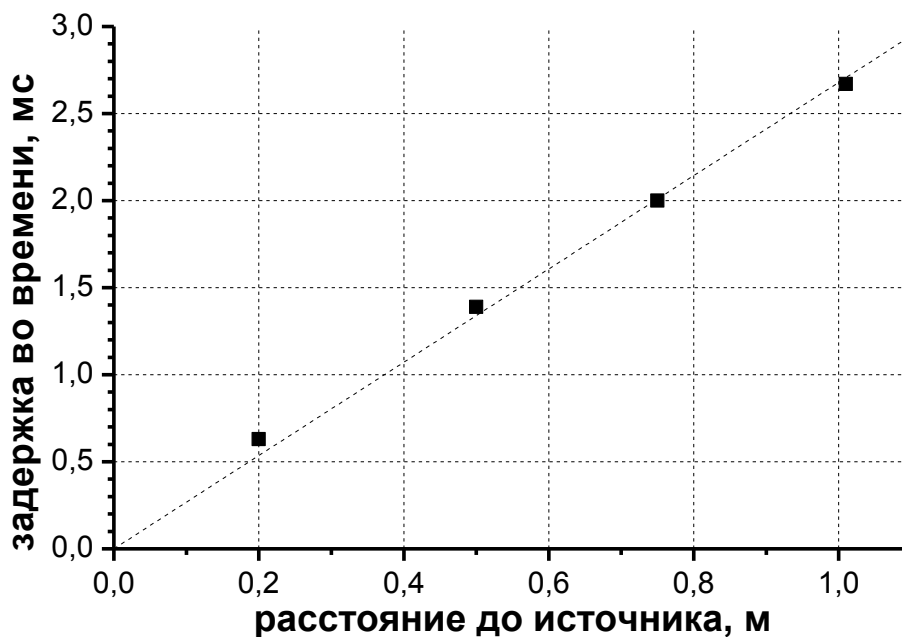


Рисунок 12 – Зависимость задержки полезного сигнала от расстояния между источником звука и образцом

После учета влияния наводки устанавливаем, что при расстоянии между источником звука и образцом  $R=0.2 \text{ м}$  и громкости звука  $70 \text{ дБ}$  (измеренной на расстоянии  $R_5=1 \text{ м}$  от источника) амплитуда напряжения на пьезоэлектрическом преобразователе составляет около  $0.5 \text{ мВ}$ . Рассчитаем по этим данным значение модуля пьезоэлектрического преобразования. 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:

$$d_{33} = \frac{P}{\sigma}, \quad (4)$$

где  $P$  – электрическая поляризация, возникающая в ННК;  $\sigma$  – механическое напряжение в ННК.

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

$$P = \varepsilon_0 \chi E = \varepsilon_0 (\varepsilon - 1) E, \quad (5)$$

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

$\varepsilon$  – 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:

$$E = \frac{U_{NW}}{L}, \quad (6)$$

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

$$P = \frac{\varepsilon_0 (\varepsilon - 1) U}{L} \quad (7)$$

Теперь рассмотрим связь механического напряжения в ННК  $\sigma$  с давлением  $P$  на поверхности образца. Здесь необходимо учесть перераспределение нагрузки при передаче со сплошного контактного слоя на массив ННК (см. рис. 13). Действительно, смещение контактного слоя происходит под действием нагрузки, равномерно распределенной по всей площади поверхности образца  $S$ . Полную силу  $F$  можно оценить по следующей формуле:

$$F = PS \quad (8)$$

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  $\sigma$  имеем следующее выражение:

$$\sigma = \frac{F}{S_{NW}} = P \cdot \frac{S}{S_{NW}} \quad (9)$$

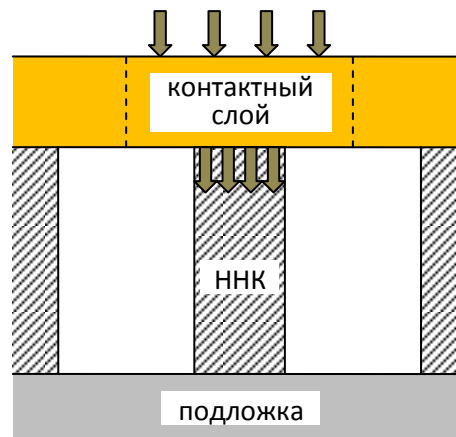


Рисунок 13 – Увеличение давящего усилия при передаче с контактного слоя на ННК

АСМ исследования выполнялись на микроскопе NTegra AURA (NT-MDT). Использовались проводящие зонды HA\_FM/W2C+ (NT-MDT) с проводящим покрытием  $W_2C$  и жёсткостью  $k_{AFM}=3.5$  Н/м. Исследования проводились путём сканирования массива GaAs нанопроводов с

одновременной регистрацией тока. Стоит отметить, что регистрация отклонения зонда АСМ производится с помощью оптической системы, состоящей из фотодиода и лазера (650 нм). Поскольку, для получения топографии поверхности необходимо регистрировать положение АСМ зонда, то при сканировании происходила подсветка поверхности образца лазером детектирующей системы. Однако, часть экспериментов была выполнена с отключенным детектирующим лазером, в таком режиме сканирование производилось при заданном расстоянии между образцом и зондом и регистрировалась только карта токов образца. Для реализации данного режима плоскости сканирования и подложки, на которой растут нанопровода были выставлены параллельно.

На рис. 14 представлено АСМ изображение топографии и соответствующая карта генерируемого тока для одиночного GaAs нанопровода. Размер изображения 3x3 мкм.

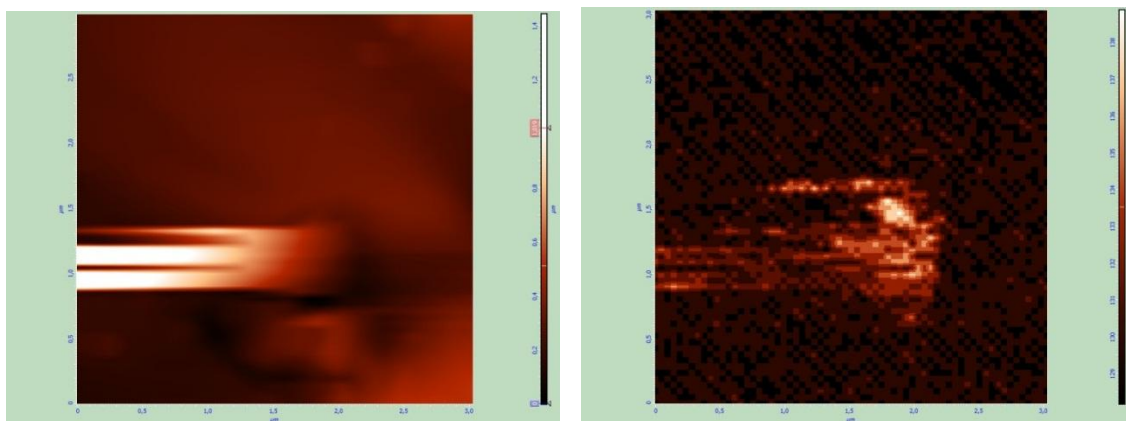


Рисунок 14 – АСМ изображение топографии (а) и соответствующая карта генерируемого тока (б) для одиночного GaAs нанопровода.

Из рисунка следует, что при деформации нанопровода в токовой карте возникают положительные всплески тока, что может указывать на наличие пьезоэффекта в исследуемых нанопроводах. В изображении топографии нанопровод выглядит как вытянутое яркое пятно высотой ~1мкм. Вытянутость и сравнительно малая высота в изображении топографии (реальная высота 6

мкм) обусловлена малой жёсткостью нанопровода по сравнению с жёсткостью зонда. При сканировании поверхности в контактном режиме, зонд касается поверхности подложки, на которой растёт нанопровод (рис.15а). При дальнейшем латеральном движении (сканирование производилось справа-налево) зонд начинает сгибать нанопровод и из-за большого различия в жёсткости, при сканировании практически не отодвигается от поверхности (всего на 1 мкм) (рис.15 б). Это также объясняет немного большую площадь светлого пятна на карте тока, по сравнению с площадью светлого пятна на изображении топографии. Действительно, при незначительной деформации нанопровода, зонд практически не отклоняется и на изображении топографии данное взаимодействие не будет представлено.

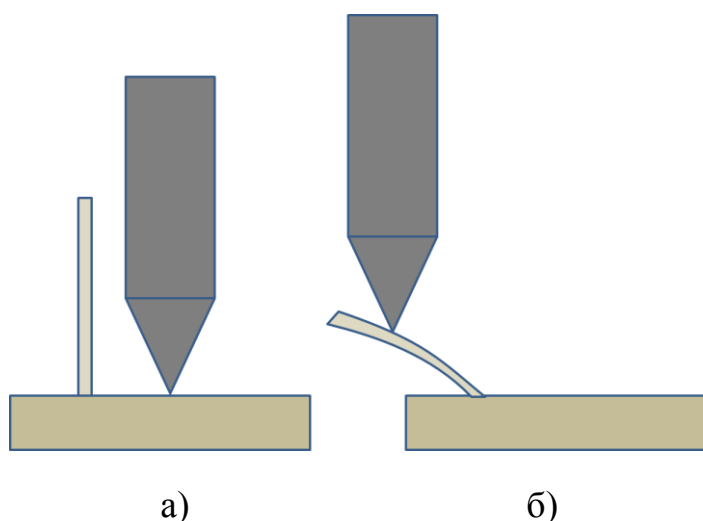


Рисунок15 а) Расположение зонда и нанопровода при сканировании подложка. б) Расположение зонда и нанопровода при сканировании нанопровода.

Наибольший перепад тока на рис. 14б составил  $\sim 15$  пА. При этом пики в карте тока были только положительными, то есть одного знака. Это согласуется с известными данными для наногенераторов на базе нанопроводов. Действительно при боковом изгибе нанопровода с пьезоэффектом, всплески тока имеют один знак, тогда как при униаксильной деформации всплески происходят чередование отрицательных и положительных всплесков тока.

Изображения на рис.14 были получены при сканировании нанопровода с включённым лазером, детектирующим отклонения зонда. При отключении

лазера и сканировании нанопровода при расстоянии между зондом и поверхностью  $\sim 1$  мкм, на токовой карте присутствовало всего несколько пятен минимальной площади и амплитудой порядка 1,5 пА, что практически соответствовало пределу чувствительности нашей измерительной системы. Предельно слабые сигналы значения тока при отсутствии освещения, могут свидетельствовать о том, что всплески тока на рис 15б при освещении нанопровода обусловлены фото-, а не пьезоэффектом.

Для прояснения данной ситуации нами были получены ВАХ нанопровода растущего на подложке при подсветке лазером и без неё (см. рис.16). В данном эксперименте зонд был отведён на  $\sim 6$  мкм от поверхности подложки, на которой рос нанопровод, т.е. деформация нанопровода была минимальной. ВАХ записывались при подаче напряжения на подложку.

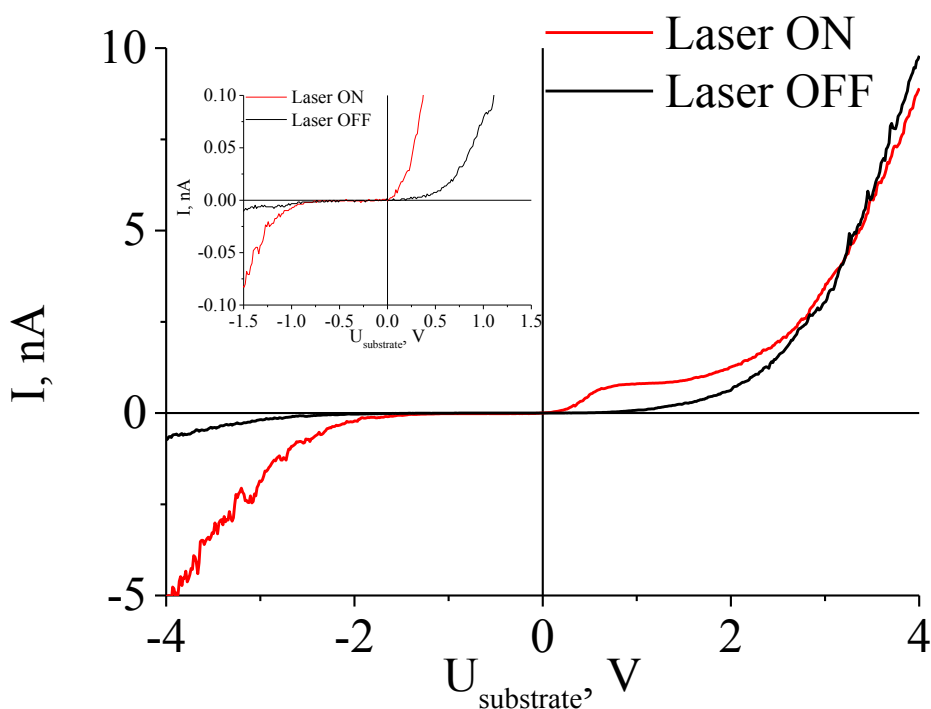


Рисунок 16 – ВАХ GaAs нанопровода, растущего на подложке при включённой лазерной подсветке и без неё.

Из рисунка 16 следует, что лазерная подсветка значительно увеличивает ток через нанопровод, что обусловлено фотопроводимостью нанопровода. При



этом не происходит сдвига ВАХ по оси токов или напряжений, что говорит об отсутствии фотовольтаического эффекта. Таким образом, возникновение тока на рис. 14б обусловлено пьезоэлектрическим эффектом.

Полярность ВАХ на рис.16 соответствует р-типу проводимости GaAs нанопровода. При этом пробой Шоттки барьера НП-Au каталитическая шапочка в области -2В указывает на достаточно высокий уровень легирования НП  $\sim 10^{18}$  см<sup>-3</sup>. При деформации нанопровода АСМ зондом, вследствие пьезоэффекта во внешней цепи возникает импульс напряжения. Однако поскольку в условиях темноты небольшие импульсы напряжения (<1В) соответствуют крайне малым импульсам тока, меньше порога чувствительности нашей измерительной системы (см. ВАХ на вставке на рис. 16), то и на карте тока всплески тока будут крайне слабыми. В условиях освещения (красная кривая на рис. 4) даже небольшие импульсы напряжения будут приводить к регистрируемым импульсам тока. Следует подчеркнуть, что величина всплесков тока зависит не только от степени деформации нанопровода, но и от ВАХ всей системы подложка-нанопровод-АСМ зонд. В частности величина тока зависит от качества проводящего покрытия на АСМ зонде. Различные зонды с одинаковым W2C покрытием из одной партии дают различие в амплитуде тока примерно на порядок. Кроме того, различные нанопровода имеют разную площадь электрического контакта между зондом и нанопроводом, это обусловлено различиями формы их вершин (см. рис. 14).

Наличие тока при малых напряжениях в условиях освещения обусловлено снижением высоты барьера на гетеропереходе Si подложка/GaAs нанопровод. Стоит отметить, что, как правило, при исследовании наногенераторов на базе нанопроводов методами АСМ при деформации нанопровода, регистрируют импульсы напряжения, а не тока. В таком случае, для анализа данных измерение ВАХ не требуется.

Для более детального исследования пьезоэлектрических свойств GaAs нанопроводов нами были записаны зависимости тока от вертикального

смещения зонда при деформации нанопровода. В данном эксперименте (рис. 17а) зонд придвигался к нанопроводу из пространства и после контакта с нанопроводом опускался на 1,5 мкм вниз в сторону подложке. При этом происходила деформация нанопровода и регистрировались всплески тока рис. 17б. Измерение проводилось с лазерной подсветкой.

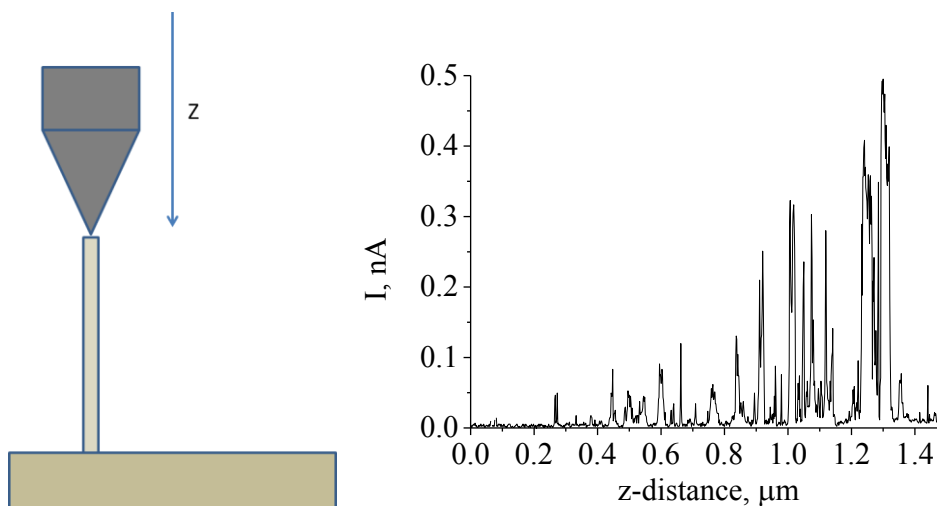


Рисунок 17 – а) схема эксперимента; б) зависимость тока от вертикального смещения АСМ зонда.

Из рисунка 17б следует, что увеличение деформации приводит к увеличению амплитуды токовых всплесков до 500 пА. Данные импульсы тока соответствуют импульсам напряжения порядка 0,3В согласно красной кривой на рис.16. Что говорит о высокой эффективности наногенератора на основе GaAs нанопроводов, поскольку для наногенераторов на базе ZnO нанопроводов при боковом изгибе нанопровода величина импульсов тока составляет десятки пА, а импульсов напряжения десятки мВ.

#### 4.4 Моделирование пьезоэффекта в ННК

С помощью пакета COMSOL [19], было проведено 3D-моделирование электромеханическая распределения потенциала в ННК. В модели рассматривается цилиндрическая ННК с длиной 2 000 нм и верхним золотым контактом с толщиной 100 нм (фиг. 18а). На рисунке 4б показана структура NW, охватываемая PMMA. Для простоты нижний слой не учитывается, но он учитывается условием фиксации. Модель твердого механика рассматривает контактные и ПММА-слои как линейную упругую модель и NW как пьезоэлектрический материал так же, как и для электростатической модели. Используются модели по умолчанию для материалов из золота и ПММА из библиотеки COMSOL.

Теоретические значения PSC в WZ NW следует сравнить с экспериментальными. PSC не могут быть вычислены прямо по методу Берри [20], но они могут быть получены косвенно через термодинамическое соотношение между векторами  $d$  и  $e$  [21]:

$$d=e/C,$$

где  $d$  - матрица PSCs,  $e$  - матрица пьезоэлектрической постоянной,  $C$  - матрица упругих постоянных.

$$e = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & e_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e_{14} \end{bmatrix} \quad (2a)$$

$$C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (2b)$$

Для вюрцитной структуры

$$e = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (3a)$$

$$C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \quad (3b)$$

Здесь,  $C_{66} = (C_{11} - C_{12}) / 2$ . Величина таблицы для пьезоэлектрической постоянной  $ZB$  дается выражением  $d_{14} = 2,7 \text{ pC} / \text{N}$ , константы жесткости [22-24] изменяются (в ГПа) как:

$$C_{11} = 124,2, C_{12} = 51,4, C_{44} = 61,3$$

В результате пьезоэлектрическая постоянная  $ZB$  равна  $e_{14} = 0,165 - 0,05 \text{ C} / \text{m}^2$ . Согласно Ref. [8]:

$$e_{33} = 3,3 \text{ pC} / \text{m}$$

которая хорошо коррелирует с расчетами ДПФ, представленными в [25]. Жесткость жесткости  $WZ$  равна (в ГПа) [21]:

$$C_{11} = 147,6, C_{12} = 40,6, C_{13} = 33,4, C_{33} = 42,4.$$

В результате можно оценить коэффициенты пьезоэлектрической деформации ( $\text{pC} / \text{N}$ ):

Мы исследовали NW с диаметром 25 нм и шириной контакта золота 300 нм. Перед началом деформации и усилением напряжения мы должны нанести давление на верхнюю поверхность холодного контакта с начальным значением 1  $\text{N} / \text{m}^2$ . Модель сцеплена с физически контролируемой сеткой и  $f_1$  размер элемента пер. PFE рассчитывается как значение напряжения на интерфейсе контакта / NW.

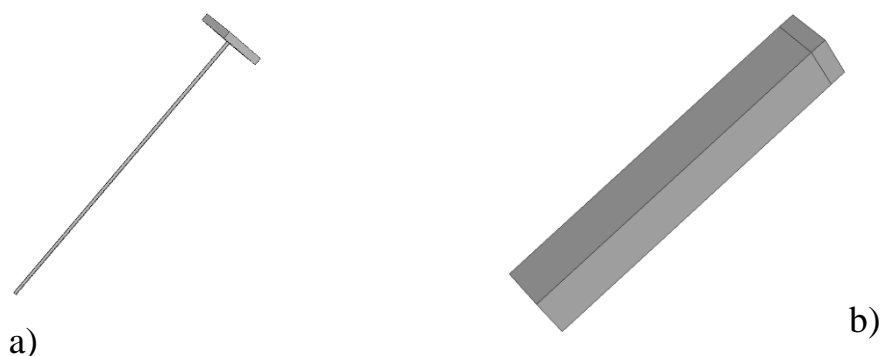


Рисунок 18 – ННК модель а) без ПММА, б) с полимерным окружением

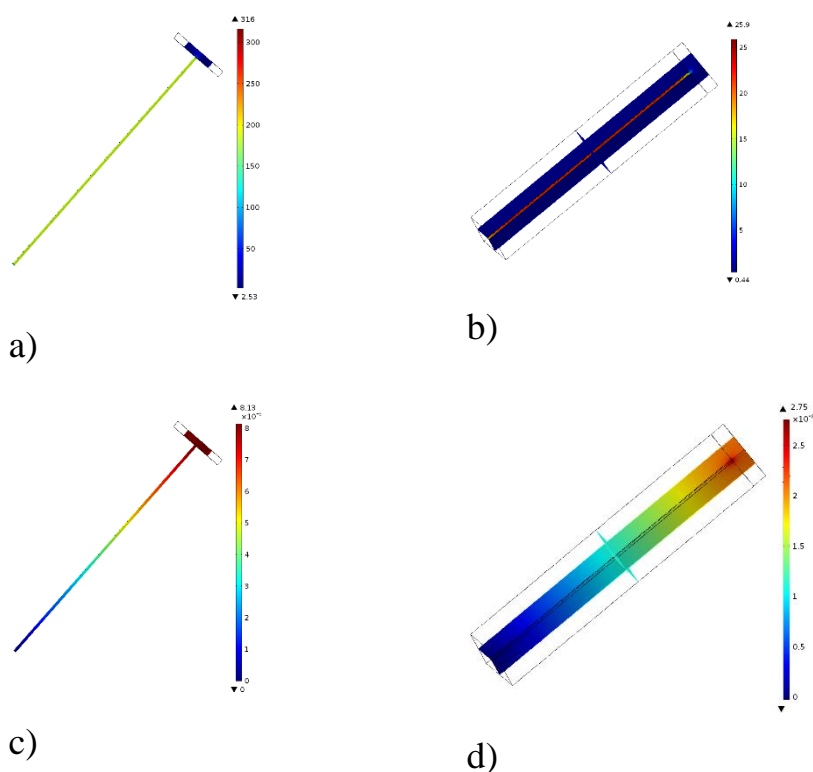


Рисунок 19 – Распределение потенциалов в структурах без и с ПММА покрытием а) и б)

На рисунках 19а и б и с и d показано распределение PFE и распределение пьезопотенциала для структуры ННК без покрытия (с) покрытиями РММА, соответственно. Как и ожидалось, усиление мощности для незакрытого NW достаточно велико по сравнению с системой с ПММА. На рис. ба показано увеличение потенциала, вызванное увеличением зависимости периода от NW. Потенциал проявляет зависимость T2 для структуры без ПММА, что

согласуется с предыдущими расчетами PFE [16]. В эксперименте NW покрываются ПММА. В этом случае PFE частично компенсируется окружающим материалом, который позволяет насыщать потенциал в период, в два раза превышающий диаметр NW, и далее уменьшаться, как показано на фиг.6b

Мы исследовали NW с диаметром 25 нм и шириной контакта золота 300 нм. Перед началом деформации и усилением напряжения мы должны нанести давление на верхнюю поверхность холодного контакта с начальным значением 1 Н м<sup>2</sup>. Модель сцеплена с физически контролируемой сеткой и фиксированным размером элемента. PFE рассчитывается как значение напряжения на интерфейсе контакта / ННК.

На рисунках 19a и b и c и d показано распределение PFE и распределение пьезопотенциала для структуры ННК без покрытия (c) покрытиями РММА, соответственно. Как и ожидалось, усиление мощности для незакрытого NW достаточно велико по сравнению с системой с ПММА. На рис. 19a показано увеличение потенциала, вызванное увеличением зависимости периода от NW. Потенциал проявляет зависимость T<sup>2</sup> для структуры без ПММА, что согласуется с предыдущими расчетами PFE [16]. В эксперименте NW покрываются ПММА. В этом случае PFE частично компенсируется окружающим материалом, который позволяет насыщать потенциал в период, в два раза превышающий диаметр NW, и далее уменьшаться, как показано на фиг.6b

С увеличением периода между нанопроводами пьезоэлектрический потенциал изначально увеличивается (рис.6) при распределении потенциала при T = 50 нм) с помощью PFE. Затем PFE компенсируется окружающим материалом РММА, что приводит к насыщению пьезоэлектрического потенциала и дополнительно уменьшению (рис. 6b вставка для распределения потенциала при T = 200 нм).

Наконец, пьезоэлектрический потенциал уменьшается из-за увеличения горизонтальной составляющей PFE (рис. 6b вставка для распределения потенциала при  $T = 800$  нм). Принимая во внимание, что количество NW на единичном квадрате обратно пропорционально  $T^2$ , потенциал vs.density может быть легко достигнут (рис.6с). Для структуры NW без ПММА (пунктирная линия) мы имеем достаточно высокий и постоянный потенциал при разных плотностях NW по сравнению с покрытием. Мы доказываем, что покрытие ПММА должно быть удалено после контактного осаждения для улучшения пьезоэффективности структуры СЗ.

В экспериментах длина NW после плазменного травления несколько больше, чем толщина слоя ПММА. Это позволяет размещать верхнюю часть NW внутри золотого контакта с глубиной 50-100 нм (рис. 2b). В этом случае из-за уменьшения PFE и эффективной длины NW (рис.7а) пьезопотенциал структуры уменьшается (рис.7b). На рис. 7в показано согласие между теоретическими и экспериментальными данными, извлеченными из рис.3b, если NW помещается внутри золотого контакта на глубине 50 нм. На рис. 7, с приведена аналогичная зависимость потенциала для структуры NW с покрытием ПММА (сплошная линия) и экспериментальных данных для плотностей ниже  $10^9$  см. <sup>2</sup>. Уменьшение потенциала в экспериментах можно объяснить трудностями покрытия ПММА плотной матрицей NW

Основные результаты, полученные в ходе проведенных исследований, опубликованы в 4 работах, входящих в списки цитирования системы Web of Science.

Таким образом, в результате выполнения исследований все поставленные задачи выполнены полностью.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S. C. Masmanidis, R. B. Karabalin, I. De Vlaminck, G. Borghs, M. R. Freeman, and M. L. Roukes, *Science* 317, 780 (2007).
2. J. G. Gualtieri, J. A. Kosinski, and A. Ballato, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* 41, 53 (1994).
3. H. Tong, B. L. Wang, and Z. C. OuYang, *Thin Sol. Films* 516, 2708 (2008).
4. S. N. Cha, J.S. Seo, S. M. Kim, H. J. Kim, Y. J. Park, S.W. Kim, and J. M. Kim, *Adv. Mater.* 22, 4726 (2010).
5. Y. M. Niquet, *Phys. Rev. B* 74, 155304 (2006).
6. Landolt-Börnstein, Ed. by O. Madelung, U. Rössler, and M. Schulz, chapter: DOI 10.1007/10832182\_206.
7. G. Arlt and P. Quadflieg, *Phys. Status Solidi B* 25, 323 (1968).
8. K. Huebner, *Phys.stat. sol (b)* 57, 627(1973).
9. K. Hiruma, M. Yazawa, K. Haraguchi, K. Ogawa, T. Katsuyama, M. Koguchi, and H. Kakibayashi, *J. Appl. Phys.* 74, 3162 (1993).
10. B. J. Ohlsson, M. T. Bjork, M. H. Magnusson, K. Deppert, L. Samuelson, and L. R. Wallenberg, *Appl. Phys. Lett.* 79, 3335 (2001).
11. I. P. Soshnikov, G. E. Cirlin, A. A. Tonkikh, Yu. B. Samsonenko, V. G. Dubrovskii, V. M. Ustinov, O. M. Gorbenko, D. Litvinov, and D. Gerthsen, *Phys. Solid State* 47, 2213 (2005).
12. Landolt-Börnstein, Ed. by O. Madelung, U. Rössler, and M. Schulz, chapter: DOI 10.1007/10681719\_1.
13. V. G. Dubrovskii, G. E. Cirlin, I. P. Soshnikov, A. A. Tonkikh, Yu. B. Samsonenko, V. M. Ustinov, and N. V. Sibirev, *Phys. Rev. B* 71, 205325 (2005).
14. P. K. C. Pillai, P. Khurana, and A. Tripathi, *J. Mater. Sci. Lett.* 5, 629 (1986).
15. I. P. Soshnikov, D. E. Afanas'ev, V. A. Petrov, G. E. Cirlin, A. D. Bouravlev, Yu. B. Samsonenko, A. Khrebtov, E. M. Tanklevskaya, and I. A. Seleznev, *Semiconductors*, 45, 1082 (2011).



16. V.V. Lysak, I.P. Soshnikov, E. Lahderanta, G. E. Cirlin, *Phys. Stat. Sol. RRL*, 10, 172 (2016)
17. I. P. Soshnikov, G. É. Cirlin, A. A. Tonkikh, V. N. Nevedomski, Yu. B. Samsonenko, V. M. Ustinov, *Semiconductors and dielectrics*, 49, 1440 (2007)
18. L.D. Landau, E.M. Lifshitz, L.P. Pitaevskii (1984). *Electrodynamics of Continuous Media*. Vol. 8 (2nd ed.) Butterworth-Heinemann.
19. COMSOL Multihysics, 2014. *COMSOL Multiphysics User's Guide*. Version: Comsol 5.0
20. M. Catti, Y. Noel, R. Dovesi, *J. of Phys. and Chem. of Solids*, 64, 2183 (2003).
21. J.F. Nye, *Physical properties of crystals. Their representation by tensors and matrices* Oxford 1964.
22. S. Q.Wang , H. Q.Ye , *Phys.stat. sol (b)*, 240, 45 (2003).
23. R. I. Cottam and G. A. Saunders, *J. Phys. C Solid State Phys.*, 6, 2105 (1973).
24. V. V. Lysak, K. S. Chang, Y. T. Lee, *J. Optoe. And Adv. Mat.*, 8, 355, (2006).
25. H. Y. Al-Zahrani, J. Pal, M. A. Migliorato, G. Tse, D. Yu, *Nano Energy*, 14, 382 (2015).
26. J. C. Harmand, G. Patriarche, N. Péré-Laperne, M.-N. Mérat-Combes, L. Travers, F. Glas, *Appl. Phys. Lett.* 87, (2005), p. 203101.
27. I. P. Soshnikov, O. M. Gorbenko, A. O. Golubok, and N. N. Ledentsov, (*Fiz. Tekh. Poluprovodn*, St. Petersburg, 2001), Vol. 35, p. 361.
28. M. P. Shaskolskaya, *Crystallography (Vusshaya Shkola, Moscow, 1976)*.
29. J. I. Goldstein, H. Yakowitz, *Practical Scanning Electron Microscopy* (Plenum Press, New York, 1975).
30. D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission electron microscopy: A textbook for materials science* (Plenum Press, New York, 1996).
31. P. Fraundorf, W. Qin, Peter Moeck, Eric Mandell, *J.Appl.Phys.* 98, (2005), p. 114308.

## 5 Разработка фундаментальных основ масс-спектрометрического определения первичной структуры нанообъектов пептидной природы в концентрированных водных солевых растворах (3.1.13.)

5.1 Теоретическое исследование координации ионов калия и натрия относительно аминокислот в солевом растворе. Влияние природы металла на структуру образующегося комплекса

Глицин – простейшая среди содержащихся в белках аминокислота – представляет особый интерес как модельное соединение для теоретических и экспериментальных исследований структуры и реакционной способности аминокислот и пептидов. В тоже время в большинстве работ моделируется поведение аминокислот не в растворах, а в газовой фазе. Так, в результате экспериментальных исследований молекул глицина в газовой фазе установлено, что молекулы глицина находятся преимущественно в нейтральной форме. Расчеты показывают отсутствие барьера для переноса протона и, таким образом, прогнозируют нестабильность цвиттерионной ( $\text{H}_3\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-COO}^-$ ) формы глицина в газовой фазе при отсутствии других стабилизирующих факторов. В тоже время эта форма глицина может быть стабилизирована противоионами и/или молекулами воды.

Для изучения характера взаимодействия катионов металлов и молекул глицина в газовой фазе проведен ряд теоретических исследований. Также были проведены исследования влияния молекул воды на стабильность цвиттерионных структур глицина, валина, и триптофана. В результате проведенных исследований установлено, что структура образующихся сольватированных комплексов молекулы аминокислоты с ионами металлов изменяется с учетом размеров  $\text{M}^{n+}$ . Небольшие ионы ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{H}^+$ ) координируются по атомам азота и кислорода карбонильной группы, в то время как ионы больших металлов ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) образуют кислород-кислород координированные комплексы с цвиттерионами.

Цвиттерионы аминокислот также могут стабилизироваться путем взаимодействия с молекулами растворителя, например, с молекулами воды. Проведенные расчеты показали, что цвиттерионная форма глицина с двумя молекулы воды имеет локальный минимум на поверхности потенциальной энергии. Кластер, образованный цвиттерионной формой глицина с тремя молекулами воды, имеет такую же энергию, как и нейтральная форма.

В ходе настоящего проекта было проведено исследование координации различных форм глицина (незаряженной, анионной и цвиттерионной) с ионами калия и натрия методами *ab initio* (M06-2X/cc-pvtz) и молекулярной динамики.

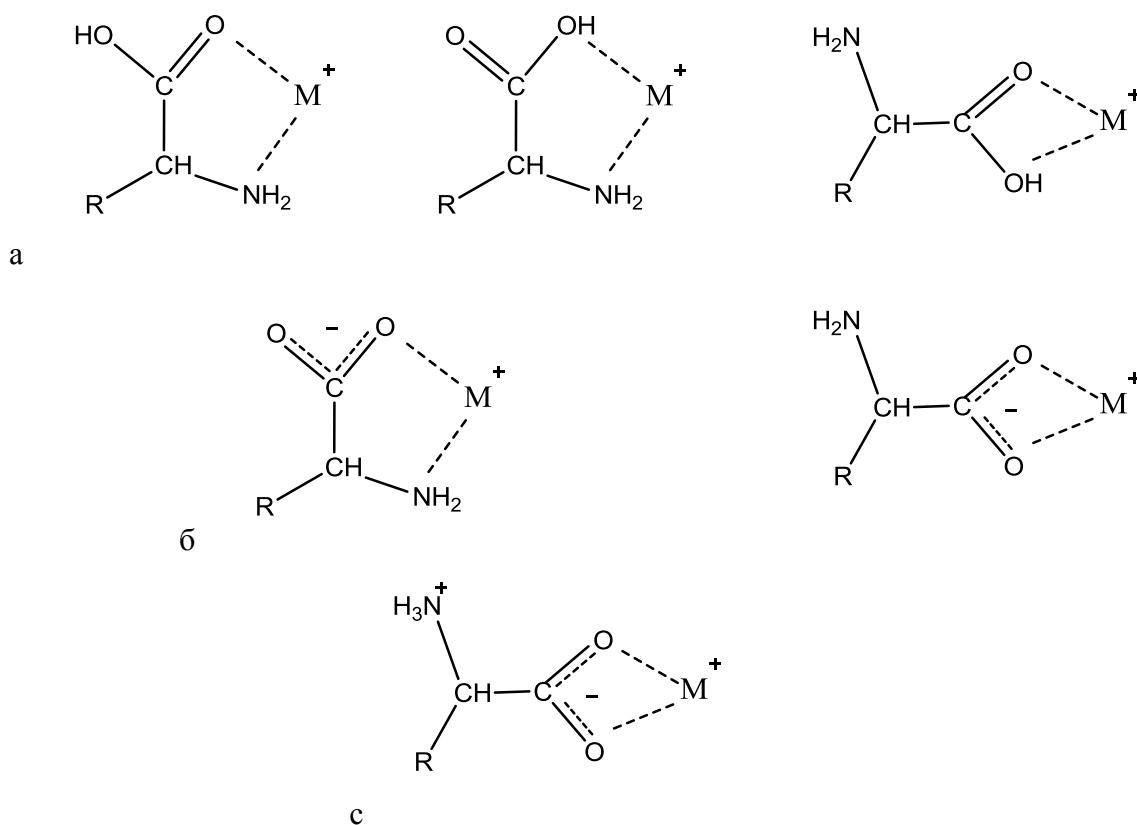


Рисунок 1 – Структура комплексов ионов металлов с незаряженной (а), анионной (б) и цвиттерионной (с) формами глицина

Таблица 1 – Энергия координации ионов натрия с различными формами глицина, рассчитанная методом M06-2X/cc-pvtz

Форма глицина, тип координации (Na)	Полная энергия системы, Хартри	Энергия комплекса / комплексообразования, кКал/моль	Разница энергий OO и NO, кКал/моль
Gly aa	-284,26		
Gly NO Na	-446,48	-6,86	
Gly OO Na	-446,48	-9,21	<b>-2,35</b>
Gly anion	-283,79		
Gly anion NO Na	-446,03	-22,74	
Gly anion OO Na	-446,04	-24,94	<b>-2,20</b>
Gly ZV	-284,25		
Gly ZV OO Na	-446,49	-17,24	

Таблица 2 – Энергия координации ионов калия с различными формами глицина, рассчитанная методом M06-2X/cc-pvtz

Форма глицина, тип координации (K)	Полная энергия системы, Хартри	Энергия комплекса / комплексообразования, кКал/моль	Разница энергий OO и NO, кКал/моль
Gly aa	-284,26		
Gly NO K	-884,10	-5,84	
Gly OO K	-884,10	-9,70	<b>-3,86</b>
Gly anion	-283,79		
Gly anion NO K	-883,65	-19,40	
Gly anion OO K	-883,66	-22,58	<b>-3,18</b>
Gly ZV	-284,25		
Gly ZV OO K	-884,11	-15,867	

Полученные расчетные данные показывают небольшое предпочтение в образовании OO-координированных комплексов глицина как с ионами калия, так и с ионами натрия (табл. 1, 2), при этом наиболее устойчивыми являются комплексы с анионной формой глицина. При этом разница в энергиях OO- и NO-координации как для анионной, так и для незаряженной форм глицина на 1-1.5 ккал/моль больше для комплексов с ионами калия. Т.о. заселенность

комплексов с NO-координацией выше в случае с натрием. Полученные данные согласуются с экспериментальными данными об ускорении формирования пептидов в солевых растворах как калия, так и натрия.

Таблица 3 – Структура комплексов ионов калия с анионной формой глицина и геометрии, оптимизированные методом M06-2X/cc-pvtz

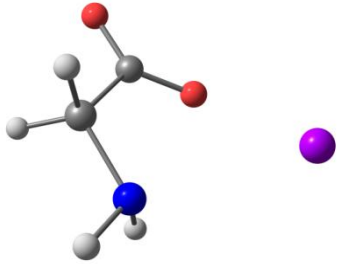
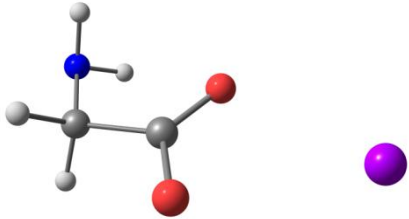
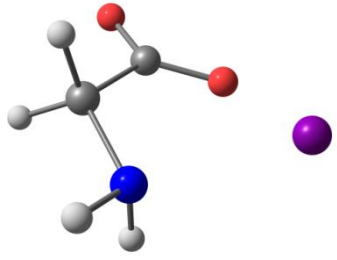
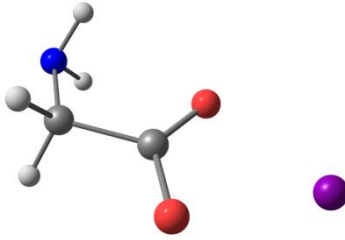
Gly anion NO K				Gly anion OO K			
							
7	-0.216911000	1.660102000	-2.389822000	7	0.154168000	1.832637000	-2.446679000
6	0.482124000	1.906615000	-1.123472000	6	0.577502000	1.734747000	-1.051689000
6	-0.449586000	1.806589000	0.107170000	6	-0.546330000	1.805832000	0.001591000
1	1.327672000	1.226781000	-0.947077000	1	1.132950000	0.803390000	-0.900279000
8	0.110544000	1.940565000	1.212392000	8	-0.206796000	1.593886000	1.195765000
8	-1.676114000	1.602673000	-0.113492000	8	-1.702466000	2.092559000	-0.404238000
1	0.457943000	1.664925000	-3.152433000	1	-0.405870000	1.005161000	-2.650139000
1	-0.594207000	0.713876000	-2.358456000	1	-0.531117000	2.587864000	-2.480098000
1	0.897210000	2.920670000	-1.144608000	1	1.280622000	2.547645000	-0.829285000
19	-2.708579000	2.884249000	-2.074667000	19	-2.673640000	2.051325000	2.061717000

Таблица 4 – Структура комплексов ионов натрия с анионной формой глицина и геометрии, оптимизированные методом M06-2X/cc-pvtz

Gly anion NO Na				Gly anion OO Na			
							

7	-0.275200000	1.665535000	-2.386200000	7	0.124319000	1.789270000	-2.422249000
6	0.441138000	1.881269000	-1.122889000	6	0.543490000	1.716166000	-1.027054000
6	-0.478792000	1.844204000	0.119907000	6	-0.570637000	1.823680000	0.026661000
1	1.256868000	1.166721000	-0.954904000	1	1.069375000	0.769972000	-0.854663000
8	0.108537000	1.823877000	1.215641000	8	-0.212126000	1.786779000	1.235899000
8	-1.729800000	1.864616000	-0.075307000	8	-1.759089000	1.935964000	-0.373775000
1	0.356882000	1.828204000	-3.167194000	1	-0.595250000	1.079654000	-2.556473000
1	-0.541404000	0.683741000	-2.448229000	1	-0.383064000	2.665655000	-2.539165000
1	0.896805000	2.877402000	-1.155633000	1	1.272494000	2.508529000	-0.823506000
11	-2.404939000	2.691474000	-2.009658000	11	-2.410487000	1.979376000	1.830994000

Моделирование методом молекулярной-динамики проводилось в пакете программного пакета GROMACS (версия 4.6.7). Моделируемая система содержит одну молекулу глицина в цвиттерионной форме (как наиболее вероятную форму глицина в растворе при pH 7), 33 катиона, 33 хлорид аниона и около 800 молекул воды в кубической периодической системе с ребром 3 нм, что соответствует раствору соли концентрации 2 М. Радиальные функции распределения были рассчитаны с помощью утилиты g\_rdf (bin width 0.004 нм), пространственное распределение вычислялось с помощью утилиты g\_spatial GROMACS. Полученные данные представлены на рисунках 2, 3.

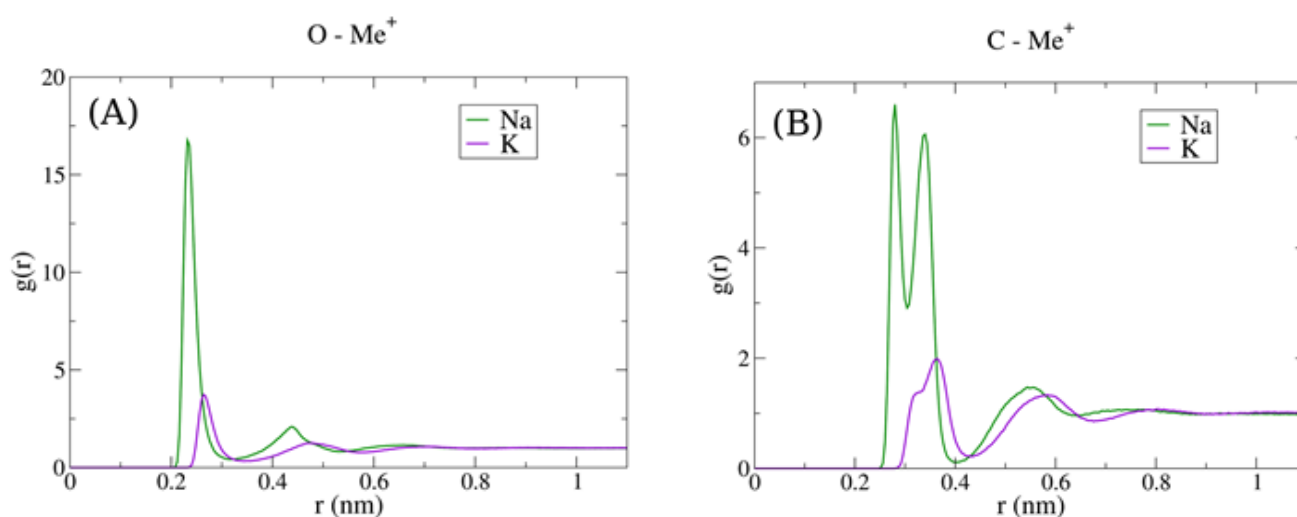


Рисунок 2 – Радиальная функции распределения, O-Me<sup>+</sup> (A), C-Me<sup>+</sup> (B).

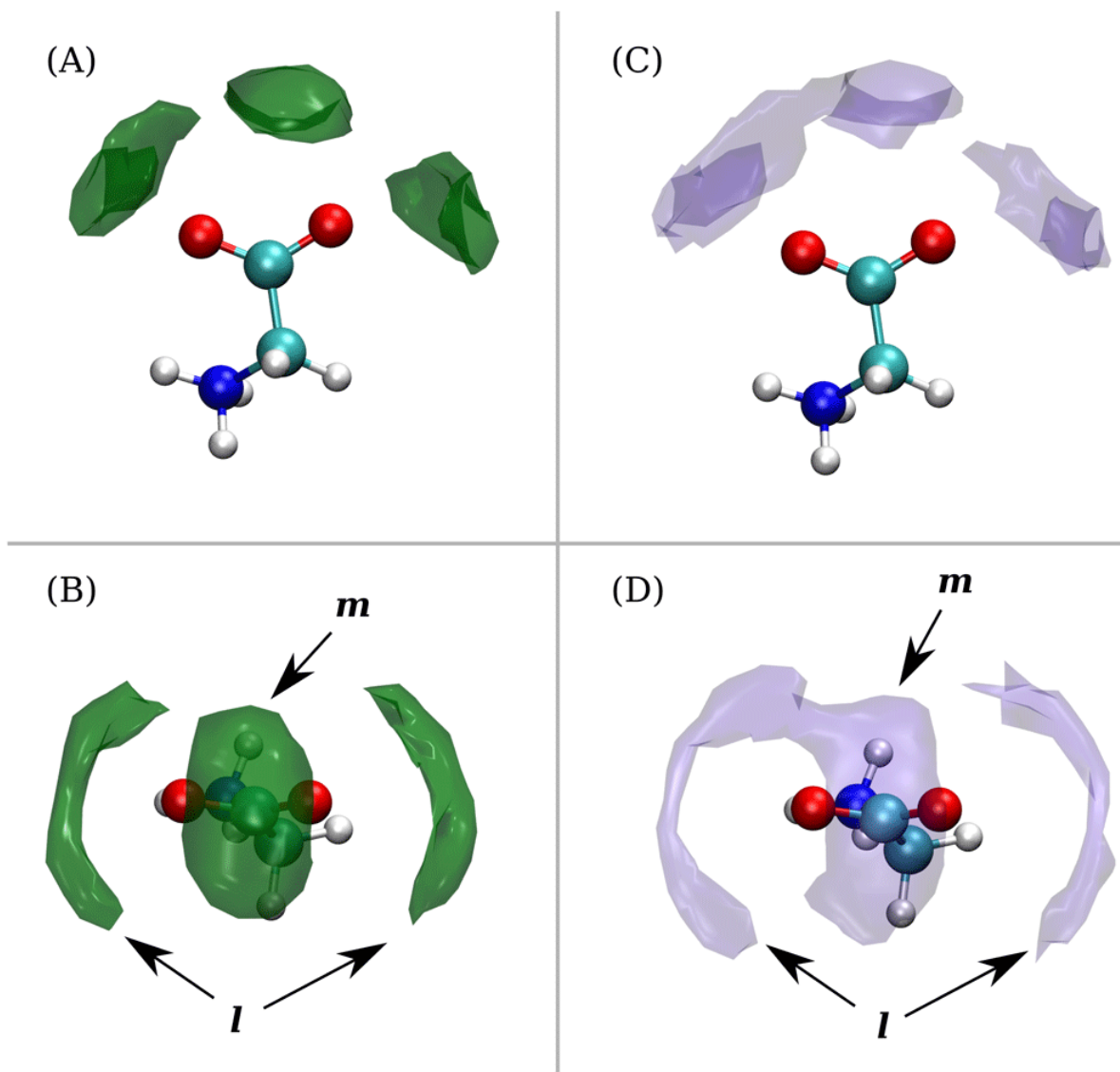


Рисунок 3 – Пространственное распределение. Показаны поверхности однородной плотности для Na<sup>+</sup> (A и B) и K<sup>+</sup> (C и D).

5.2 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 М.

Хроматомасс-спектрометрические данные были получены на жидкостном хроматографе Agilent 1200, элюент – 0.1% муравьиная кислота в воде, колонка – Zorbax SB-C18 (2.1 мм x 150 мм; 3.5 мкм), скорость потока – 0.2 мл/мин. Регистрация масс-спектров осуществлялась с помощью масс-спектрометра высокого разрешения Bruker maXis HRSM-ESI-qTOF в диапазоне масс от 50 до 1000 m/z.

Обработка полученных LC-MS данных проводилась с помощью ПО Compass DataAnalysis software (Bruker Daltonik GmbH, Germany).

Детектирование продуктов осуществлялось по полному ионному току TIC MS с последующей обработкой полученных данных.

Представленные ниже хроматограммы смесей олигомеров глицинов были получены на C18 колонке. Другие протестированные колонки: ECLIPSE XBD-C8; SHIM-PACK 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 амино-модифицированную колонку в кислом (0.1% муравьиная кислота в воде) и нейтральном (35 mM 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 удается разрешить пики.



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. 4.

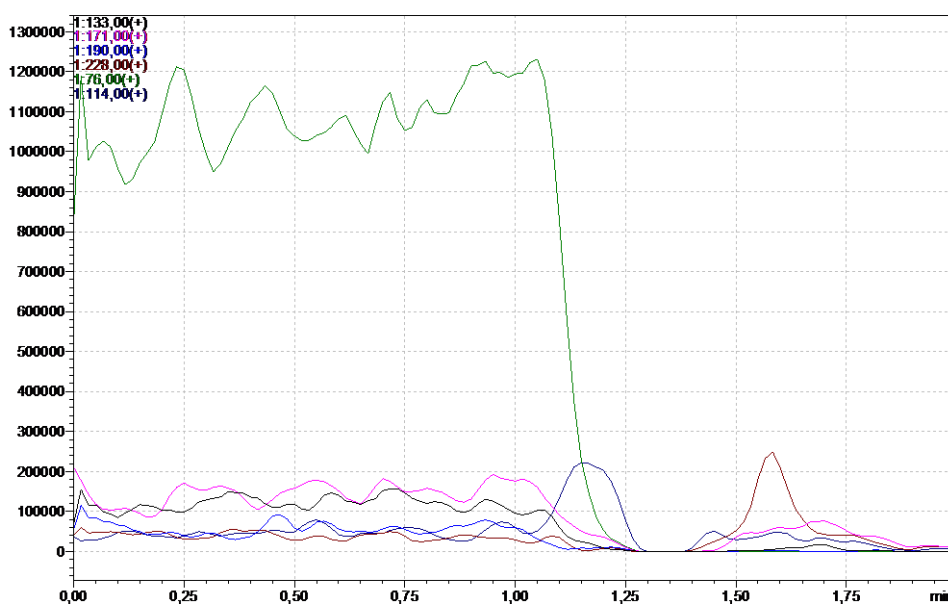


Рисунок 4 – Уменьшение выхода ионизации в случае растворов с высокой концентрацией солей.

Несмотря на подавление ионизации, удается зафиксировать наличие олигомеров в исследуемых образцах (рис. 5).

Данные по относительному содержанию образовавшихся олигомеров, полученные интегрированием соответствующих пиков для каждой реакционной смеси, представлены на рис. 6, 7 и в таблицах 5, 6.

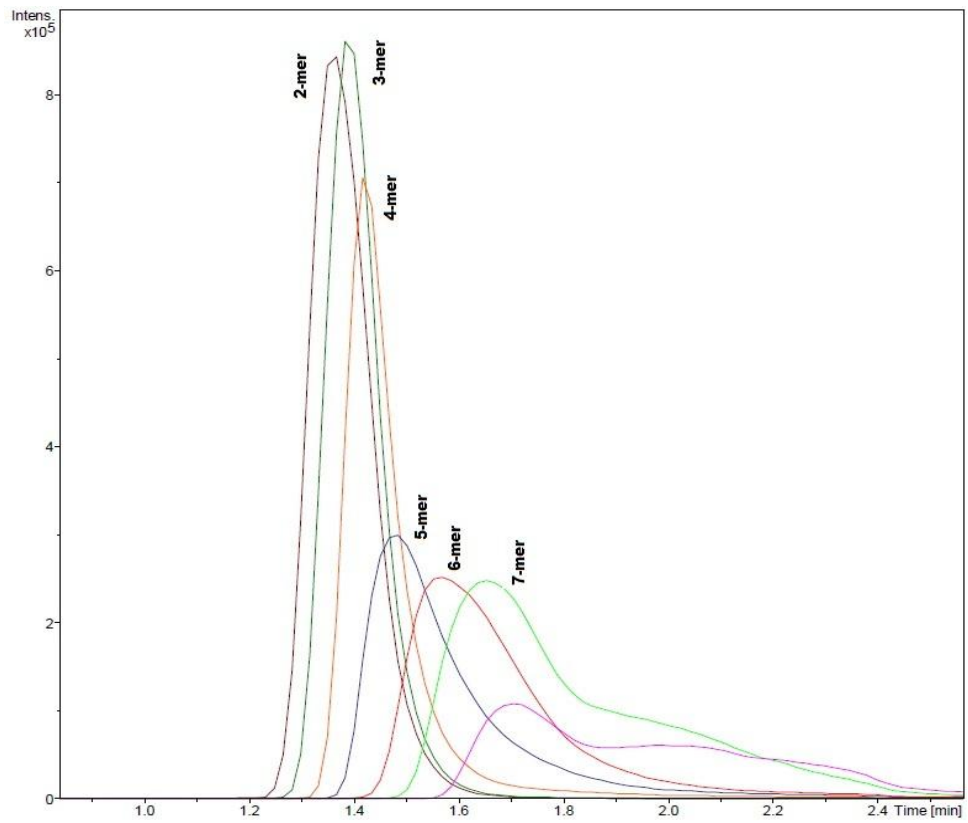


Рисунок 5 – Хроматограмма полного ионного тока олигомеров глицина, полученных в присутствии 3.5 М КСІ

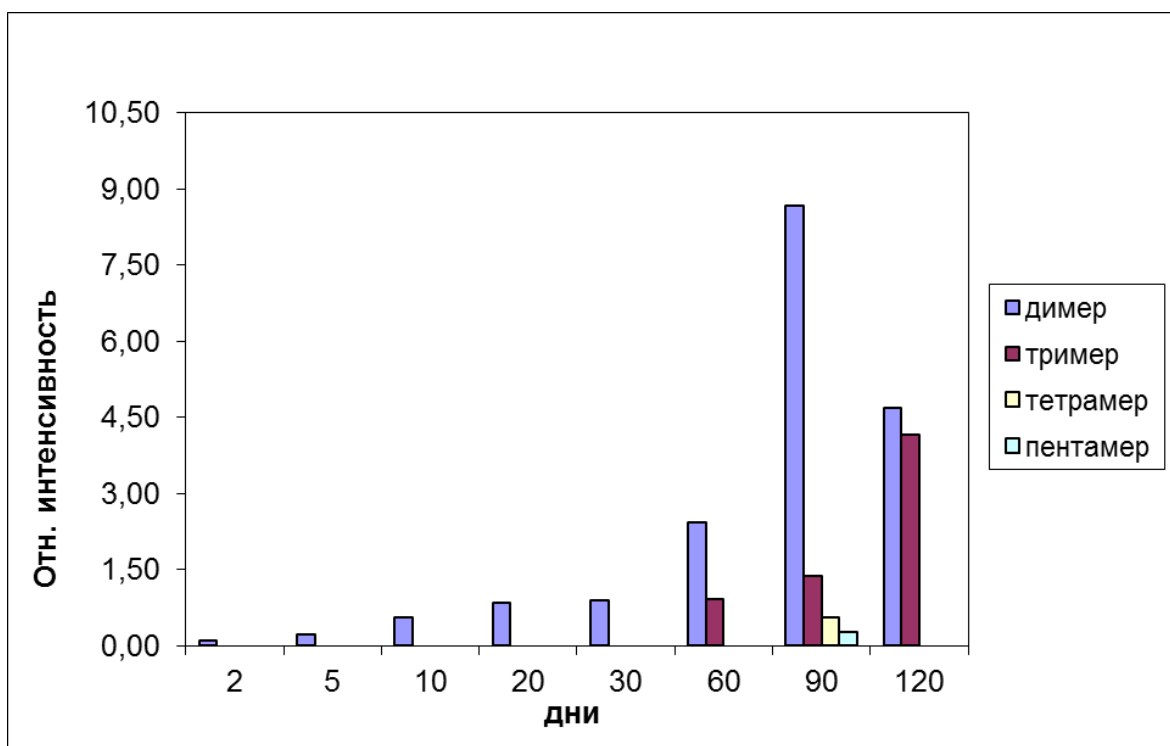


Рисунок 6 – Относительное содержание олигомеров, полученных в результате олигомеризации глицина в присутствии 3.5 М NaCl.

Таблица 5 – Относительное содержание олигомеров, полученных в результате олигомеризации глицина в присутствии 3.5 М NaCl

Число аминокислотных остатков	Дни							
	2	5	10	20	30	60	90	120
2	0,11	0,23	0,55	0,85	0,9	2,42	8,66	4,68
3	—	—	—	—	—	0,93	1,38	4,17
4	—	—	—	—	—	—	0,55	—
5	—	—	—	—	—	—	0,26	—

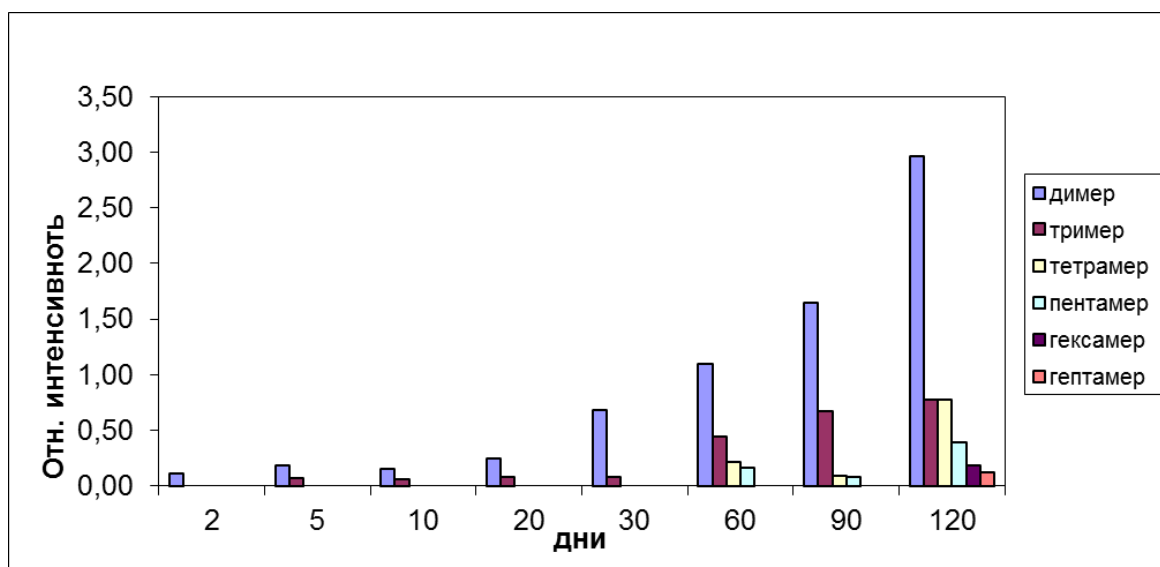


Рисунок 7 – Относительное содержание олигомеров, полученных в результате олигомеризации глицина в присутствии 3.5 М КСl.

Таблица 6 – Относительное содержание олигомеров, полученных в результате олигомеризации глицина в присутствии 3.5 М КСl

Число аминокислотных остатков	Дни							
	2	5	10	20	30	60	90	120
2	0,11	0,18	0,15	0,24	0,68	1,09	1,65	2,97
3	—	0,06	0,05	0,07	0,08	0,45	0,67	0,77
4	—	—	—	—	—	0,22	0,09	0,77
5	—	—	—	—	—	0,16	0,08	0,39
6	—	—	—	—	—	—	—	0,19
7	—	—	—	—	—	—	—	0,12

## 6 Создание новых молекулярных конструкций на основе проникающих пептидов для высокоэффективной внутриклеточной доставки миРНК (3.2.1)

### 6.1 Разработка метода оценки подавления экспрессии гена bcr-abl методом ПЦР в реальном времени

#### Культура 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% CO<sub>2</sub> при 37<sup>0</sup>С.

#### Получение дуплексов миРНК

Отжиг синтезированных последовательностей миРНК производилась путем смешивания в эквимольных количествах прямой и обратной цепей (30 мкл в концентрации 50мкМ каждая) в общем объеме смеси 75 мкл, нагрева до 95<sup>0</sup>С и постепенным охлаждением до 37<sup>0</sup>С. Результаты отжига миРНК представлены на рис. 1

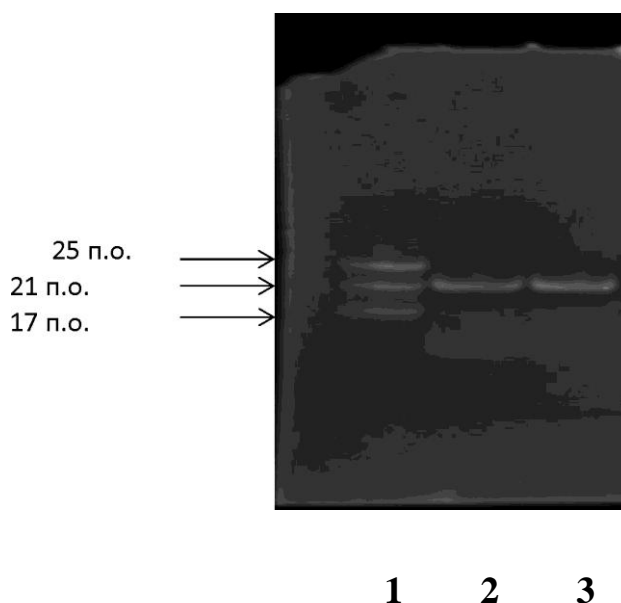


Рисунок 1 – РНК-маркер молекулярного веса (NEB, Великобритания)  
2, 3 – дуплексы целевой миРНК (21 п.о.) в выходе целевой миРНК  
более 50%

## Выделение тотальной РНК

Выделение РНК было проведено с использованием реагентов коммерческого набора GeneJET RNA Purification Kit (Fermentas, Литва) согласно прилагаемой инструкции. Полученная в результате РНК была аликвотирована и заморожена при  $-70^{\circ}\text{C}$ . Чистота выделенных образцов РНК была проверена спектрофотометрически на приборе NanoDrop 2000c (Thermo Fisher Scientific Inc., США). Если отношение их оптических плотностей при 260 нм и 280 нм было более или равнялось 2.0, а отношения оптических плотностей образцов РНК при 260 нм и 230 нм превышали значение 1.7, то образцы РНК считались очищенными от примесей.

## Протокол проведения реакции обратной транскрипции

Обратная транскрипция проводилась с использованием реагентов коммерческого набора Thermo Scientific Maxima First Strand cDNA Synthesis Kit for RT-qPCR with dsDNase (Fermentas, Литва). Синтез кДНК проводился на матрице свежесыведенной РНК.

Полученные образцы кДНК были разведены в 4 раза, аликвотированы и заморожены при  $-70^{\circ}\text{C}$ .

Протокол проведения полимеразной цепной реакции в режиме реального времени

## Подбор праймеров и проб TaqMan для генов BCR-ABL и GAPD

Праймеры и зонд для гена *BCR-ABL* (транскрипт, кодирующий белок p210) были синтезированы с использованием описанных ранее последовательностей (J Gabert et al., 2003. *Leukemia*.17: 2318-2357). В качестве референсного гена был использован ген *GAPD* (Glyceraldehyde 3-phosphate dehydrogenase). С целью подбора праймеров и зонда TaqMan для оценки уровня мРНК гена *GAPD* была найдена в базе данных PubMed (pubmed.com) последовательность мРНК данного гена человека. Для исключения примеси в образцах кДНК геномной ДНК дизайн праймеров и пробы был произведен таким образом, чтобы прямой и обратный праймеры

были комплиментарны последовательностям, расположенным в двух разных следующих друг за другом экзонах, а зонд отжигался на экзон-экзонном стыке. Результаты дизайна, а также выбранные праймеры и зонд для генов *BCR-ABL* и *GAPD* представлены в Таблице 1.

Таблица 1 – Последовательность праймеров и зондов для генов *BCR-ABL* и *GAPD*

Последовательность праймеров	<i>BCR-ABL</i>	For 5'-TCCGCTGACCATCAATAAGGA-3' Rev 5'-CACTCAGACCCTGAGGCTCAA-3'
	<i>GAPD</i>	For 5'-CCATCAATGACCCCTTCA-3' Rev 5'-CATGGAATTTGCCATGGG-3'
Последовательность пробы, меченной флуоресцентной меткой	<i>BCR-ABL</i>	Probe 5'-FAM- CCCTTCAGCGGCCAGTAGCATCTGA- BHQ1-3'
	<i>GAPD</i>	Probe 5'-HEX- ACCTCAACTACATGGTTTACAT GTTCC- BHQ1-3'

Протокол проведения полимеразной цепной реакции в режиме реального времени с пробамии TaqMan

Определение уровня мРНК генов *BCR-ABL* и *GAPD*, а также отладка условий прохождения реакций проводилось методом количественной ПЦР в режиме реального времени с флуоресцентными зондами TaqMan на приборе Eso (Illumina, США).

Исследуемые клеточные образцы были представлены, как минимум, в трёх экземплярах, каждый из которых был амплифицирован в четырех повторах, чтобы минимизировать отклонения результатов и обозначить их воспроизводимость (рис. 2).

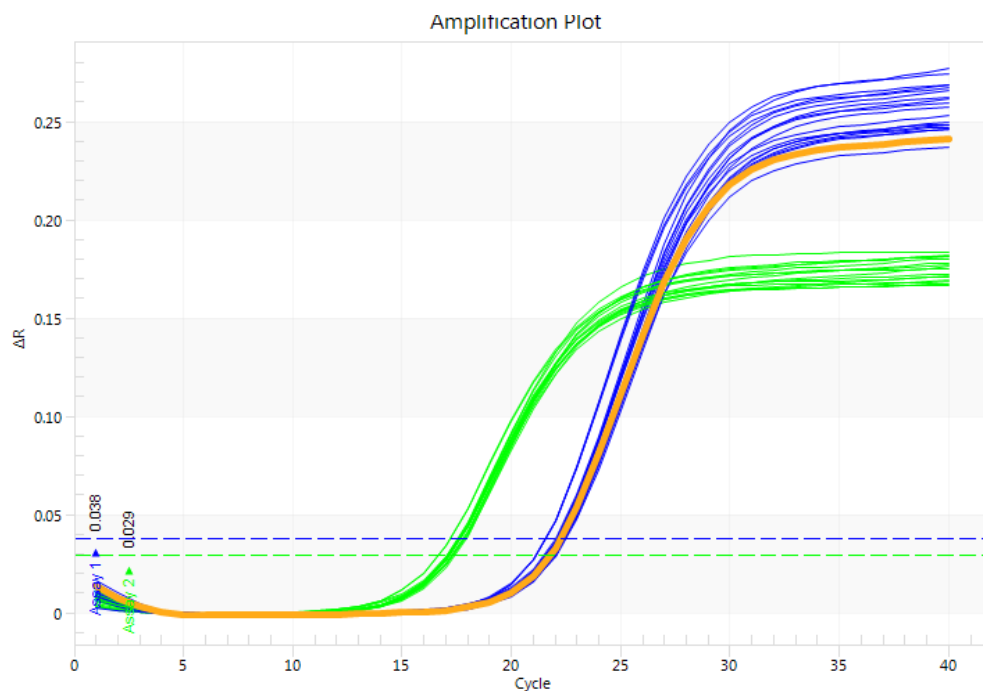


Рисунок 2 – Кинетические кривые, полученные с использованием зонда на кДНК гена *BCR-ABL* и референсного гена (*GAPD*)

Оценка уровня мРНК гена *BCR-ABL* во всех экспериментах на клеточной линии K562 проводилась через 24, 48 и 72 часов.

#### Анализ полученных данных

Анализ полученных данных проводили с использованием CQ-метода по формуле  $2^{-\Delta\Delta CQ}$  и постановкой в каждом эксперименте одной и той же референсной пробы, соответствующей контрольному варианту клеток с неизменённой экспрессией гена *BCR-ABL* при одинаковых условиях.



## 6.2 Тестирование миРНК для подавления экспрессии гена *bcr-abl* на модели хронического миелоидного лейкоза на линии клеток к562

В ходе проведения эксперимента с использованием клеточной линии K562 были использованы комплексы миРНК-пептид в разведениях (пептид:сиРНК) 5:1, 10:1, 20:1. Уровень мРНК гена *BCR-ABL* оценивался в клетках, обработанных комплексами миРНК-пептид и необработанных данным комплексом (группа «контроль»). Снижение уровня мРНК гена *BCR-ABL* по отношению к контрольной линии K562 наблюдалось через 48 и 72 часа в случае клеток, обработанных комплексами миРНК-пептид, как в случае соотношения 10:1, так и 20:1. Максимальное снижение уровня мРНК гена *BCR-ABL* наблюдалось через 72 часа и составляло в случае обработки клеток комплексом миРНК-пептид в соотношении 20:1 - 37% по отношению к контролю (рис. 3).

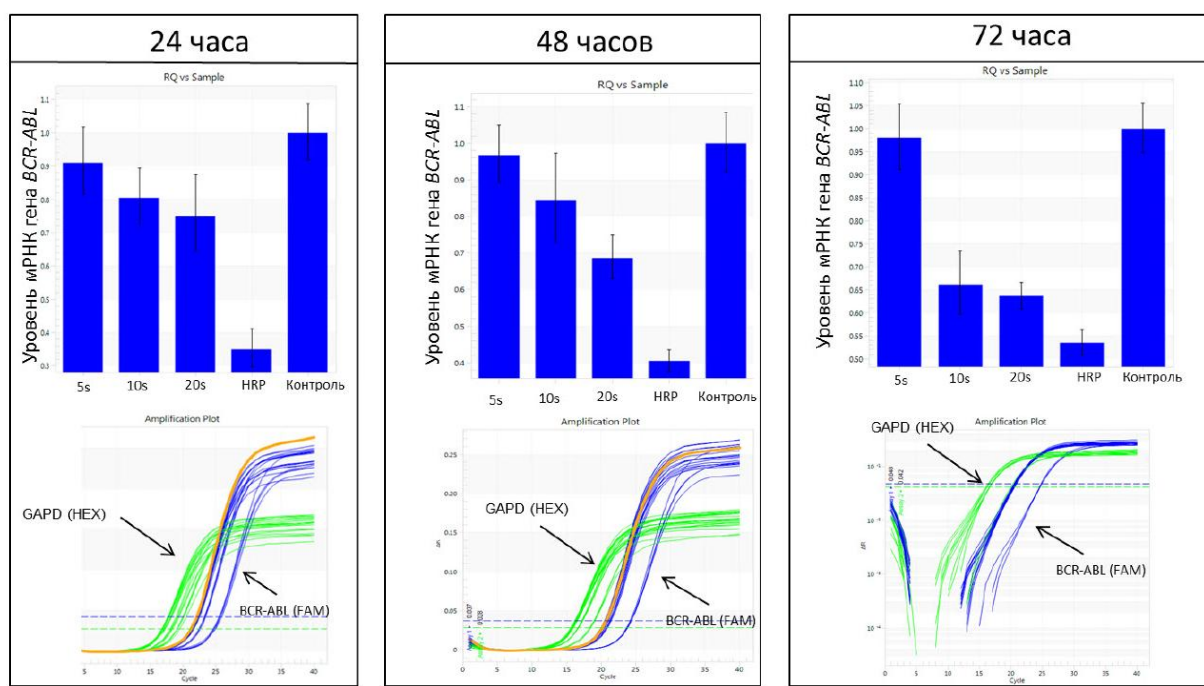


Рисунок 3 – Тестирование миРНК для подавления экспрессии гена *bcr-abl* на модели хронического миелоидного лейкоза на линии клеток к562

### 6.3 Оценка жизнеспособности клеток VAF3 экспрессирующих ген BCR-ABL и Vaf3 экспрессирующие ген BCR-ABL с мутацией T315I

#### Культура клеток

В качестве модельных клеточных линий в работе были использованы пре-B-клетки мыши VAF3 экспрессирующие ген BCR-ABL и Vaf3 экспрессирующие ген BCR-ABL с мутацией T315I. 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% CO<sub>2</sub> при 37<sup>0</sup>C.

#### Проточная цитометрия

Оценку жизнеспособности клеток проводили с помощью метода проточной цитометрии. Пробы для оценки жизнеспособности клеток, обработанных пептидами и миРНК готовили схожим образом, однако перед анализом на цитофлуориметре (BeckmanCoulterEpics XL) к 300 мкл клеток в фосфатно солевом буфере добавляли йодистый пропидий в избыточной концентрации (0,05 мг/мл), инкубировали 5 мин и анализировали.

#### Результаты

Проведена оценка жизнеспособности клеток линии Vaf3 с мутацией T315I и без нее после внесения комплексов миРНК-пептид в соотношении 20:1. Было установлено, что миРНК-пептид приводит к гибели 35% клеток с мутацией T315I, в то время как жизнеспособность клеток без мутации не изменяется. Это может косвенно свидетельствовать об эффективном подавлении гена BCR-ABL с мутацией T315I так как продукт этого гена препятствует апоптозу интерлейкин-зависимой линии клеток Vaf3. Результаты представлены на рисунке 4.

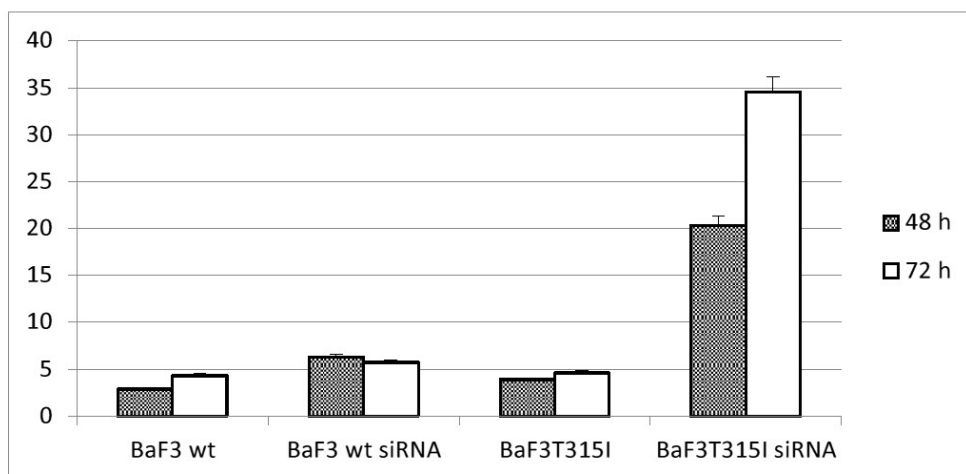


Рисунок 4 – Количество мертвых клеток после трансфекции миРНК специфичной к мРНК гена BCR-ABL в комплексе с пептидом

#### 6.4 Разработка модели для оценки действия комплексов миРНК и пептида *in vivo* на модели хронического миелоидного лейкоза

##### Материалы и методы

В ходе экспериментов разработана модель для оценки действия комплексов миРНК и пептида *in vivo* на модели хронического миелоидного лейкоза с использованием пре В клеток мыши BaF3 экспрессирующих ген BCR-ABL и BaF3 экспрессирующих ген BCR-ABL с мутацией T315I сингенных мышам линии СЗНА.

Опыты проведены на 40 мышах-самках СЗНА (ПЛЖ «Рапполово», Россия) массой тела 22-32 г ( $25,9 \pm 0,4$  г).

20 мышам перевили клетки культуры BaF3-BCR-ABL (WT) и 20 мышам - BaF3-BCR-ABL T315i (MUT) - 0 сутки опыта. Всем животным на правое ухо установили металлическую метку с индивидуальным номером от 1 до 40 (National Band and Tag Co., США). Животные содержались в клетках типа ТПШ, по 6-7 мышей в каждой и получали воду и полнорационный брикетированный корм (ООО «Лабораторкорм», Москва) *ad libitum*. Температура воздуха в помещениях для содержания животных составляла 20-22°C.

На 19 сутки и 26 сутки опыта у мышей с перевивкой WT и MUT соответственно опухоли развивались более чем у 50% животных.

Продолжительность жизни мышей с опухолью «дикого» типа была несколько выше во всех группах, что вероятно связано с меньшей степенью злокачественности опухоли, т.к. опухоли «мутантного» типа достигали большего объема.

## 7 Разработка новых лекарственных нанопрепаратов для восстановления функции фоторецепторных клеток дегенеративно-пораженной сетчатки глаза на основе фотохромных переключателей (3.2.6.)

### 7.1 Генерирование библиотеки функциональных производных молекулярных переключателей

Основные критерии, которыми должны обладать эффективные молекулярные переключатели можно сформулировать следующим образом:

1) Наиболее термодинамически устойчивая форма должна лучше блокировать потенциал-зависимые калиевые каналы, т.е. иметь большую аффинность к этим каналам.

2) Скорость установления термического равновесия между активной и неактивной формами должна быть оптимальной. Быстрое установление термического равновесия будет приводить к высоким темновым шумам. С другой стороны, слишком медленное – к невозполняемому расходованию одной из форм.

3) Обе формы молекулярных переключателей должны поглощать в нужном спектральном регионе.

4) Фоторавновесие должно устанавливаться относительно быстро, то есть фотопереключатель не должен быть флуоресцентным.

5) Концентрация термодинамически менее устойчивой формы при достижении фоторавновесия должна быть максимально высокой.

6) Потенциальные кандидаты не должны быть токсичны и их биохимия должна быть ортогональна естественным биохимическим процессам.

7) Потенциальные кандидаты должны быть разумное время устойчивы *in vivo* (время жизни не должно быть коротким).

Генерирование библиотеки функциональных производных молекулярных переключателей было проведено на основе тетраалкиламмоний-замещенных азнафталинов путем перебора ряда электронодонорных и

электроноакцепторных заместителей в ароматических фрагментах. Для выявления перспективных кандидатов проведены квантовохимические исследования термических и оптических свойств ряда производных (E)-2-((4-((нафт-1-ил)дiazенил)фенил)амино)-N,N,N-триэтил-2-оксоэтанаммоний хлорида, а также кинетики термической изомеризации. Ввиду сложности расчетов возбужденных состояний для подобных систем, были протестированы различные методы расчетов – от относительно простых и менее надежных с использованием функционалов плотности (B3LYP, CAM-B3LYP, M11) до методов теории возмущения второго порядка применённых к одноконфигурационным и мультikonфигурационным функциям SCF (MP2, NEVPT2).

Геометрия и частоты колебательного спектра и, соответственно, энергия Гиббса, цис-, транс- форм и переходного состояния были получены с использованием следующих методов: B3LYP/cc-pVDZ, MP2/cc-pVDZ, M11/cc-pVDZ. Для расчета электронных энергий методами NEVPT2/cc-pVDZ была использована геометрия, полученная помощью MP2/cc-pVDZ. Для расчета констант скорости реакции была использована теория переходного состояния в классической формулировке Эйринга. Для учета растворителей (вода, тетрахлометан и циклогексан) была использована PCM модель.

Таблица 1 – Константы скоростей реакций и энергии активации, рассчитанные методами MP2/cc-pVDZ, B3LYP/cc-pVDZ, M11/cc-pVDZ для серии производных азнафталинов

Compound	solvent	Temp.	B3lyp/cc-pVDZ//cc-pVDZ		M11/cc-pVDZ		MP2/cc-pVDZ	
			$\Delta G_{ts/cis}$	K	$\Delta G_{ts/cis}$	K	$\Delta G_{ts/cis}$	K
Napht-AQ	циклогексан	308,15	20,9	2,1E-04	26,2	4,08E-07	31,0	1,25E-10
4-MeO-Napht-AQ	циклогексан	308,15	19,5	3,28E-02	22,8	1,26E-04	29,5	1,57E-09
4-OH-Napht-AQ	циклогексан	308,15	18,5	1,77E-01	21,6	9,53E-04	28,6	7,14E-09
4-CN-Napht-AQ	циклогексан	308,15	20,1	1,19E-02	22,7	1,49E-04	29,1	3,07E-09
4-NO <sub>2</sub> -Napht-AQ	циклогексан	308,15	18,4	2,10E-01	21,3	1,58E-03	28,8	5,10E-09
4-Me <sub>2</sub> N-Napht-AQ	циклогексан	308,15	19,0	7,63E-02	21,9	5,74E-04	28,1	1,66E-08
6-NO <sub>2</sub> -Napht-AQ	циклогексан	308,15	18,7	1,27E-01	21,6	9,53E-04	27,9	2,32E-08
6-CN-Napht-AQ	циклогексан	308,15	19,5	3,28E-02	22,4	2,47E-04	29,8	9,44E-10
6-MeO-Napht-AQ	циклогексан	308,15	19,4	3,89E-02	22,5	2,09E-04	29,9	7,98E-10
6-Me <sub>2</sub> N-Napht-AQ	циклогексан	308,15	19,9	1,67E-02	22,9	1,06E-04	30,2	4,81E-10

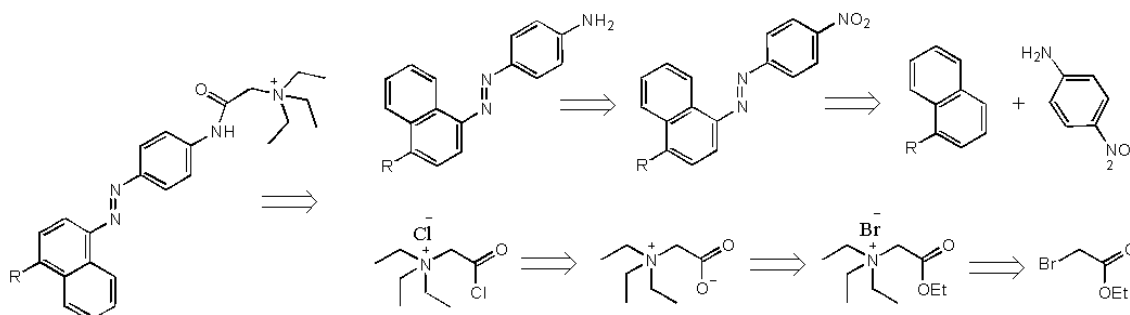
Таблица 2 – Спектры поглощения транс-изомеров тетраалкиламмоний-замещенных азнафталинов, рассчитанные методом NEVPt2/cc-pVDZ

Compound	NEVPt2/cc-pVDZ
Napht-AQ	404
4-MeO-Napht-AQ	434
4-OH-Napht-AQ	443
4-CN-Napht-AQ	382
4-NO <sub>2</sub> -Napht-AQ	384
4-Me <sub>2</sub> N-Napht-AQ	426
6-NO <sub>2</sub> -Napht-AQ	438
6-CN-Napht-AQ	418
6-MeO-Napht-AQ	446
6-Me <sub>2</sub> N-Napht-AQ	422

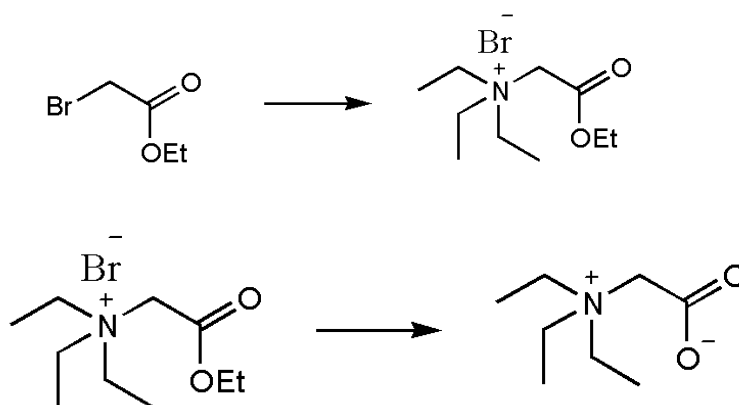
## 7.2 Разработка стратегии синтеза и наработка отобранных кандидатов

С помощью современных экспериментальных методов синтетической органической химии осуществлен синтез отобранных по результатам моделирования кандидатов.

Перспективный ретросинтетический подход к синтезу азнафталинов выбранных кандидатов представлен на схеме.

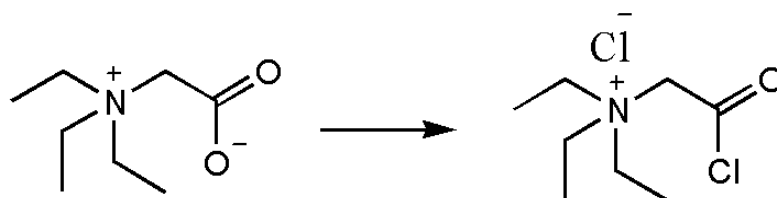


Синтез и наработка отобранных по результатам моделирования кандидатов проведены согласно предложенным схемам.



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%).





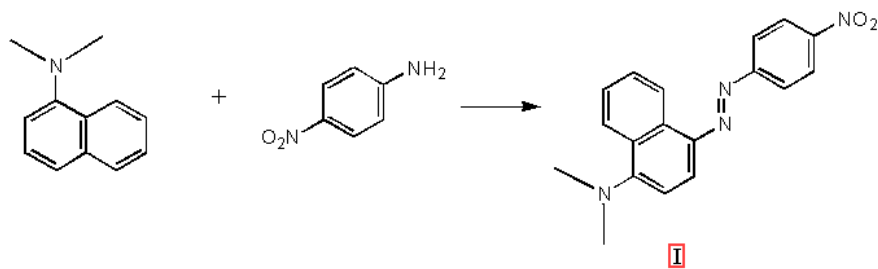
Полученный на предыдущей стадии эфир (23.7 г) растворили в воде (20 мл) и пропустили полученный раствор через ионообменную смолу (Amberite IR-402Cl). Полученный раствор упарили досуха при 45 °С и сушили при пониженном давлении над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Выход продукта 13.2 г (100%)

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.

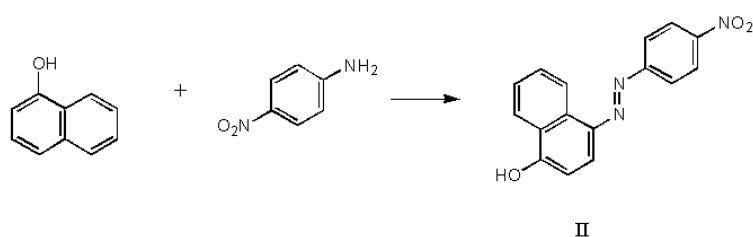
Общая методика diazотирования (А):

1) 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 diazотирования 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.

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

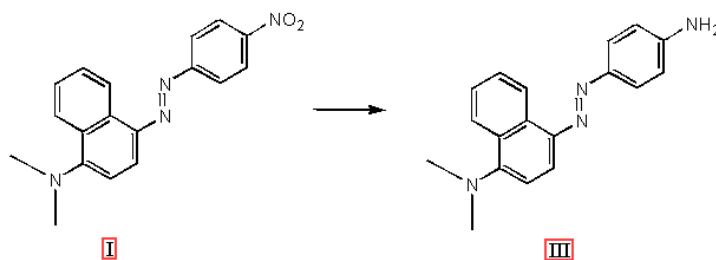


Согласно общей методике (А), из п-нитроанилина (1.38 г) и 1-диметиламинонафталина (1.7 г). Выход продукта **I** 2.3 г (80%).



Согласно общей методики (А), из п-нитроанилина (1.38 г) и  $\square$ -нафтола (1.7 г). Выход продукта **II** 2.1 г (73%).

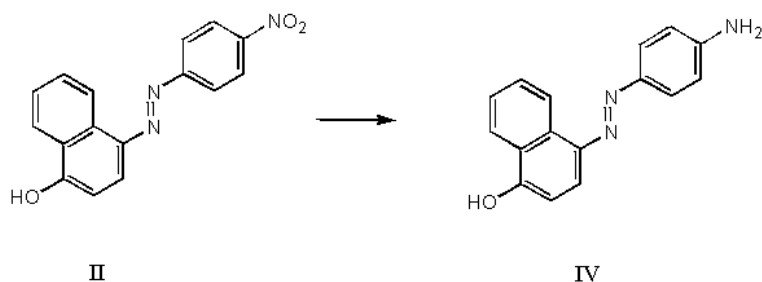
Общая методика восстановления (В):



К раствору азосоединения (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 – хлористый метилен).

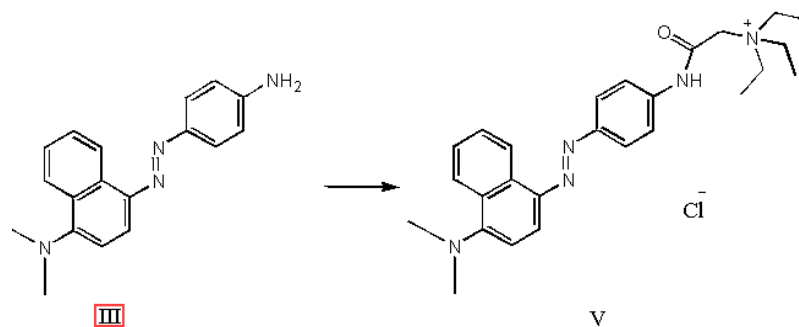
Согласно общей методике (B), из азосоединения **I** (1 экв). Выход продукта **III** 1.7 г (78%).



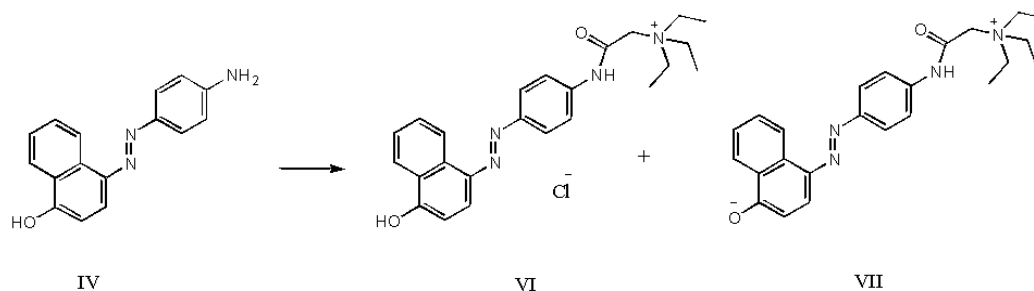
Согласно общей методике (B), из азосоединения **II** (1 экв). Выход продукта **IV** 1.2 г (65%).

Общая методика ацилирования аминазоафталинов (C):

К раствору азосоединения (1 экв.) и диизопропилэтиламина (2 экв.) в смеси ацетонитрил-диметилформамид (1:1) при 0°C добавили 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.



Согласно общей методике (С), из азопроизводного **III** (1 экв.) и хлорангидрида (1.5 экв.). Выход продукта **V** 2.2 г (80%).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  1.31 (т,  $J=8$  Гц, 9H), 2.97 (с, 6H), 3.40-3.60 (м, 6H), 4.58 (с, 2H), 7.15-7.20 (м, 1H), 7.60-7.70 (м, 2H), 7.80-7.90 (м, 1H), 7.99-8.02 (м, 4H), 8.15-8.20 (м 1 H), 12.7 (уш. с. 1H). HRMS (ESI),  $m/z$  рассчитано для  $\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{N}_5\text{O}$   $[\text{MH}]^+$ : 433.2836, найдено  $[\text{MH}]^+$ : 433.2859.



Согласно общей методике (С), из азопроизводного **IV** (1 экв.) и хлорангидрида (1.5 экв.). Выход продукта **VI** 0.2 г и **VII** 0.2 г.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  1.32 (т,  $J=8$  Гц, 9H), 3.50-3.60 (м, 6H), 4.39 (с, 2H), 7.05-7.10 (м, 1H), 7.55-7.75 (м, 2H), 7.80-8.00 (м, 5H), 8.20-8.30 (м, 1H), 8.85-9.00 (м 1 H), 11.64 (с 1H). HRMS (ESI),  $m/z$  рассчитано для  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2$   $[\text{MH}]^+$ : 406.2363, найдено  $[\text{MH}]^+$ : 406.2309.

### 7.3 Регистрация физико-химических свойств полученных продуктов

Полученные соединения полностью охарактеризованы с помощью современных физико-химических методов (УФ- и спектроскопии ядерного магнитного резонанса). Спектры ЯМР полученных азофталинов описаны в предыдущем разделе вместе с описанием синтеза соответствующих соединений.

УФ-спектры соединений приведены на рисунках 1 - 7.

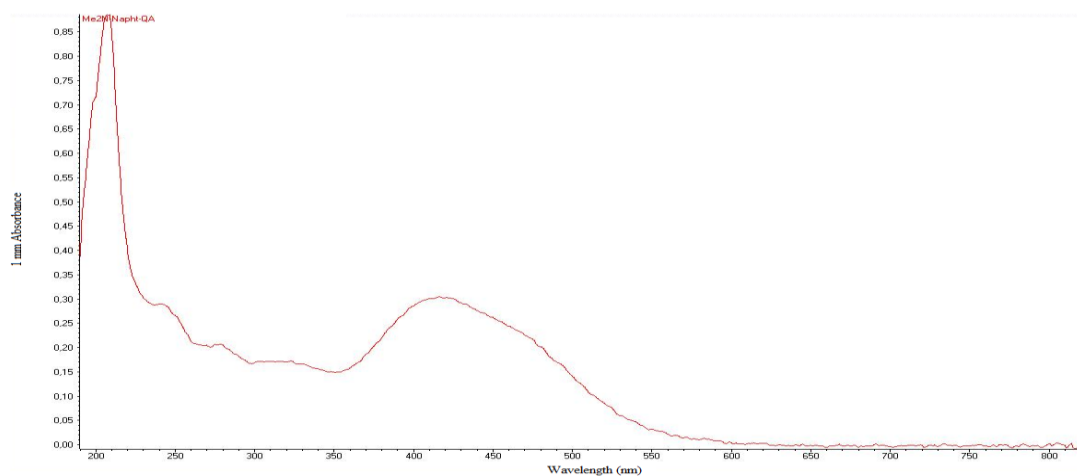


Рисунок 1 – УФ-спектр соединения V в воде

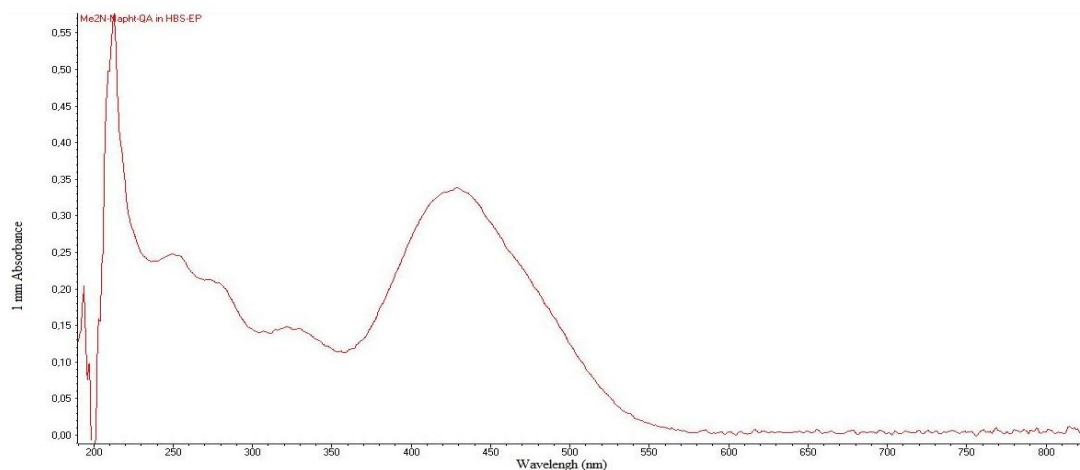


Рисунок 2 – УФ-спектр соединения V в буферном растворе (HBS-EP)

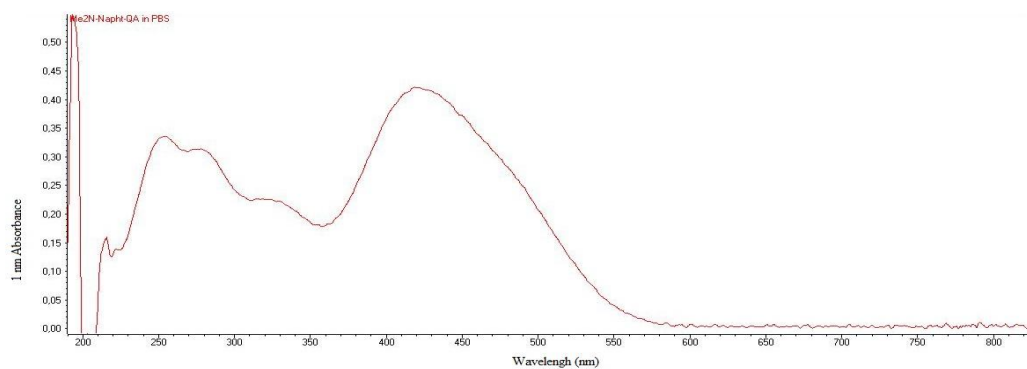


Рисунок 3 – УФ-спектр соединения **V** в буферном растворе (PBS)

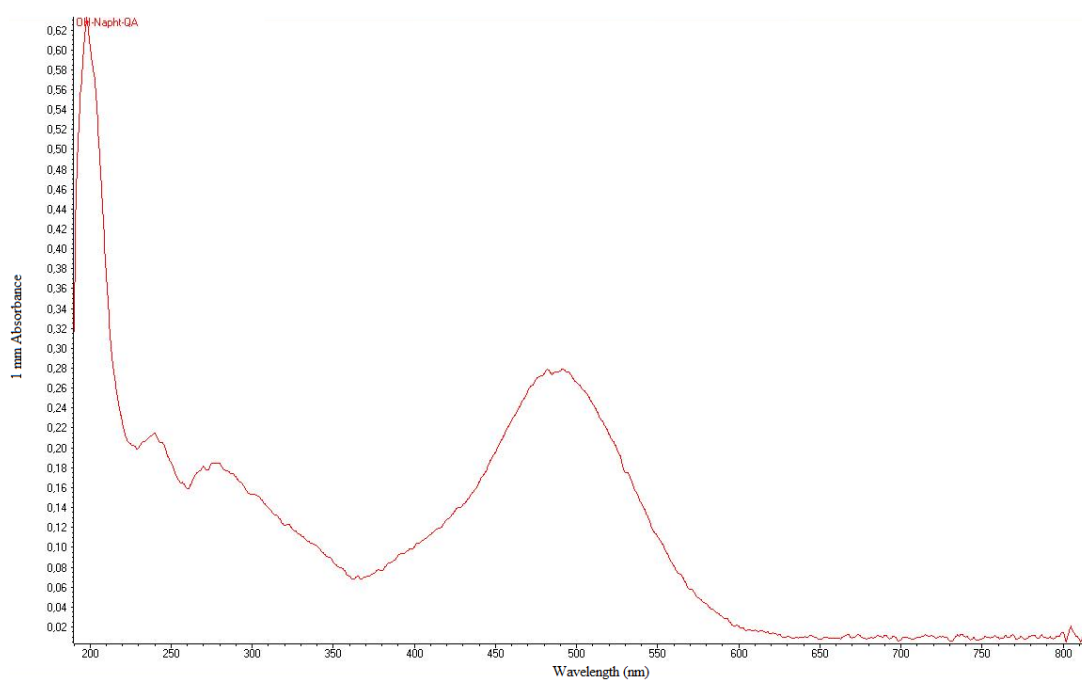


Рисунок 4 – УФ-спектр соединения **VI** в воде

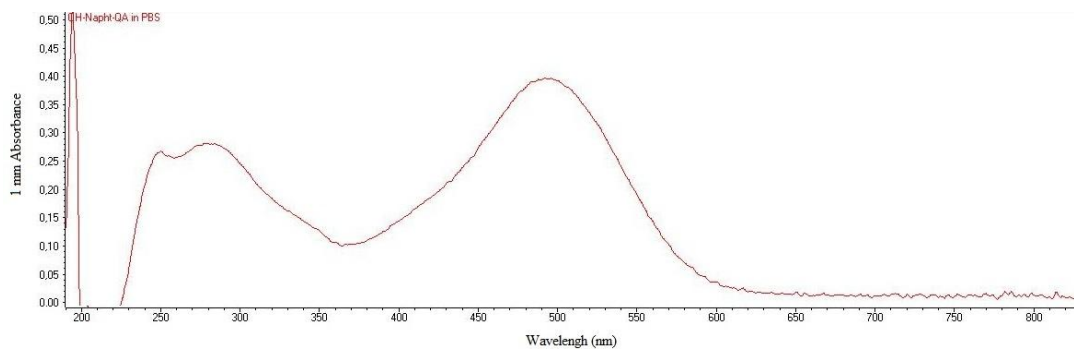


Рисунок 5 – УФ-спектр соединения **VI** в буферном растворе (PBS)

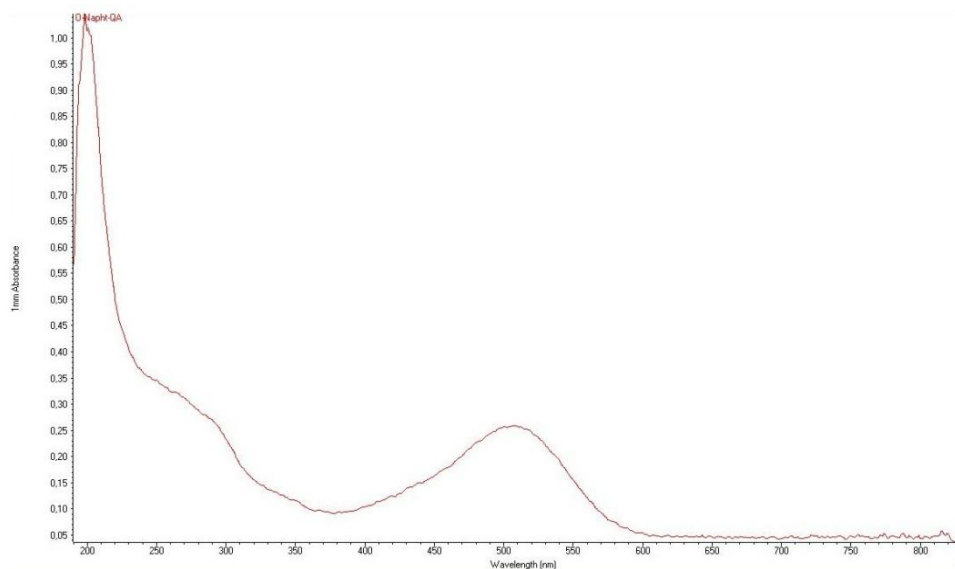


Рисунок 6 – УФ-спектр соединения VII в воде

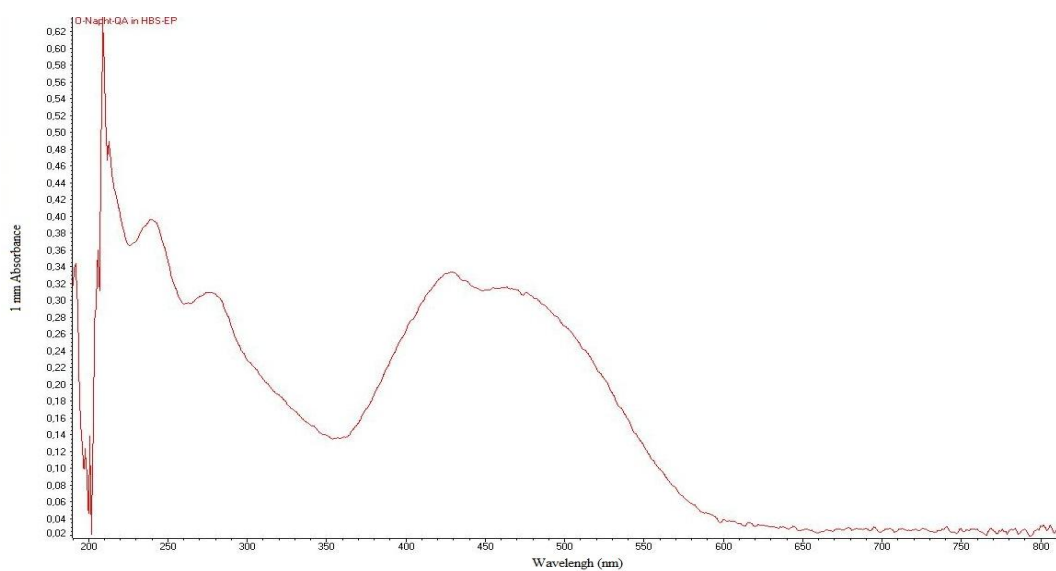


Рисунок 7 – УФ-спектр соединения VII в буферном растворе (HBS-EP)

#### 7.4 Первичная проверка функциональности молекулярных переключателей

Первичная проверка функциональности полученных соединений проводилась с помощью спектроскопии поглощения с высоким временным разрешением. 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 100 мс. В качестве детектора использовались монохроматор и фотодиоды.

Облучение полученных соединений производилось импульсным наносекундным лазерным излучением на длине волны 532 нм, выбранной исходя из структуры полученных спектров (в результате чего происходил переход молекул азофталинов из основного состояния в возбужденное). 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 азофталинах под воздействием лазерного излучения.

Из представленных на рисунках 1-7 данных видно, что полученные соединения имеют широкую полосу поглощения в видимой области с максимумом поглощения на длинах волн 400-440 нм (соединение **V**) и 470-520 нм (соединение **VI**), положение которого слабо зависит от используемого буферного раствора и добавок (соли, сурфактанта), в то время как для



соединения **VII** максимум поглощения расширялся с 490-520 до 420-500 нм при переходе от чистого водного раствора к буферным системам.

На рисунках 8 и 9 показаны наносекундные спектры разностного поглощения азофталинов **V-VI**, полученные в воде. Из представленных данных видно, что после воздействия лазерного излучения с длиной волны 532 нм, в пределах импульса образуются следующие сигналы: интенсивный отрицательный сигнал вынужденного излучения с максимумом на длине волны 400-420 (**V**) и 460-490 (**VI**) нм и положительный сигнал низкой интенсивности, соответствующий поглощению возбужденного состояния с максимумом на длинах волн около 560 (**V**) и 580 (**VI**) нм. На основании аппроксимации кинетических характеристик фотоиндуцированных процессов на длинах волн, соответствующих максимумам вышеупомянутых сигналов, можно сделать вывод, что эволюция этих сигналов является одноэкспоненциальной и времена жизни этих процессов указаны на рис. 8, 9.

На основании полученных результатов можно предположить, что при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 532 нм азофталинов **V-VI** происходит транс-цис изомеризация с образованием цис-изомера (положительный сигнал, рис. 8, 9), время жизни которого  $\sim 230$  мкс.

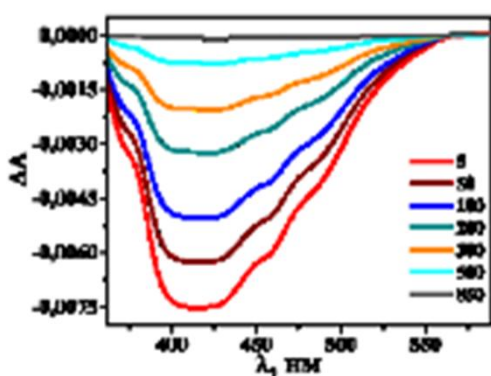


Рисунок 8 – Спектры разностного поглощения водного раствора азофталина **V**, полученные при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 532 нм. Временные интервалы в легенде указаны в микросекундах.

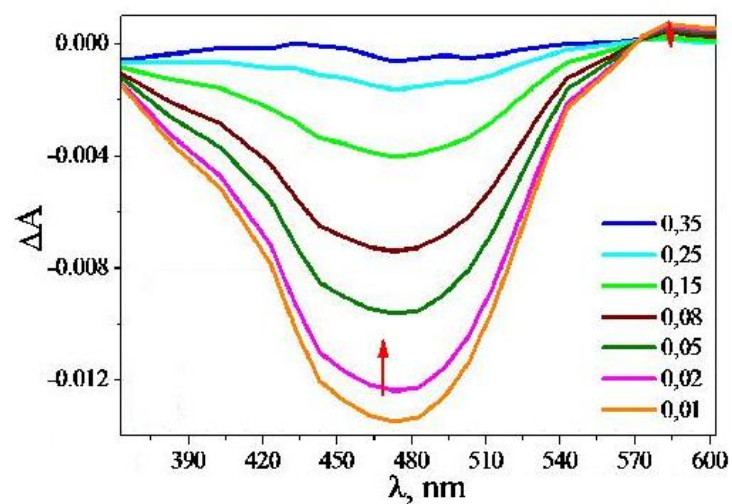


Рисунок 9 – Спектры разностного поглощения водного раствора азонфталина VI, полученные при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 532 нм. Временные интервалы в легенде указаны в миллисекундах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По направлению 1.1.4.1 исследованы зависимости положения электронных уровней и силы осциллятора переходов от приложенного электрического поля для терагерцового квантово-каскадного лазера с резонансно-фононным дизайном на основе каскада, состоящего из трех квантовых ям. Установлено, что при непрерывном режиме питания температура лазера увеличивается на 85.6, 77.4 и 76.4K при термокомпрессионном соединении на основе In-Au, Au-Au и Cu-Cu, соответственно. Исследованы вольт-амперные и излучательные характеристики многослойных квантово-каскадных гетероструктур GaAs/AlGaAs с двойным металлическим волноводом.

По направлению 1.1.4.6 разработана оптимизированная структура, которая может быть использована для достижения лазерной генерации оптических устройств на основе Таммовских плазмонов с квантовыми точками в активной области. Особый дизайн структуры позволяет усилить излучение квантовых точек и уменьшить оптическое поглощение на металлическом слое, благодаря локализации пучности электрического поля Таммовского состояния в области расположения квантовых точек, а узла поля – в области металлических элементов структуры. Исследована модовая структура и произведен анализ электрических полей собственных мод, с объяснением изменения спонтанной эмиссии.

По направлению 1.1.8.7 разработаны конструкции многослойных гетероструктур с InAs/GaAsN сверхрешеткой на подложках GaAs; проведен эпитаксиальный синтез методом молекулярно-пучковой эпитаксии многослойных гетероструктур с InAs/GaAsN сверхрешеткой на подложках GaAs; проведена комплексная диагностика структурных свойств многослойных гетероструктур с InAs/GaAsN сверхрешеткой на подложках GaAs. В результате проведенных исследований показано, что InAs/GaAsN сверхрешетка имеет

ширину запрещенной зоны 1,03 эВ. InAs/GaAsN сверхрешетка может быть эпитаксиально выращена решеточно-согласованной с GaAs подложкой.

По направлению 1.1.8.8 методом молекулярно-пучковой эпитаксии синтезированы структуры с массивами нитевидных нанокристаллов полупроводниковых материалов GaAs и AlGaAs с преимущественной структурой вюрцитного типа; разработаны основы методики формирования структур с вертикальными массивами и дискретными группами ННК для измерений пьезосвойств; проведено сравнительное исследование одиночных ННК и их ансамблей. Показано влияние кристаллической структуры и размеров ННК на пьезоэлектрические и пьезорезистивные свойства.

По направлению 3.1.13 разработаны не требующие предварительного обессоливания методики разделения и однозначной идентификации смесей олигопептидов, получаемых при олигомеризации глицина в растворе с содержанием солей до 3.5 моль/л; исследована координация ионов калия и натрия относительно аминокислот в солевом растворе. Изучено влияние природы металла на структуру образующегося комплекса.

По направлению 3.2.1 проведена оценка жизнеспособности клеток линии BaF3 с мутацией T315I и без нее после внесения комплексов миРНК-пептид в соотношении 20:1. Было установлено, что миРНК-пептид приводит к гибели 35% клеток с мутацией T315I, в то время как жизнеспособность клеток без мутации не изменяется. Это может косвенно свидетельствовать об эффективном подавлении гена BCR-ABL с мутацией T315I так как продукт этого гена препятствует апоптозу интерлейкин-зависимой линии клеток BaF3.

По направлению 3.2.6 в результате проведения исследований функциональных производных молекулярных переключателей с заранее заданными биологическими и фотохимическими свойствами на основе тетраалкиламмоний-замещенных азофталинов получены производные, способные к быстрой и обратимой изомеризации под действием света видимого диапазона длин волн для обратимого блокирования и деблокирования потенциал-зависимых каналов. Полученные соединения являются

потенциально эффективными фотохромными блокаторами калиевых каналов и могут найти применение в восстановлении зрительной функции сетчатки с фоторецепторной дегенерацией.

## Список публикаций по теме в 2017 году

Основные результаты, полученные в ходе проведенных исследований, опубликованы в работах:

1. Р.А. Хабибуллин, Н.В. Щаврук, А.Н. Клочков, И.А. Глинский, Н.В. Зенченко, Д.С. Пономарев, П.П. Мальцев, А.А. Зайцев, Ф.И. Зубов, А.Е. Жуков, Г.Э. Цырлин, Ж.И. Алфёров, Энергетический спектр и тепловые свойства терагерцового квантово-каскадного лазера на основе резонансно-фононного дизайна, Физика и техника полупроводников 51(4) 540-546 (2017) DOI: [10.21883/FTP.2017.04.44349.8414](https://doi.org/10.21883/FTP.2017.04.44349.8414)
2. Маремьянин К.В., Морозов С.В., Гавриленко В.И., Павлов А.Ю., Щаврук Н.В., Хабибуллин Р.А., Резник Р.Р., Цырлин Г.Э., Зубов Ф.И., Жуков А.Е., Алфёров Ж.И., Иконников А.В., Генерация терагерцового излучения в многослойных квантово-каскадных гетероструктурах, Письма в журнал технической физики 43(7), 86-94 (2017). DOI: [10.21883/PJTF.2017.07.44473.16602](https://doi.org/10.21883/PJTF.2017.07.44473.16602)
3. R Reznik, N Kryzhanovskaya, F Zubov, A Zhukov, R Khabibullin, S Morozov, G Cirilin, MBE growth, structural and optical properties of multilayer heterostructures for quantum-cascade lasers, J. Phys. Conf. Ser. V. 917 (2017), <https://doi.org/10.1088/1742-6596/917/5/052012>
4. Алфёров Ж.И., Зубов Ф.И., Цырлин Г.Э., Жуков А.Е., Щаврук Н.В., Павлов А.Ю., Пономарев Д.С., Клочков А.Н., Хабибуллин Р.А., Мальцев П.П. Создание первого отечественного квантово-каскадного лазера терагерцового диапазона частот, Нано- и микросистемная техника, Том 19. № 5, стр. 259-265 (2017) DOI: [10.17587/nmst.19.259-265](https://doi.org/10.17587/nmst.19.259-265)
5. Terterov I., Koniakhin S., Vyazmin S., Boitsov V., Dubina M. Molecular dynamic simulations of glycine amino acid association with potassium and

sodium ions in explicit solvent // *F1000Research*, 2017, 6:74 (doi: 10.12688/f1000research.10644.1)

6. A.R. Gubaydullin, C. Symonds, J. Bellessa, K.A. Ivanov, E. D. Kolykhalova, M. E. Sasin, G. Pozina, M.A. Kaliteevski, Purcell effect in Tamm plasmon structures with QD emitter, *Semiconductors* (принята к печати).
7. A.I. Baranov, A.S. Gudovskikh, D.A. Kudryashov, I.A. Morozov, A.M. Mozharov, A.A. Lazarenko, E.V. Nikitina, M.S. Sobolev, K.S. Zelentsov, A.Yu. Egorov, A.Darga, S. Le Gall, J.- P. Kleider., Defect properties of InGaAsN layers grown as sub-monolayer digital alloys by molecular beam epitaxy, *Journal of Applied Physics* (в печати).
8. Князев Н.А., Высочинская В.В., Корнев А.А., Емельянов А.К., Тертеров И.Н., Богданов А.А. Использование малых интерферирующих РНК для подавления экспрессии гена BCR-ABL in vitro // *Эволюционная биохимия и физиология* (сдана в печать).