

На правах рукописи



Шамирзаев Владимир Тимурович

**МОЩНЫЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫЕ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИЕ ДИОДЫ:  
ХАРАКТЕРИСТИКИ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ КОНТРОЛЯ  
ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДЫ**

01.04.10 Физика полупроводников  
05.11.07 Оптические и оптико-электронные приборы и комплексы

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Новосибирск – 2016

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Новосибирский государственный технический университет»

Научный руководитель:

Доктор физико-математических наук **Гайслер Владимир Анатольевич**

**Официальные оппоненты:**

**Вайнштейн Илья Александрович**, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, кафедра физических методов и приборов контроля качества, заведующий кафедрой.

**Терещенко Олег Евгеньевич**, доктор физико-математических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория молекулярно-лучевой эпитаксии полупроводниковых соединений АЗВ5, старший научный сотрудник.

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук, г. Иркутск.

Защита состоится 14 декабря 2016 года в 13:00 часов на заседании Диссертационного совета Д.212.173.03 на базе Новосибирского государственного технического университета по адресу: 630073, г. Новосибирск, проспект Карла Маркса, д. 20.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский государственный технический университет» и на сайте [www.nstu.ru](http://www.nstu.ru)

Автореферат разослан «\_\_» ноября 2016 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д.212.173.03  
кандидат технических наук, доцент



Д. И. Остертак

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность.** В последние десятилетия изучение полупроводниковых гетероструктур на основе соединения нитрида галлия было одним из магистральных направлений физики полупроводников. Использование этих широкозонных материалов позволило разработать высокоэффективные светодиодные и лазерные излучатели видимого диапазона, широко используемые для оптической записи информации. Высокая эффективность излучения, превышающая 50 %, долговечность, компактность, экологичность (в таких светодиодах отсутствует ртуть и другие, опасные для здоровья элементы) создает благоприятные условия для широкого использования нитридных излучателей в медицине и биологии.

В настоящее время усилия исследователей направлены на создание излучателей ультрафиолетового (УФ) диапазона на основе гетероструктур InGaN/AlGaN. К сожалению, отсутствие подложек, согласованных по постоянной решетки с GaN и его твердыми растворами, и несовершенство технологий, используемых для производства светоизлучающих гетероструктур, приводит к формированию в таких структурах высокой плотности дислокаций и заметной концентрации точечных дефектов. Связанные с дефектами центры рекомбинации ограничивают эффективность излучения светоизлучающих диодов (СИД). Многочисленные работы, направленные на повышение эффективности УФ излучения СИД, посвящены совершенствованию конструкций светоизлучающих гетероструктур для уменьшения безызлучательной рекомбинации и систем вывода излучения из полупроводника с высоким коэффициентом преломления. Между тем, безызлучательная рекомбинация не единственный канал уменьшения эффективности УФ излучения СИД. Возбуждение присутствующих в гетероструктурах дефектов текущим через СИД электрическим током, приводит к появлению «паразитного» люминесцентного излучения в видимом диапазоне спектра. Однако излучательная рекомбинация УФ СИД в видимой области спектра практически не изучалась.

Возможности для практического применения СИД определяются не только их структурой, задаваемой в процессе производства, но также режимами работы и условиями эксплуатации. Перспективным направлением для практического использования светоизлучающих диодов ультрафиолетового диапазона является их применения в качестве источников возбуждения фотолюминесценции (ФЛ). Эффективность применения УФ СИД для возбуждения ФЛ ограничивается «паразитным» излучением в видимой области спектра, которое может смешиваться с люминесцентным сигналом. Поэтому актуальной задачей является обоснование оптимальных режимов работы, при которых излучение производимых в настоящее время СИД сконцентрировано, главным образом, в УФ области спектра, а вклад «паразитного» излучения в видимой области спектра становится минимальным.

**Целью работы** являлось изучение электрофизических и спектральных характеристик мощных полупроводниковых диодов, излучающих в ультрафиолетовой области спектра для

обоснования условий эксплуатации, позволяющих повысить вклад ультрафиолетовой компоненты в спектре излучения этих светоизлучающих приборов.

Выбор оптимальных условий эксплуатации позволил продемонстрировать эффективность использования светоизлучающих диодов для мониторинга загрязнения воды органическими примесями.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Провести работу по изучению электрофизических и спектральных характеристик светоизлучающих и лазерных диодов ультрафиолетового диапазона в различных режимах протекания тока.
2. Изучить особенности возбуждения различных каналов электролюминесценции этих светоизлучающих приборов.
3. Оптимизировать рабочие параметры лазерных и светоизлучающих диодов для минимизации относительной интенсивности излучения через дефектные состояния в области спектра 450–800 нм и повышения вклада ультрафиолетовой компоненты в спектре их излучения.
4. Разработать и изготовить прототип установки для люминесцентного контроля загрязнений воды на основе ультрафиолетовых светоизлучающих и лазерных диодов и твердотельных фотоприемников работающие без предварительной экстракции и обогащения пробы.

**Научная новизна работы.** Все основные экспериментальные результаты диссертационной работы получены впервые. Научная новизна конкретных результатов состоит в следующем:

1. Для ультрафиолетовых InGaN/GaN лазерных диодов впервые продемонстрировано отрицательное дифференциальное сопротивление. Показано, что переключение между нижней и верхней ветвями S образной вольтамперной характеристики (ВАХ) приводит к изменению мощности оптического излучения в светодиодном режиме излучения на 6 порядков величины при пятикратном увеличении текущего через диодную структуру тока.
2. Показано, что деградация мощных ультрафиолетовых светоизлучающих диодов при локальном токовом перегреве структур не приводит к увеличению относительной интенсивности излучения в диапазоне 450-700 нм, обусловленного рекомбинацией через дефектные состояния в активной области диодов.
3. Показано, что водные растворы компонентов моющих средств (Crystal SLS Free, лаурилсульфат натрия, глицерин) демонстрируют фотолюминесценцию в спектральном диапазоне 450–800 нм, при возбуждении излучением ультрафиолетового лазера 405 нм. Построен прототип оптического прибора для оценки степени загрязнения воды нефтепродуктами и компонентами моющих средств.

**Практическая значимость** работы заключается в следующем:

1. Обоснованы условия эксплуатации ультрафиолетовых светоизлучающих диодов фирмы Cree (365 нм) и лазерных (405 нм) диодов фирмы Sanyo, позволяющие минимизировать

интенсивность излучения через дефектные состояния в области спектра 450–800 нм. Показано, что (1) для мощных светоизлучающих диодов повышение концентрации носителей заряда в активной области за счет использования импульсного возбуждения позволяет увеличить долю УФ компоненты излучения до уровня не ниже, чем 97 %, (2) Для лазерного диода возбуждение постоянным током в режиме лазерной генерации приводит к уменьшению доли «дефектного» видимого излучения до уровня не выше, чем  $2 \times 10^{-2}$  %, за счет перекачки энергии возбуждения в излучающие моды.

2. Разработан прототип малогабаритной установки, позволяющий проводить экспресс-анализ (с возможностью дальнейшей автоматизации) концентрации содержания компонентов моющих средств и тяжелых фракций нефти в воде, основанный на измерении интегральной фотолюминесценции в диапазоне 450-1000 нм. Контроль за относительным содержанием находящихся в воде органических примесей осуществляется посредством изменения абсолютной величины сигнала интегральной люминесценции в режиме реального времени без предварительной экстракции и обогащения пробы.

3. Изготовлен прототип электрохимической ячейки для очистки воды, основанный на гетерокоагуляции компонентов моющих средств.

**Достоверность результатов** обеспечивается тщательной проработкой инженерно-технического обеспечения экспериментов, проведением тестовых измерений, проверкой экспериментов на воспроизводимость, сопоставлением с результатами других авторов. Результаты исследований опубликованы в реферируемых журналах и докладывались на различных семинарах, конференциях и симпозиумах.

**Методология и методы исследования.** Предметом исследования являлись мощные полупроводниковые светоизлучающие и лазерные диоды ультрафиолетовой области спектра, представляющие собой p-n гетеропереходы со встроенной квантовой ямой. Электрические свойства диодов изучались при измерении вольтамперных характеристик. Механизмы рекомбинации носителей заряда в диодах определялись посредством измерений ватт-амперных характеристик совместно с измерением спектров электролюминесценции. Содержание компонентов моющих средств и тяжелых фракций нефти в воде измерялось методом фотолюминесценции.

**На защиту выносятся следующие научные положения:**

1. Возрастание вклада ультрафиолетовой компоненты в излучение InGaN/AlGaN светоизлучающего диода с ростом плотности текущего через гетероструктуру тока не связано с изменением квантовой эффективности излучения и температуры, а обусловлено насыщением канала излучательной рекомбинации через уровни дефектов в окрестности InGaN квантовой ямы, встроенной в активную область СИД.

2. Формирование при локальном перегреве InGaN/AlGaN светодиодных гетероструктур дефектов, пронизывающих активную область структуры не сопровождается образованием

центров излучательной рекомбинации в активной области диодов.

3 Отрицательное дифференциальное сопротивление ультрафиолетовых InGaN/GaN лазерных диодов, наблюдается в светодиоде в режиме излучения и обусловлено сверхлинейной инжекцией носителей заряда одного знака в высокоомную область нелегированной квантовой ямы InGaN.

4. На основе ультрафиолетового лазерного диода разработан и собран прототип установки для определения концентрации нефтепродуктов и компонентов моющих средств в воде в режиме реального времени без предварительного обогащения пробы.

**Апробация.** Основные результаты диссертации были представлены на Международных школах-семинарах по люминесценции и лазерной физике ЛЛФ-2014, ЛЛФ-2016 (Иркутск 2014, с. Аршан, Бурятия 2016), II Всероссийской научной конференции с международным участием «Энерго- и ресурсоэффективность малоэтажных жилых зданий» (Новосибирск 2015), Third Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (Vladivostok 2015), Международной Российско-Казахстанской школе-конференции студентов и молодых ученых «Химические технологии функциональных материалов» (г. Новосибирск 2015), Международном симпозиуме «Наноп физика и наноэлектроника»-2016 (Нижний Новгород 2016), а также обсуждались на семинарах.

**Личный вклад автора.** Диссертационная работа является результатом исследований, проведенных автором в период с 2012 по 2016 гг. Вклад автора состоит в постановке и проведении экспериментов, обработке результатов экспериментальных исследований, формулировании выводов по результатам исследований, изложения полученных результатов в научных статьях, разработке и изготовлении прототипа оптического прибора для анализа концентрации компонентов моющих средств и тяжелых фракций нефти в воде. Совместно с научным руководителем сформулированы цели и задачи исследований. Научные дискуссии по результатам исследований проводились совместно с соавторами. В работах, опубликованных в соавторстве, автору принадлежат результаты, которые вошли в сформулированные защищаемые положения и выводы.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 9 печатных работ в научных журналах и трудах конференций, в т.ч. 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений, приложения, списка литературы из 132 наименований. Общий объем работы составляет 113 страниц, включая 25 рисунков и 2 таблицы.

## **КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Первая глава** носит обзорный характер. В первом параграфе рассматриваются принципы работы и основные характеристики полупроводниковых светоизлучающих и лазерных диодов ультрафиолетового диапазона. Мы отмечаем, что при всех своих

достоинствах, и, несмотря на достаточно большой квантовый выход и светоотдачу, светодиодные и лазерные структуры на основе GaN и его твердых растворов содержат заметное количество примесей и дефектов, возникающих в процессе эпитаксии на несогласованных, по параметру решетки, подложках, с коэффициентом термического расширения сильно отличающимся от GaN. Наличие примесей и дефектов приводит к тому, что в спектрах излучения полупроводниковых светодиодов и лазеров на основе твердых растворов GaN, наблюдаются дополнительные полосы, приходящиеся на видимую область спектра. При использовании таких светоизлучающих приборов для возбуждения фотолюминесценции органических примесей сигнал люминесценции суммируется с излучением диода или лазера, что ограничивает чувствительность методик к регистрации органических молекул. Во втором параграфе приводится обзор загрязняющих сточные воды веществ, среди которых основными компонентами являются нефтепродукты и компоненты моющих средств. Анализ используемых в настоящее время химических и физических методов контроля этих органических загрязнений позволяет сделать вывод о том, что наиболее чувствительными и экспрессным методом является люминесцентный метод анализа. В третьем параграфе приведен обзор существующих приборов для физических методов контроля органических загрязнений в воде. Показано, что приборы достаточно дороги и требуют длительной предварительной подготовки проб. В тоже время, если состав присутствующих в сточных водах примесей известен заранее, то экономически целесообразным представляется использование простых люминесцентных установок, не содержащих спектрометра, на основе малогабаритных твердотельных излучателей и фотоприемников для анализа воды в режиме реального времени. Из обзора литературы следует, что основными физическими методами идентификации компонентов моющих средств являются инфракрасная спектроскопия и спектроскопия УФ поглощения. Работы, посвященные люминесцентному анализу компонентов моющих средств, не обнаружены, однако, наличие среди этих веществ высокомолекулярных соединений позволяет ожидать эффективной люминесценции в видимой области спектра при возбуждении излучением ультрафиолетовых (370 – 410 нм) светоизлучающих и лазерных диодов.

**Вторая глава** посвящена методическим вопросам исследования. Приведено описание экспериментальных установок для измерения электролюминесценции светоизлучающих и лазерных диодов и фотолюминесценции загрязняющих воду молекул тяжелых нефтепродуктов и компонентов моющих средств. Описаны методики обработки спектров люминесценции, факторы, влияющие на эффективность люминесценции органических молекул в растворах. Приведены методики приготовления модельных водяных растворов нефтепродуктов и компонент моющих средств, использовавшихся для калибровки и оценки чувствительности разработанного прототипа установки, а также методики построения градуировочных графиков, выражающие зависимости уровня измеряемого сигнала от концентрации примеси в воде.

**Третья глава** посвящена анализу электрофизических и спектральных характеристик, а также выбору рабочих параметров лазерных диодов фирмы Sanuo и светоизлучающих диодов фирмы Cree, позволяющих минимизировать относительную интенсивность их излучения в видимой области спектра. В первом параграфе главы изучаются механизмы инжекции носителей заряда в активную область СИД и спектральный состав излучения СИД в зависимости от текущего через структуру тока. Как видно на рисунке 1(а) при низких токах накачки ( $< 10 \mu\text{A}$ ), в спектрах доминирует широкая полоса  $\mathcal{D}$  с положением максимума 570 нм, обусловленная рекомбинацией носителей заряда через состояния дефектов в области InGaN квантовой ямы, схематически показанных на рисунке 1(б). При токах накачки  $> 10 \mu\text{A}$  в спектрах электролюминесценции СИД появляется ультрафиолетовая компонента излучения УФ (365-380 нм). Как показано на рисунке 2(а) интенсивность этой компоненты излучения монотонно возрастает при повышении текущего через структуру тока. Тем не менее, даже при максимально допустимом производителем СИД постоянном рабочем токе

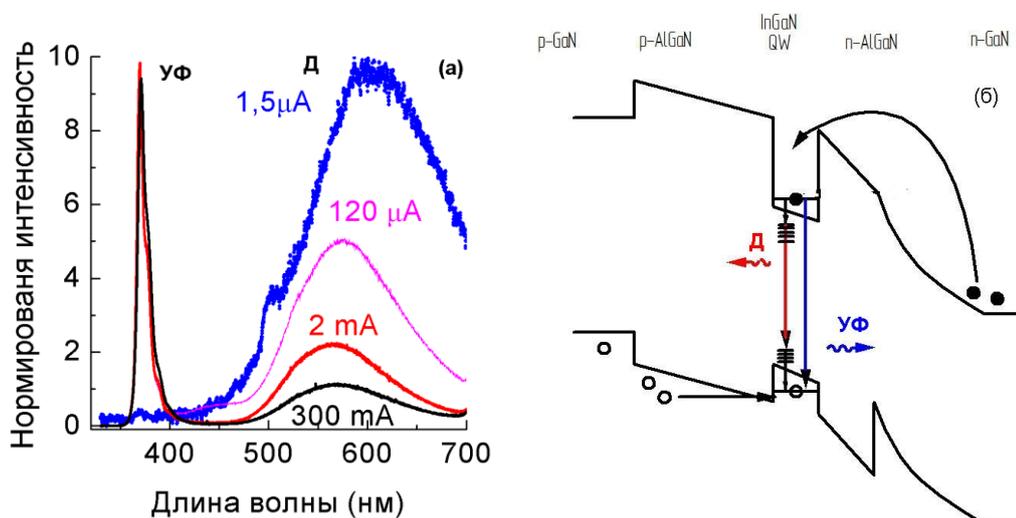


Рисунок 1 - (а) Спектры электролюминесценции СИД, измеренные при комнатной температуре при различных токах, текущих через структуру, нормированные на максимальную интенсивность. (б) Схематическое изображение зонной диаграммы СИД с оптическими переходами, ответственными за появление полос  $\mathcal{D}$  и  $\text{УФ}$

0,7 А доля ультрафиолетовой компоненты излучения в его спектре не превышает 84 %, в то время как остальные 16 % излучения приходятся на видимый (450-700 нм) диапазон спектра. Зависимость квантовой эффективности излучения СИД от силы текущего через него тока показано на рисунке 2(б). На начальном участке квантовая эффективность увеличивается с ростом тока, достигая максимального значения в 6 % при токе 20 мА. Дальнейшее повышение тока приводит к падению квантовой эффективности за счет появлением дополнительных каналов безызлучательной рекомбинации, основным из которых является Оже рекомбинация. Сравнение токовых зависимостей квантовой эффективности и вклада УФ компоненты в излучение СИД позволяет сделать вывод о том, что увеличение доли УФ излучения с ростом тока никак не связано с изменением квантовой эффективности излучения, а обусловлено насыщением канала излучательной рекомбинации через уровни дефектов в окрестности InGaIn КЯ, встроенной в активную область светоизлучающей

структуры. Следовательно, для увеличения вклада ультрафиолетовой компоненты в излучение СИД, необходимо увеличивать плотность текущего через гетероструктуру тока. К сожалению повышение постоянного тока до значений, превышающих  $0,96 \pm 0,5$  А, приводит к локальному токовому перегреву структуры и деградации диода за счет образования, пронизывающих активную область СИД дефектов. Установлено, что образование этих дефектных каналов не приводит к генерации дополнительных центров излучательной рекомбинации в активной области структур.

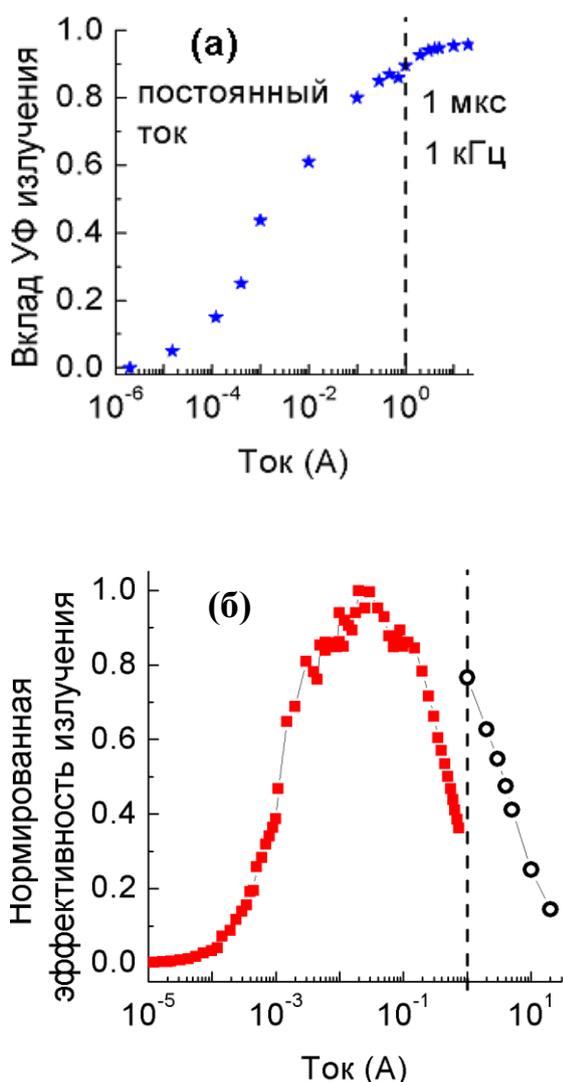


Рисунок 2 - (а) Доля УФ излучения в электролюминесценции СИД в зависимости от прямого тока. Слева от вертикальной линии – режим возбуждения постоянным током, справа – возбуждение импульсами тока (длительность импульса 1 мкс, частота повторения 1 кГц). (б) Нормированная на максимальное значение (6 %) квантовая эффективность излучения СИД. Слева от вертикальной линии – режим непрерывного возбуждения, справа – возбуждения импульсами тока (длительность импульса 1 мкс, частота повторения 1 кГц)

Для предотвращения перегрева диодов необходимо использовать импульсный режим возбуждения, что позволяет увеличить долю ультрафиолетовой компоненты излучения до  $97,5 \pm 0,5\%$  (см. рисунок 2 (б)) (при импульсном токе 20 А, с длительностью импульса 1 мкс для частот повторения 0,1 – 10 кГц).

Во втором параграфе главы, впервые продемонстрировано отрицательное дифференциальное сопротивление для ультрафиолетовых InGaN/GaN лазерных диодов. Рост тока от 4 мА до 14 мА сопровождается падением напряжения на 10 мВ, как это видно из рисунка 3(а). Ватт-амперная характеристика ЛД приведена на рисунке 3(б) Пороговый ток, при котором регистрировалось излучение света мощностью 4 пВт, равен 1,9 мА и соответствовал началу области ОДС. В области ОДС мощность излучения экспоненциально возрастает, достигая 20 мкВт при токе 15 мА. Далее мощность излучения возрастает с ростом тока почти линейно, а при токе превышающем 80 мА мощность излучения снова начинает резко возрастать. Необходимо отметить, рост интенсивности излучения на несколько порядков величины, сопровождается незначительным уменьшением ширины полосы УФ излучения, как это видно на рисунке 4(а). Резкое сужение этой полосы происходит только при токах, превышающих 80 мА. Таким образом, переход в режим лазерной генерации

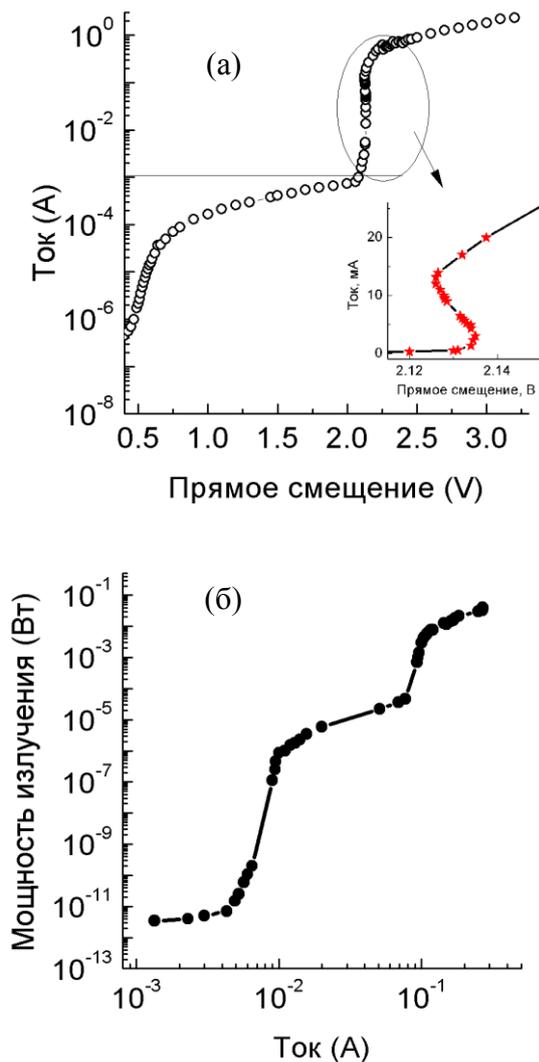


Рисунок 3 - (а) Вольтамперная характеристика лазерного диода. На вставке область отрицательного дифференциального сопротивления (б) Зависимость мощности излучения лазера от тока текущего через структуру

происходит только при токах  $> 80$  мА, а изменению мощности оптического излучения на 6 порядков величины при переключении между нижней и верхней ветвями S образной ВАХ наблюдается в светодиодном режиме излучения ЛД. При переходе в режим лазерной генерации УФ компонента в спектре излучения ЛД увеличивается от  $\sim 98,7\%$  при токе 100 мА до  $\sim 99,98\%$  при токах, превышающих 200 мА, как это видно на рисунке 4(б), за счет перекачки энергии возбуждения в излучающие моды.

Для объяснения ОДС область p-n перехода ЛД можно разделить на 3 зоны: гетеропереход p-AlGaIn/InGaIn, квантовая яма (КЯ) InGaIn и гетеропереход InGaIn/n-GaIn (см. рисунок 4(в)). Напряжение, приложенное  $U_{pn}$  к p-n переходу, распределяется между этими зонами  $U_{pn} = U_p + U_{qw} + U_n$ . Проводимость гетеропереходов, обеспечивающая попадание носителей зарядов в InGaIn КЯ не одинакова. При напряжении смещения, приложенном p-n переходу на начале участка ОДС проницаемость перехода p-AlGaIn/InGaIn для дырок выше, чем проницаемость перехода InGaIn/n-GaIn для электронов и InGaIn КЯ заполнена дырками. Небольшое повышение напряжения  $U_n$  на переходе InGaIn/n-GaIn приводит к инжекции

электронов в КЯ, что приводит к появлению дополнительного канала рекомбинации носителей заряда, т.е. к появлению люминесценции из InGaIn КЯ. Рост тока рекомбинации в InGaIn КЯ, сопровождается уменьшением её электрического сопротивления, что приводит к перераспределению напряжения на различных областях p-n перехода,  $U_{qw}$  уменьшается, а  $U_p$  и  $U_n$  возрастают. Сопротивление на переходе p-AlGaIn/InGaIn меньше, чем InGaIn/n-GaIn и основное возрастание приходится на  $U_n$ . Поскольку протекание электронов через барьер, созданный разрывами зон на гетерогранице InGaIn/n-GaIn, экспоненциально зависит от высоты барьера (т.е. от напряжения на переходе) увеличение  $U_n$  приводит резкому росту инжекции электронов в InGaIn КЯ, запуская механизм положительной обратной связи, ответственный за появление ОДС. В этом режиме ток через p-n переход ограничен скоростью инжекции электронов в КЯ с плотностью дырок, сильно превышающей плотность

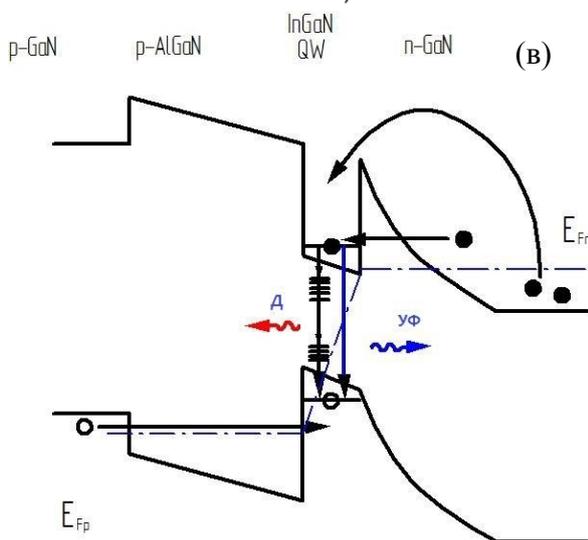
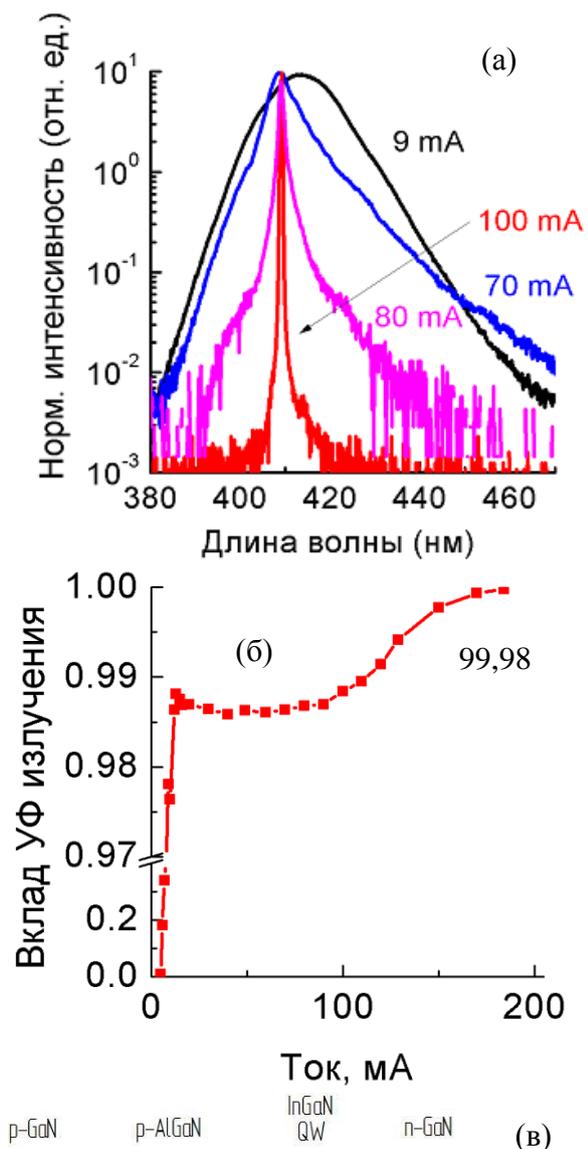


Рисунок 4 - (а) Спектр УФ излучения ЛД при различных токах накачки. (б) Зависимость вклада УФ компоненты в интегральную интенсивность излучения ЛД от текущего через гетероструктуру прямого тока. (в) Схематические изображения зонной диаграммы лазерного диода и процессов возбуждения люминесценции

электронов. Когда плотность электронов, инжектированных в InGaN КЯ, сравнивается с плотностью инжектированных туда дырок, процесс сверхлинейной инжекции электронов прекращается. В это момент на ВАХ заканчивается участок отрицательного дифференциального сопротивления, в на ватт-амперной характеристике резкое увеличение интенсивности излучения сменяется линейным ростом.

**Четвертая глава** посвящена люминесцентному анализу растворов нефтепродуктов и компонент моющих средств в воде, также конструированию и модернизации прототипа установки для определения концентрации этих загрязнителей. В первом параграфе главы описан разработанный нами прототип установки для определения степени загрязнения воды органическими примесями. Структурная схема первого варианта прототипа приведена на рисунке 5. В качестве источника возбуждения люминесценции (1) использовался полупроводниковый GaN лазерный диод, излучающий на длине волны 405 нм производства фирмы Sanyo (работающий в найденном нами режиме максимального подавления видимой компоненты в спектре его излучения), излучение которого возбуждает ФЛ в кювете с анализируемым веществом (2). Люминесценция из кюветы собиралась кварцевой линзой (3) и направлялось в кремниевый детектор (4) DET36A производства фирмы Thorlabs. Для измерения использовалась схема синхронного детектирования (синхронный детектор - 5). Излучение лазера модулировалось генератором (6). Для того чтобы уменьшить попадание на фотодетектор рассеянного лазерного излучения, с одной стороны,

использовалась геометрия возбуждения под 90 градусов к оси собирающей линзы с установкой диафрагмы (7), отрезающей свет, рассеянный на боковых стенках кюветы, с другой стороны, перед фотоприемником устанавливался поглощающий УФ излучение оптический интерференционный фильтр FEL450 производства фирмы Thorlabs (8) с коэффициентом пропускания на длинах волн 400- 410 нм не выше, чем  $10^{-4}$ .

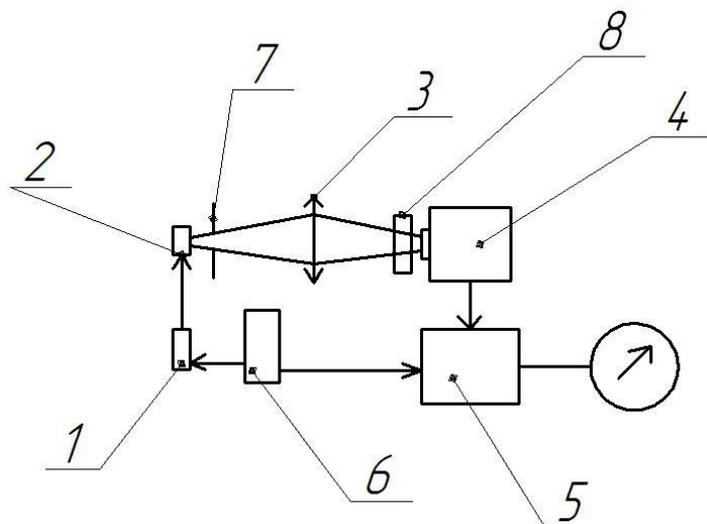


Рисунок 5 – Структурная схема прототипа установки. Описание элементов приведено в тексте

Во втором параграфе анализируется

загрязнение воды тяжелыми нефтепродуктами и приведены результаты использования разработанного прототипа установки для определения их концентрации. Исследуемым объектами были модельные смеси воды с различными нефтепродуктами, такими как, дизельное топливо и трансмиссионное масло ISO Viscosity Grade 320. При смешивании этих НП с водой образуются эмульсии. Проведено сравнение спектров ФЛ чистых нефтепродуктов (рисунок 6(а)) и эмульсий (рисунок 6(б)). Спектр эмульсии, образованной дизельным топливом, практически не отличается от спектра чистого дизельного топлива. С другой стороны, спектр эмульсии, образованной компонентами масла кардинальным образом изменяется. Полоса ФЛ обужается и демонстрирует сильный гипсохромный сдвиг (положение максимума смещается от 530 нм к 470 нм). Такое поведение говорит о том, что, либо в образовании эмульсии принимают участия только самые легкие фракции

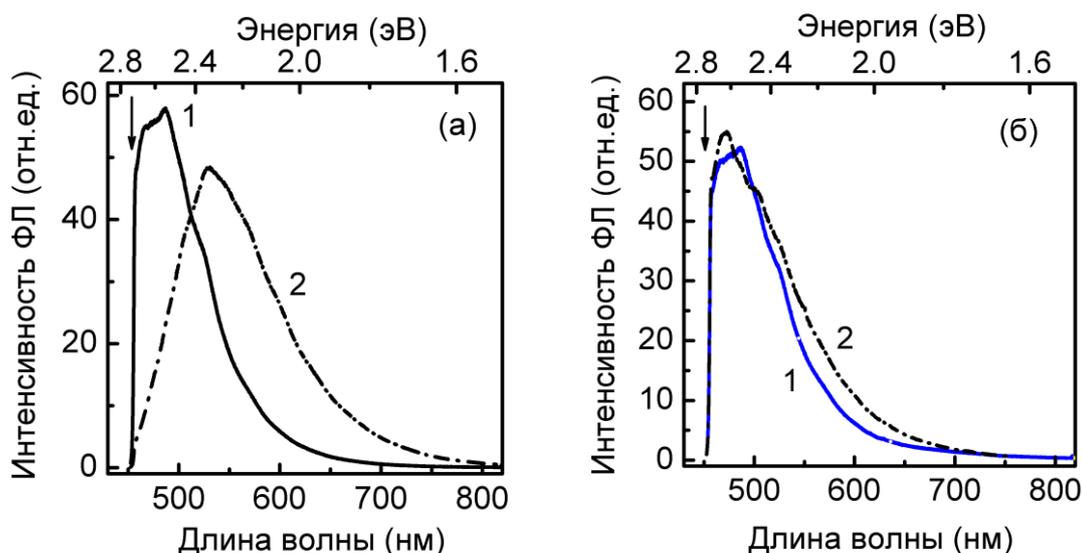


Рисунок 6 - (а) Спектры ФЛ дизельного топлива (1) и масла (2); (б) Спектры ФЛ эмульсии, образованной дизельным топливом (1) и маслом (2). Стрелками обозначен край пропускания оптического фильтра

углеводородов, из которых состоит масло, либо при взаимодействии масла с водой происходит не только смешивание, но и окисление или гидратация углеводородов при их взаимодействии с полярными молекулами воды. Показано, что минимальные измеряемые концентрации дизельного топлива и трансмиссионного масла в воде для выбранной оптической схемы прототипа установки составляют 40 и 4 мг/л, соответственно. Таким образом, как и ожидалось, чувствительность прототипа установки растет при увеличении доли тяжелых высокомолекулярных углеводородных соединений в составе НП. В третьем параграфе анализируются конструктивные особенности прототипа, ограничивающие его обнаружительную способность. Обосновывается выбор лазерного диода в качестве источника возбуждения люминесценции. Модернизация прототипа установки (см. рисунок 7) позволила увеличить обнаружительную способность. Измеряемые концентрации дизельного топлива и трансмиссионного масла в воде уменьшились до уровня 8 и 0,8 мг/л, соответственно. Четвертый параграф посвящен анализу загрязнения воды компонентами моющих средств. Проведены измерения фотолюминесценции водных растворов компонентов мыльных основ, показано,

что фотолюминесценция КМС при возбуждении УФ лазером с длиной волны 405 нм может использоваться для оценки их концентрации в водных растворах. Показано, что зависимость интенсивности фотолюминесценции мыльной основы Crystal SLS Free от ее концентрации в водном растворе линейна в диапазоне концентраций 1 – 1000 мг/л. В пятом параграфе описан построенный нами прототип электрохимической ячейки для очистки воды от органических примесей, на основе гетерокоагулятора.

Рассматриваются результаты

лабораторных исследований гетерокоагуляции компонентов моющих средств с помощью микрогальванопар на основе железных стружек, равномерно распределенных в сыпучем фильтрующем материале, находящемся в гетерокоагуляторе. Показана принципиальная возможность использования разработанного прототипа установки в качестве средства контроля состава обработанного в гетерокоагуляторе стока.

**В заключении** приводятся основные результаты и выводы настоящей работы.

В результате проведенных в работе исследований изучены электрофизические и оптические характеристики мощных светоизлучающих и лазерных диодов ультрафиолетового

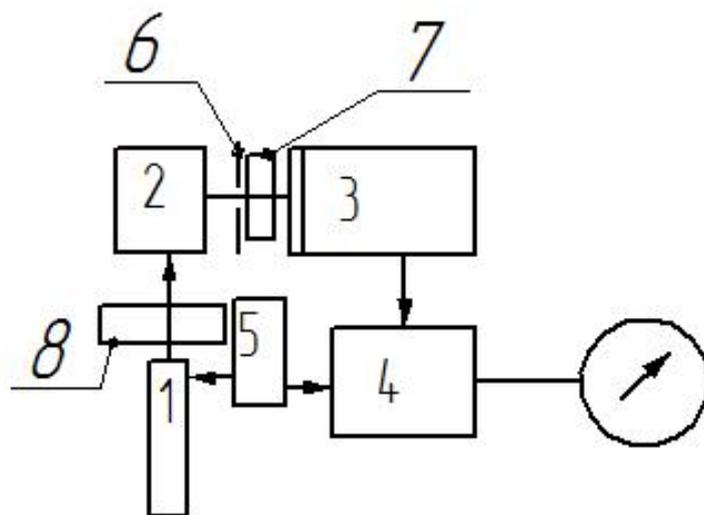


Рисунок 7 – Структурная схема модернизированного прототипа установки. (1) GaN лазерный диод, (2) кювета с анализируемым веществом (3) кремниевый детектор, (4) синхронный детектор (5) генератор тока, (6) диафрагма, (7) краевой оптический фильтр 450 нм, отсекающий излучение лазера, (8) полосовой оптический фильтр 410 (±5) нм

диапазона. Определены оптимальные условия возбуждения диодных структур, позволяющие минимизировать вклад дополнительных полос, приходящихся на видимую область спектра, в интегральную интенсивность их излучения. Сконструирован и изготовлен прототип установки для люминесцентного контроля загрязнений воды тяжелыми нефтепродуктами и компонентами моющих средств на основе мощных ультрафиолетовых лазерных диодов. Показана возможность использования прототипа установки при контроле концентрации примесей в процессе очистки воды в электрохимической ячейке, основанной на гетерокоагуляции компонентов моющих средств.

**Основные результаты и выводы** работы, заключаются в следующем:

1. Показано, что импульсное возбуждение светоизлучающих диодов фирмы Cree импульсным током 20 А, при длительности импульса 1 мкс и частоте повторения 0,1 – 1 кГц, позволяет повысить долю ультрафиолетового излучения до уровня не меньше, чем 97 %. Возрастание вклада ультрафиолетовой компоненты в излучение светоизлучающих диодов с ростом плотности текущего через гетероструктуру тока не связано с изменением квантовой эффективности излучения, а обусловлено насыщением канала излучательной рекомбинации через уровни дефектов в окрестности InGaN КЯ, встроенной в активную область СИД.
2. Установлено, что деградация светоизлучающих диодов за счет образования, пронизывающих активную область светоизлучающих диодов дефектов, формирующихся при локальном перегреве структуры, не приводит к генерации дополнительных центров излучательной рекомбинации в активной области структур.
3. Для ультрафиолетовых (405 нм) InGaN/GaN лазерных диодов впервые продемонстрировано отрицательное дифференциальное сопротивление. Переключение между нижней и верхней ветвями S образной ВАХ приводит к изменению мощности оптического излучения в светодиодном режиме на 6 порядков величины при увеличении тока от 3 мА до 15 мА. Появление отрицательного дифференциального сопротивления объясняется сверхлинейной инжекцией носителей заряда одного знака в высокоомную InGaN квантовую яму.
4. Показано, что в режиме лазерной генерации при возбуждении ультрафиолетового лазерного диода постоянным током можно уменьшить долю «дефектного» излучения в видимой области спектра до величин не выше чем  $2 \times 10^{-2} \%$ , за счет перекачки энергии возбуждения в излучающие моды.
5. Показано, что водные растворы компонентов моющих средств (Crystal SLS Free, лаурилсульфат натрия, глицерин) демонстрируют фотолюминесценцию в спектральном диапазоне 450–800 нм, при возбуждении излучением ультрафиолетового лазера 405 нм.
6. Разработан и изготовлен прототип установки, позволяющей проводить экспресс-анализ (с возможностью дальнейшей автоматизации) содержания компонентов моющих средств и тяжелых фракций нефти в воде без их экстракции и предварительного обогащения пробы.

Анализ основан на измерении интегральной фотолюминесценции в диапазоне 450-1000 нм. Контроль за относительным содержанием находящихся в воде органических примесей осуществляется, посредством изменения абсолютной величины сигнала интегральной люминесценции. Долговременные изменение интенсивности измеряемого сигнала не превышают  $\pm 12\%$ .

7. Изготовлен прототип электрохимической ячейки для очистки воды, основанный на гетерокоагуляции компонентов моющих средств. Подано заявление о выдаче патента Российской Федерации на полезную модель «Устройство для обработки сточных вод» Жуков А. Б, Жуков Б. Д, Шамирзаев В. Т. Заявление зарегистрировано 29.12.2015 под №2015157244.

**Основное содержание диссертации** опубликовано в следующих работах:

1. Шамирзаев В.Т. Краевая и дефектная люминесценция мощных InGaN/GaN ультрафиолетовых светоизлучающих диодов / В.Т. Шамирзаев, В.А. Гайслер, Т.С.Шамирзаев //Физика и техника полупроводников. – 2016. –Т.50. – С.1513-1518.

2. Шамирзаев В.Т. Отрицательное дифференциальное сопротивление в мощных InGaN/GaN лазерных диодах / В.Т. Шамирзаев, В.А. Гайслер, Т.С. Шамирзаев // Автометрия. –2016. – Т.52(5). –С.31-36.

3. Шамирзаев В.Т. Люминесцентный контроль загрязнения воды тяжелыми фракциями нефтепродуктов / В.Т. Шамирзаев, В.А. Гайслер, Т.С. Шамирзаев // Известия РАН. Серия физическая. – 2015. – Т.79(2). – С.186–190.

4. Shamirzaev V.T. Treatment and optical analysis of domestic and industrial wastewater / V.T. Shamirzaev, B.D. Zhukov, V.A. Gaisler, T.S. Shamirzaev // Solid State Phenomena. 2016. – V.247. – P.91-95.

5. Жуков Б.Д. Проблемы и перспективы вторичного использования компонентов очищенного бытового стока / Б.Д. Жуков, В.Т. Шамирзаев, А.Б. Жуков, А.В. Краснов // Сборник трудов II Всероссийской научной конференции с международным участием «Энерго- и ресурсоэффективность малоэтажных жилых зданий» г. Новосибирск 24 – 26 марта 2015 г., Институт теплофизики СО РАН. С.371-378.

6. Шамирзаев В.Т. Излучение дефектов в мощных ультрафиолетовых светоизлучающих диодах / В.Т. Шамирзаев, В.А. Гайслер, Т.С. Шамирзаев // Материалы XX Международного симпозиума «Наноп физика и наноэлектроника» Нижний Новгород 14 – 18 марта 2016 г. Т.2. – С.778-779.

7. Shamirzaev V.T. Treatment and optical analysis of domestic and industrial wastewater / V.T. Shamirzaev, B.D. Zhukov, V.A. Gaisler, T.S. Shamirzaev // Proceedings of “Third Asian school-

conference on physics and technology of nanostructured materials” Vladivostok, Russia, 19 – 26 August, 2015. – С.261-262.

8. Шамирзаев В.Т. Бистабильность излучения мощных InGaN/GaN лазерных диодов / В.Т. Шамирзаев, В.А. Гайслер, Т.С. Шамирзаев // Материалы XV международной молодежной конференции по люминесценции и лазерной физике, с. Аршан, Республика Бурятия, 18–24 июля 2016 г. – С.171-172

9. Козлова В.В. Гетерокоагуляция примесей бытовых сточных вод / В.В. Козлова, В.Т. Шамирзаев // Материалы международной Российско-Казахстанской школы-конференции студентов и молодых ученых «Химические технологии функциональных материалов» г. Новосибирск 8-11 июня 2015 г. – С.130-131.

Подписано в печать 12.10.2016 Формат 60x80/16

Бумага офсетная. Тираж 100 экз. Печ. л. 1,25

Заказ №1437

---

Отпечатано в типографии

Новосибирского государственного технического университета

630073, г. Новосибирск, пр.К.Маркса, 20.