



## СВЕТОДИОДЫ СРЕДНЕВОЛНОВОГО ИК-ДИАПАЗОНА НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР $A^3B^5$ В ГАЗОАНАЛИТИЧЕСКОМ ПРИБОРОСТРОЕНИИ. ВОЗМОЖНОСТИ И ПРИМЕНЕНИЯ

Б. Матвеев, д.ф.-м.н., [bmat@iropt3.ioffe.ru](mailto:bmat@iropt3.ioffe.ru),  
Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе  
РАН, Санкт-Петербург

Представлена история отечественных работ по созданию газоанализаторов на основе фотонных источников и приемников излучения. Охвачены работы по изучению возможностей светодиодов средневолнового диапазона спектра (3–5 мкм) на основе гетероструктур  $A^3B^5$ , проводимые в ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН. Рассмотренные исследования связаны с развитием новых подходов в конструировании таких светодиодов и с их специфическими свойствами, используемыми в системах количественного и качественного анализа газовых смесей.

**Ф**ункциональные возможности приборов постоянно расширяются, что связано с непрерывным процессом совершенствования ранее созданных электронных компонентов и рождением новых. Главным образом, это касается компонентов на основе полупроводников. Среди них важное место занимают оптоэлектронные диодные пары – источник-приемник (оптопары), работающие в первом окне прозрачности атмосферы (3–5 мкм). В этом диапазоне спектра находятся также характеристические полосы поглощения многих промышленных и природных газов ( $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  и некоторых других). Ранее в обзоре [1] уже была освещена роль Физико-технического института им. А.Ф.Иоффе в создании светодиода (СД) как ключевой составляющей такой оптопары. Однако та работа была крайне лаконична и не охватывала всех аспектов рассматриваемого

## LIGHT EMITTING DIODES WITH MEDIUM-WAVE IR BAND BASED ON HETEROSTRUCTURES $A^3B^5$ IN GAS-ANALYSIS INSTRUMENT ENGINEERING. CAPABILITIES AND APPLICATIONS

*B. Matveev, Doctor of Physical and Mathematical  
Sciences,  
bmat@iropt3.ioffe.ru,  
Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian  
Academy of Sciences, Saint Petersburg*

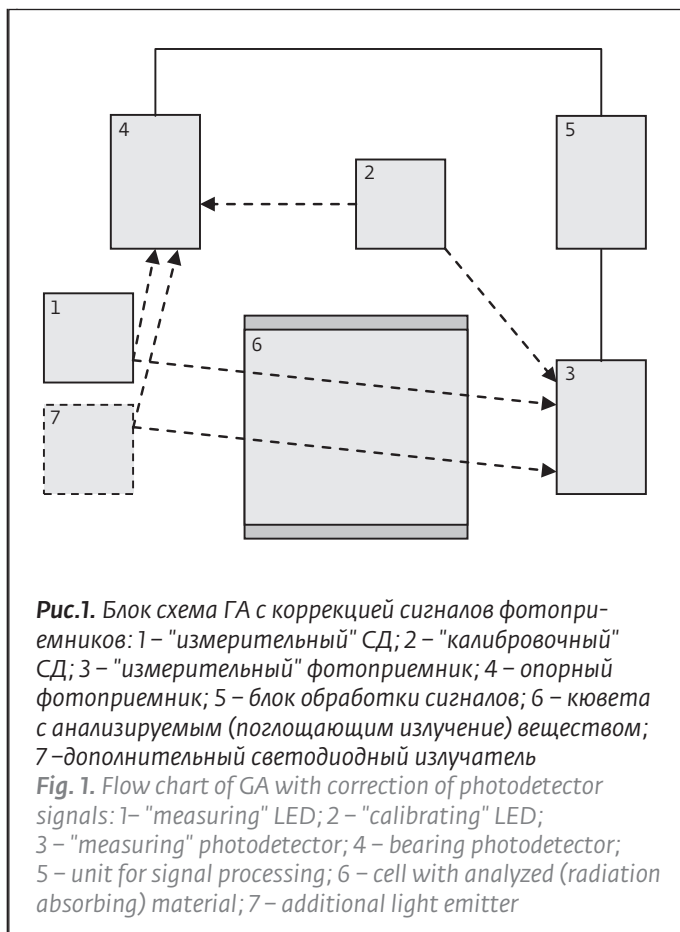
The history of national works on the creation of gas analyzers based on photon sources and detectors of radiation is set forth in retrospect. Studies concerning the capabilities of light emitting diodes with medium-wave spectrum band (3–5  $\mu m$ ) based on heterostructures  $A^3B^5$ , which were carried out in Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences, are covered in the article. Studies are connected with the development of new approaches in the design of such light emitting diodes and their specific properties used in the systems of quantitative and qualitative analysis of gas mixtures.

**F**unctional capabilities of the devices are constantly expanded and it is connected with the continuous process of improvement of the electron components which were designed earlier and generation of new components. For the most part, it applies to the semiconductor components. Optoelectron pairs have significant role among them: source-detector or optocouplers operating in the first atmospheric transparency window (3–5  $\mu m$ ). Characteristic bands of the absorption of many industrial and natural gases ( $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  and several other gases) are located in this spectrum range. The role of Ioffe Physical-Technical Institute in the creation of key component of such optocoupler – light emitting diode (LED) has been covered earlier in the review [1]. However, that work was laconic and did not cover all aspects of the considered subject matter. In particular, such important peculiarity of the medium-wave IR emitters as their capability to

вопроса. В частности, не были упомянуты такие важные особенности средневолновых ИК-излучателей, как их способность генерировать отрицательную люминесценцию. Не были также освещены вопросы применения подобных СД в газоаналитической аппаратуре, построенной на использовании результатов измерений ослабления излучения при его прохождении через анализируемую газовую смесь. В предлагаемой статье сделана попытка восполнить этот пробел, осветить способы повышения эффективности работы оптопар – СД-фотоприемник. Рассмотрены также конструкции газоанализаторов (ГА), предложенные учеными института в разные годы и реализованные затем в промышленных ГА.

Работы по изучению возможностей использования СД средневолнового ИК-диапазона (3–5 мкм) в ГА, основанных на измерении прозрачности воздуха на выделенных длинах волн, были начаты по инициативе профессора Д.Н.Наследова [2]. Они стали естественным продолжением работ по синтезированию и исследованию узкозонных соединений InSb и InAs в созданной им в 1951 году в ФТИ им. А.Ф.Иоффе лаборатории электронных полупроводников. К моменту начала "светодиодных" работ соединения  $A^3B^5$  уже зарекомендовали себя в качестве материала, используемого для полупроводниковых лазеров. Базовый вклад в их создание внесли работы сотрудников ФТИ, коллектив которого в 1964 году был отмечен Ленинской премией. Работы были посвящены изучению рекомбинационного излучения в GaAs. Отсюда и характерные для того времени названия газетных статей, посвященных диодным лазерам: "Гиперболоиды" профессора Наследова" [3], "Луч из сказки" [4].

Развитие работ по разработке средневолновых СД было поддержано и Академией наук, и отраслевыми организациями. Уже в апреле 1972 года за оперативное решение проблемы создания первых образцов СД, излучающих на длине волны 4,2 мкм и работающих при комнатной температуре, а также за обоснование нового перспективного направления в создании анализаторов газов директор ФТИ академик В.М.Тучкевич получил благодарственное письмо за подписью руководителя предприятия п/я Р-6900 Г.Н.Кирикова. Важность этого события была столь велика, что за первенство в использовании таких СД на юридическом поле боролись и ФТИ, и Особое КБ Технической

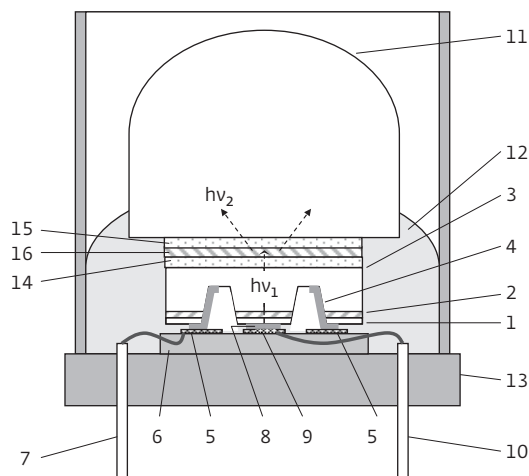


generate negative luminescence was not mentioned. Also, the issues of application of similar LEDs in gas-analysis equipment designed on the basis of the results of radiation attenuation measurement upon radiation propagation through the analyzed gas mixture were not covered. Attempt to fill up this gap, cover the methods of performance enhancement of the optocouplers – LED-photodetector is made in the article. Also, the constructions of gas analyzers (GA) suggested by the institute scientists in different periods and afterwards, which were implemented in industrial GAs, are considered.

Works concerning the study of capabilities of use of the LED with medium-wave IR band (3–5  $\mu\text{m}$ ) in GAs based on the measurement of air transparency on designated wavelengths were commenced at the initiative of Professor Nasledov D.N. [2]. They became natural continuation of the works related to the synthesizing and research of narrow-band compounds InSb and InAs in the Laboratory of Electron Semiconductors organized in Ioffe Physical-Technical Institute (PTI) in 1951. By the moment of commencement of "light emitting diode" works, the compounds  $A^3B^5$  have proved to be good material

кибернетики ЛПИ [5]. Многие сотрудники ФТИ были заняты исследованиями методов оптимизации конструкции ГА. Основная трудность создания ГА стала понятной с самого начала работ – температурная нестабильность интенсивности СД на фоне небольших изменений полезного сигнала. Поэтому уже одна из самых первых конструкций "светодиодных" ГА (без механического прерывателя потоков излучения) предусматривала для корректировки температурной нестабильности наличие опорного канала в виде световода [6].

И все же работы по новому, как теперь принято говорить инновационному, направлению продвигались недостаточно быстро. Одной из причин стало то, что предложенные варианты конструкций СД были основаны на использовании "объемных" материалов – арсенида индия (для длин волн 3,8–4,2 мкм) [5] и твердого раствора  $\text{InGa}_{1-x}\text{As}_x$  ( $x < 0,06$ ) ( $\lambda = 3,3\text{--}3,7$  мкм) [7, 8]). Поэтому они не обладали многими преимуществами гетероструктур, такими как контролируемое электрическое ограничение области рекомбинации инжектированных носителей заряда, вывод рекомбинационного излучения через широкозонные полупроводниковые слои ("окна"). Кроме этого, квантовый выход в компенсированном арсениде индия, предложенном в работе [5] в качестве активной области для получения излучения на длине волны 4,2 мкм, был крайне низок. Поэтому вполне закономерно, что второе дыхание в развитии исследований появилось лишь после освоения эпитаксиальной технологии роста гетероструктур на основе арсенида индия. Ее под руководством профессора А.А.Рогачева развивали в лаборатории электронных полупроводников Н.М.Стусь и Г.Н.Талалакин [9] в сотрудничестве с Н.В.Зотовой. Лишь через пять лет удалось добиться существенного улучшения характеристик СД. Результату предшествовали работы, проводимые в рамках долгосрочного хозяйственного договора по теме "Исследования возможности создания газоанализатора на основе твердотельного источника излучения", заключенного между Министерством приборостроения, средств автоматизации и систем управления (ВНИИАП, Киев) и ФТИ. Сотрудничество и договорная работа ФТИ с организациями на Украине по разработке СД и ГА продолжались с 1978 до 1992 года. В 1983 году были впервые созданы неохлаждаемые СД на основе нового твердого раствора  $\text{InAsSb(P)}$ , работающие на длинах волн более 4,3



**Рис.2.** Схема средневолнового СД на основе полупроводников III-V [26]: 1 – контактный слой p-типа, 2 – слой n-типа, 3 – световыводящая поверхность подложки n-типа, 4 – катод, 5 – контакт к катоду на контактной плате, 6 – контактная плата на основе Si, 7 – контакты к катоду, 8 – анод, 9 – контакт к аноду на Si плате, 10 – контакт к аноду, 11 – линза из Si в форме полушеры Вейерштрасса, 12 – эпоксидная смола, 13 – корпус СД. Оптически возбуждаемый СД: 3 – GaAs, 13 – корпус ТО-39, 14, 15 – оптические клеи, 16 – пластина из InSb (или иной "фосфор",  $h\nu_1 > h\nu_2$ ). Электрически возбуждаемый СД: 1-p – InAsSbP, 2 – n-InAs(Sb), 3 – n + – InAs, 13 – корпус в виде винта, 14, 15, 16 – оптические клеи ( $h\nu_1 = h\nu_2$ )

**Fig. 2.** Scheme of medium-wave LED based on semiconductors III-V [25]: 1 – contact layer of p-type, 2 – layer of n-type, 3 – light output surface of base layer of n-type, 4 – cathode, 5 – connection terminal for cathode on contact plate, 6 – contact plate based on Si, 7 – connection terminals for cathode, 8 – anode, 9 – connection terminal for anode on Si plate, 10 – connection terminal for anode, 11 – Si lens in the form of Weierstrass hemisphere, 12 – epoxy resin, 13 – LED frame. Optically excited LED: 3 – GaAs, 13 – body TO-39, 14, 15 – optical adhesives, 16 – InSb (or other "phosphor",  $h\nu_1 > h\nu_2$ ) plate. Electrically excited LED: 1-p – InAsSbP, 2 – n-InAs(Sb), 3 – n + – InAs, 13 – frame in the form of propeller, 14, 15, 16 – optical adhesives ( $h\nu_1 = h\nu_2$ )

which can be used for semiconductor lasers. Fundamental contribution to their design was made by the works of PTI; this team was awarded to the Lenin Prize in 1964. Works were devoted to the study of recombination radiation in GaAs. Thus, the headings which were typical for that time were given to the articles devoted to the GaAs-based lasers: "Hyperboloids" of Professor Nasledov" [3], "Beam from Fairy-Tale" [4].

Expansion of works connected with the development of medium-wave LEDs was supported by



мкм [10]. Помимо этого, и СД на основе InGaAs, уже ставшие "традиционными", отныне стали выпускаться в гетероэпитаксиальном исполнении. Наряду с этим заметим, что эпитаксиальная технология изменила представление и о "правильной" длине волны максимума излучения СД из арсенида индия – отныне этот максимум для нелегированной активной области из InAs находится в области 3,3–3,4 мкм (300К), соответствующей его энергетическому зазору [11].

В отличие от прежнего технического решения [5], предполагавшего для формирования направленного пучка излучения применять рефлекторы, А.А.Рогачев предложил использовать одно из замечательных свойств СД – их высокую яркость. На сегодняшний день достигнутая яркость для лучших средневолновых образцов СД эквивалентна яркости абсолютно черного тела, нагретого до 1250 К [11]. Именно яркость, а не интегральная мощность излучения, стала ключевым свойством, позволившим создать макет высокочувствительного анализатора метана с относительно малыми габаритами. Благодаря небольшим размерам излучающей области СД, его использовали

the Academy of Sciences and industry organizations. In April 1972 Tuchkevich V.M., Academician, Director of PTI, received\* recognition letter for the operative solution of the issue connected with the design of the first samples of LEDs emitting on the wavelength of 4.2  $\mu\text{m}$  and operating at room temperature, and for the justification of new prospective area in the creation of gas analyzers of the year. Significance of this event was so great that PTI and Special Design Engineering Bureau of Technical Cybernetics of Leningrad Polytechnic Institute (LPI) were in contention for the first place in the area of use of such LEDs in the legal field [5]. Many PTI employees were involved in the study of methods of GA structural optimization. The main challenge in GA design became clear from the moment when the works were commenced – temperature instability of LED intensity against the background of insignificant changes of desired signal. Therefore, one of the first constructions of "light emitting diode" GAs (without mechanical chopper of radiation flux) provided the presence of reference channel [6] in the form of light guide for the correction of temperature instability.

But still, works connected with the new, or as it is commonly accepted to say, innovative trend expanded with insufficient speed. One of the reasons

\* Letter signed by Kirikov G.N., Director of Enterprise, P.O.Box P-6900



в диспергирующей оптической схеме со сферическим зеркалом с плоской дифракционной решеткой. Спектральное разрешение схемы было не хуже 0,02 мкм, что оказалось достаточным для измерения пропускания в области основной линии поглощения метана (3,32–3,34 мкм). Изготовленный макет ГА (габариты 350×150×200 мм) с фотосопротивлением из PbSe в качестве фотоприемника и СД на основе p-InGaAs/n-InGaAs/p-InAs обеспечивал обнаружение метана с предельной концентрацией в газовой смеси – 0,002 об. мол.% [12].

Конструкция, предложенная А.А.Рогачевым, получила дальнейшее развитие и в многокомпонентных анализаторах. Она позволяла исследовать и измерять спектры пропускания газов при электронном сканировании спектров с помощью монолитных линеек СД [13], а также измерять концентрации газов в широком спектральном диапазоне при использовании комплекта дискретных СД и вогнутой дифракционной решетки [14].

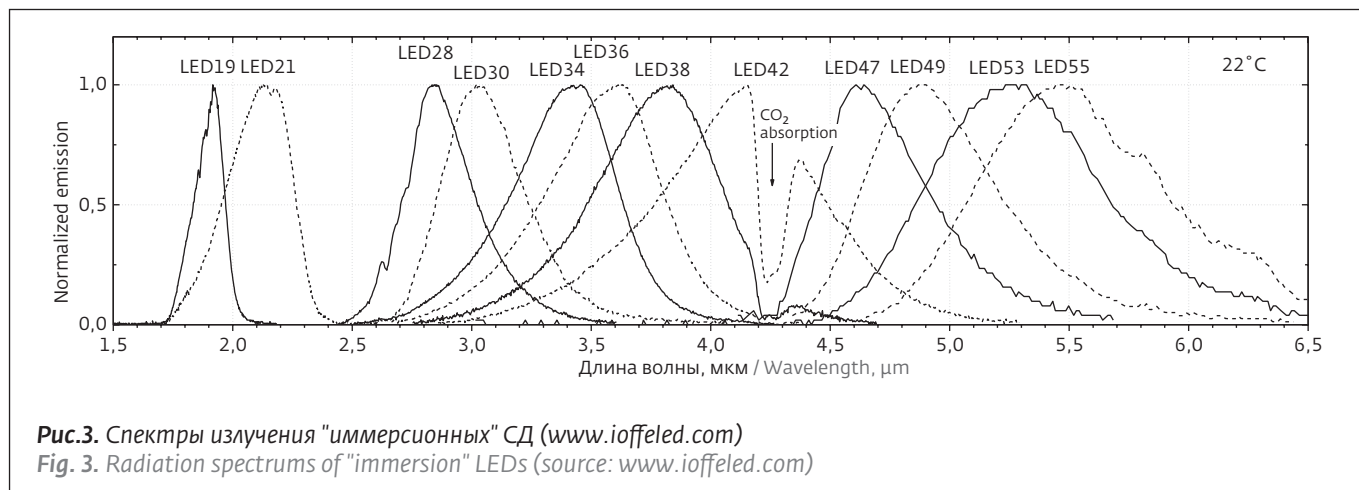
Развал отраслевой науки, последовавший за развалом СССР, не позволил коллективу авторов и заявителю изобретения [14] продолжить работы и довести опытные образцы до промышленного выпуска. Однако работы в ФТИ не прекращались, в том числе благодаря контактам с зарубежными специалистами [15, 16]. Сотрудничество ФТИ и Технического Исследовательского Центра Финляндии (VTT) позволило разработать и создать миниатюрный светодиодный спектрометр. При габаритах, близких к размерам спичечного коробка, его оптическое разрешение в области 3 мкм в каждом из семи измерительных каналов составляло 60 нм [15]. Это было достаточным условием для проведения качественного анализа сложных смесей веществ. Пример такого качественного анализа, основанного на индивидуальных особенностях спектров поглощения различных углеводородов, можно найти в [16].

В 1994 году была предложена одна из самых удачных конструкций недисперсионных инфракрасных (NDIR) ГА [17], впоследствии ее использовали в своих серийных приборах РНИИ "Электронстандарт" [18, 19], ООО "Эми" и их дочерние компании. На рис.1 приведена блок-схема одного из предложенных в [17] вариантов: при поочередном включении светодиодов 1 и 2 формируется система из четырех сигналов (по два одновременных сигнала с каждого фотоприемника 3 и 4). При этом излучение одного из СД

consisted in the fact that suggested variants of the LED constructions were based on the use of "bulk" materials – indium arsenide (for wavelengths of 3.8–4.2 μm) [5] and solid solution InGa<sub>1-x</sub>As<sub>x</sub> (x<0.06) (λ=3.3–3.7 μm) [7, 8]). Therefore, they did not have many advantages of the heterostructures, which are similar to such advantages as controlled electrical constraint of recombination region of injected charge carriers, recombination radiation coupling through wide-band gap semiconductor layers ("windows"). Besides, quantum yield in the compensated indium arsenide suggested in the capacity of active region for the obtainment of radiation on the wavelength of 4.2 μm in [6] was extremely low. That is why, it is not surprising that development of studies found new lease of life only after the assimilation of epitaxial technology of structures growth on the basis of indium arsenide. It was developed under the supervision of Professor Rogachev A.A. in the Laboratory of Electron Semiconductors by the employees Stus N.M. and Talalakin G.N. [9]. Only after five years they managed to improve LED characteristics considerably. Works carried out within the framework of long-term commercial agreement with the title "Research of Capabilities of Gas Analyzer Design on the Basis of Solid-State Radiation Source"\* concluded between the Ministry of Instrument-Making, Automation Facilities and Control Systems (All-Union Research Institute of Analytical Instrument Engineering, Kiev) and PTI preceded to the result. In 1983 uncooled LEDs based on the new solid solution InAsSb (P), which functioned on the wavelengths of more than 4.3 μm [10], were designed for the first time. In addition, InGaAs-based LEDs, which have become "traditional" already, also obtained hetero-epitaxial form. Also, it should be noted that epitaxial technology changed the concept of the "correct" wavelength of maximum LED radiation from indium arsenide – henceforth this maximum for undoped active regions from InAs was located in the region 3.3–3.4 μm (300 K) corresponding to its energy gap [11].

As opposed to the former technical solution [5], which suggested the application of reflectors for the formation of directed radiation beam, A.A.Rogachev offered to use one wonderful property of LEDs – their high brightness. As of today, the brightness achieved for the best samples of LEDs is equivalent to the brightness of the absolute black

\* Cooperation and contractual work of PTI with Ukrainian organizations on the development of LED and GA continued up to 1992.



(это "калибровочный" СД - 2) не проходит через кювету. Для такого ГА существует "инвариантный" параметр А, состоящий из комбинации четырех сигналов с фотоприемников -  $S_k^i$ , где верхние индексы - номера источников ( $i=1, 2$ ), а нижние индексы - номера приемников излучения ( $k=3, 4$ ).

$$A = \frac{S_3^1}{S_4^1} \cdot \frac{S_4^2}{S_3^2}$$

body heated up to 1250 K [11]. Specifically brightness, but not integrated radiation power, became the key property which made it possible to create the prototype of high-sensitive methane analyzer with relatively small dimensions. Due to the small area of LED emission region, it was placed into the dispersive optical scheme with spherical mirror and plane diffraction grating. The spectral resolution of used grating was not worse than  $0.02 \mu\text{m}$  and it turned out to be enough for the transmission



Значение параметра зависит лишь от степени ослабления излучения СД за счет его поглощения анализируемым веществом (газом), помещенным в кювету. Поэтому вычисляемое микропроцессором значение параметра  $A$  не зависит ни от изменения индивидуальных свойств фотоприемников, ни от изменения свойств СД. Известно, что изменения свойств СД проявляются, например, при изменении их собственной температуры под действием температуры окружающей среды. Подобная схема и способ обработки сигнала приводят к получению измерительных данных, слабо подверженных влиянию температурных изменений параметров СД и фотоприемников. Такой метод измерений может быть распространен и на схему с большим числом элементов, например (см. рис.1) для двух измерительных СД (1, 7) и одного "калибровочного" СД (5).

В ряде случаев, например в отсутствие требований высокой точности измерений ГА и/или при возможности проведения калибровки нуля отсчета непосредственно перед измерениями "калибровочный" СД может быть и вовсе опущен (на рис.1 это эквивалентно отсутствию позиций 2 и 7). Такая оптическая схема включает в себя, например, лишь два фотоприемника, один СД и сферическое зеркало [16]. Схема была реализована в портативных ГА углекислого газа ГИАМ-302, созданных на основе СД, излучающего на длине волны 4,2 мкм, и фотоприемника на основе PbSe (ГА выпускало предприятие НПО "Аналитприбор", Смоленск).

Следующий важный этап в развитии ГА на основе СД был вызван началом использования иммерсионного сопряжения чипов СД с оптическими элементами, например с кремниевыми линзами и оптическими волокнами с использованием "оптического клея" из халькогенидного стекла с высоким показателем преломления ( $n=2,4$ ) [20-26]. Благодаря такому сопряжению и ряду других усовершенствований конструкции чипа СД (рис.2), удалось существенно (в 3-5 раз) повысить коэффициент вывода излучения из полупроводника и создать целый ряд эффективных СД с длиной волны от 2 до 5,5 мкм (рис.3) и узкой диаграммой направленности [12, 24, 26]. Впоследствии использование иммерсионных слоев на основе халькогенидных стекол было "продублировано" во многих работах, посвященных фотодиодам [27], а также оптически возбуждаемым СД на основе  $A^4B^6$  [28]. Создание же технологии серийного

measurement in the region of principal line of methane absorption (3.32-3.34  $\mu\text{m}$ ). Made prototype of GA (dimensions 350x150x200 mm) with PbSe photoresistor in the capacity of photodetector and LED based on p-InGaAs/n-InGaAs/n-InAs provided the detection of methane with the limit concentration in gas mixture of 0.002 mol% [12].

Construction which was offered by A. A. Rogachev got its further development in the multi-component analyzers. They made it possible to study and measure transmission spectrums of gases upon the scanning of spectrums with the help of monolithic LED arrays [13] and measure gas concentrations in wide spectral range using the set of discrete LEDs and concave grating [14].

Collapse of sectoral science which followed the dissolution of the USSR did not allow for the group of authors and invention applicant [14] to continue works and accomplish the industrial production of prototype. However, execution of works in PTI did not stop and it was possible thanks to the contacts with foreign specialists [15, 16]. Cooperation of PTI and Technical Research Center of Finland (VTT) made it possible to develop and design the miniaturized light emitting diode spectrometer. With the dimensions which are close to the size of matchbox, its optical resolution in the region of 3  $\mu\text{m}$  in each of seven measurement channels was 60 nm. It was sufficient condition in order to carry out the qualitative analysis of complex mixtures [15]. Example of such qualitative analysis based on the individual peculiarities of the absorption spectrums of different hydrocarbons can be found in [16].

In 1994 one of the best constructions of non-dispersive infrared GAs (Non Dispersional Irradiation - NDIR) [17] was offered and subsequently it was used in commercially produced devices by the Russian Research Institute "Elektronstandart" [18, 19], LLC "Emi" and their subsidiary companies. In Fig. 1 the flow chart of one variant suggested in [17] is given: upon sequential switching of light emitting diodes 1 and 2 the system of four signals is formed (two simultaneous signals per each photodetector 3 and 4). Radiation of one LED (which is "calibrating" LED-2) does not propagate through the cell. In the paper [17] it is shown that there is parameter  $A$ , combination of signals from photodetectors -  $S_k^i$  where the indices  $i, k$  refer to the numbers of elements

$$A = \frac{S_3^1}{S_4^1} \cdot \frac{S_4^2}{S_3^2}$$



производства "иммерсионных" СД на основе  $A^3B^5$  позволило начать использование этих излучателей во многих отраслях промышленности. В упомянутых ранее портативных анализаторах ГИАМ-302 и медицинских капнографах [29] СД позволяли измерять концентрацию углекислого газа и параметры дыхания пациента. Конструкция небольших по размеру СД, состыкованных с вогнутыми отражателями, использовалась при создании узконаправленных пучков излучения. Их применяют в трассовых (с длиной оптического пути до 100 м) ГА, являющихся частью систем обеспечения безопасности на нефтеперерабатывающих заводах [30]. На основе иммерсионно сопряженных чипов СД с оптическими элементами также построены конструкции миниатюрных оптико-акустических сенсоров [31], в которых ввод сходящегося пучка излучения в оптико-акустическую ячейку производится через окно с малыми размерами.

### ВМЕСТО ЗАКЛЮЧЕНИЯ

С момента начала работ над созданием ГА на основе ИК-светодиодов конструкции последних претерпели существенные изменения, а в конфигурацию ГА, предложенных Д.Н.Наследовым и его сотрудниками, было внесено немало новшеств. Однако, даже имея в виду успешное и многолетнее сотрудничество ФТИ и его дочерних предприятий с организациями, производящими ГА, не следует полагать, что все научные и технические проблемы в создании и использовании средневолновых СД уже решены и нет оснований для сюрпризов. Хорошие перспективы открываются для использования СД в оптико-акустических ГА [26, 32]; в оптических схемах спектрометров на основе линеек и матриц, изготовленных по технологии флип-чип, в которых снижено взаимовлияние элементов [33]; при использовании согласованных пар СД-фотодиод, в том числе волоконно-оптических [23], позволяющих реализовать минимальное из всех существующих компонентов энергопотребление газового сенсора [34]. Возможно, многим покажется странным, что для эффективной работы ГА в условиях повышенных температур на СД нужно подавать обратное ("запорное") напряжение, инициирующее отрицательную люминесценцию [35, 36, 37], а для получения коэффициента полезного действия, превышающего 100%, можно пользоваться "обычными" иммерсионными СД на основе узкозонных гетероструктур  $A^3B^5$  [38].

Parameter value depends only on the degree of LED radiation attenuation by the absorption of analyzed material (gas) placed into the cell. Therefore, the value of parameter A calculated by microprocessor does not depend on the variation of individual properties of photodetectors and LEDs which occur, for example, during the change of their own temperatures or environmental temperature. Similar scheme and method of the signal processing, which result in the obtainment of measurement data, are poorly influenced by the temperature parameter changes of LEDs and photodetectors. Such method of measurements can be applied to the scheme with large amount of elements, for example, (see Fig. 1) for two measurement LEDs (1, 7) and one "calibrating" LED (5).

In a number of cases, for example, upon the absence of the requirement of high accuracy of GA measurements, and/or if it is necessary to calibrate the reference zero right before the measurements, "calibrating" LED can be removed (in Fig. 1 it is equivalent to the absence of items 2 and 7). Such optical scheme includes only two photodetectors, one LED and spherical mirror [16]. The scheme was implemented in portable GAs of carbon dioxide GIAM-302, which work well in practice, designed on the basis of the LED radiating on the wavelength of  $4.2 \mu\text{m}$  and photodetector based on PbSe (photodetector was produced by Scientific Production Association "Analitpribor", Smolensk).

The next important stage in the development of GAs based on LED was triggered by the beginning of use of immersion conjugation of LED chips with optical elements, for example, with silicone lenses and optical fibers, and with use of "optical adhesive" consisting of chalcogenide glass with high refraction index ( $n=2.4$ ) [20–26]. Thanks to such conjugation and number of other improvements of the construction of LED chip (Fig. 2), it was possible to increase considerably (by 3–5 times) the coefficient of radiation coupling from semiconductor and design a number of efficient LEDs with the wavelength of 2 to  $5.5 \mu\text{m}$  (Fig. 3) and narrow directional diagram [12, 24, 26]. Subsequently, use of immersion layers for the improvement of efficiency of medium-wave optoelectronic devices was repeated in many papers devoted to photodiodes [27] and optically excited LEDs based on  $A^4B^6$  [28]. And creation of the technology of batch production of immersion LEDs based on  $A^3B^5$  made it possible to start using these emitters in many branches of industry. In medical capnographs MPR 6–03 "Triton" LEDs allowed measuring the patient breathing parameters [29] and in above-mentioned portable analyzers GIAM-302 – concentration of carbon dioxide. Construction



Но таковы факты, а спорить с ними – неблагоприятное занятие; гораздо важнее научиться с максимальной эффективностью использовать особенности средневолновых СД для того, чтобы двигаться дальше вперед и удивлять потребителей новыми возможностями оптико-электронной аппаратуры.

Автор выражает благодарность сотрудникам группы диодных оптопар лаборатории инфракрасной оптоэлектроники ФТИ им.А.Ф.Иоффе РАН.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Закгейм А.Л., Яковлев Ю.П.** Светодиоды: история и перспективы. – Петербургская ленинградская школа электроники/ Под ред. Алферова Ж.И. – Изд. СПбГЭТУ "ЛЭТИ", 2013.
2. **Емельяненко О.В., Колчанова Н.М., Михайлова М.П., Яковлев Ю.П.** Роль Дмитрия Николаевича Наследова в становлении и развитии физики и техники полупроводников  $A^{III}B^V$  (к 100-летию со дня рождения). – ФТП, 2003, т. 37, №8, с.897–900.
3. **Мишин Г., Стволинский Ю.** "Гиперболоиды" профессора Наследова. – Газета "Ленинградская Правда", 10.03.1966.
4. **Мишин Г., Стволинский Ю.** Луч из сказки. – Газета "Ленинградская Правда", 17.03.1964.
5. А.с. 569916 СССР. Газоанализатор/ Краснов В.И., Малейко Л.В., Цветков В. А., Юревич Е.И.
6. А.с. 419772 СССР. Устройство для количественного измерения компонент среды, прозрачной в какой-либо части спектра светового излучения/ Грабов М.В., Иванов Г.А., Малкин А.С. и др.
7. А.с. 755116 СССР. Светодиод/ Зотова Н.В., Алиев М, Рогачев А.А., Черняев В.Б.
8. **Бурдуков Ю.М., Зотова Н.В., Наследов Д.Н., Страхилевич Э.Е.** Фото- и электролюминесценция твердых растворов  $In_xGa_{1-x}As$ . – ФТП, 1970, т. 4, № 10, с. 1906–1909.
9. **Талалакин Георгий Николаевич** (1931–2003). – ФТП, 2012, т. 46, №1, с. 132–143.
10. **Есина Н.П., Зотова Н.В., Матвеев Б.А. и др.** Длинноволновые неохлаждаемые светодиоды на основе твердых растворов  $InAsSbP$ . – Письма в ЖТФ, 1983, т.9, №.7, с. 391 – 395.
11. **Зотова Н.В., Ильинская Н.Д., Карандашев, С.А. и др.** Источники спонтанного излучения на основе арсенида индия (обзор). – ФТП, 2008, т.42, №6, с. 641–657.
12. **Есина Н.П., Зотова Н.В., Марков И.И. и др.**

of the LEDs which are small in size and coupled with concave reflectors was used in the generation of straight radiation beams. They are used in trace (with the length of optical path up to 100 m) GAs which are the part of safety control systems at oil refineries [30]. Constructions of miniature optical-acoustic GAs [31], in which the entrance of convergent radiation beam into optical acoustic cell is accomplished through the window with low aperture, are made on the basis of immersion coupled LED chips with optical elements.

#### INSTEAD OF CONCLUSION

From the moment of commencement of works in relation to the design of GAs based on IR light emitting diodes, constructions of light emitting diodes have been considerably changed and many innovations were introduced into the configuration of GA suggested by D.N.Nasledov and his colleagues. However, despite the successful cooperation for many years of PTI and its subsidiary organizations with GA producers, it should not be assumed that all scientific and technical problems connected with the design and use of medium-wave LEDs have been already solved and there are no grounds for unexpected surprises. Good prospects are open for the use of LEDs in optical acoustic GAs [26, 31, 32]; in optical schemes of spectrometers based on arrays and matrices produced according to the flip chip technology in which the interaction of elements is reduced [33]; upon the use of matched pairs LED-photodiode including optical fiber pairs [23] which allow implementing the minimum energy consumption of gas sensor in comparison with all existing components [34]. Maybe, many people will think it is strange that for the efficient operation of GA under the conditions of higher temperatures reverse (non-conducting) voltage must be supplied to the LED [35–37] and for the obtainment of the efficiency coefficient exceeding 100% regular immersion LEDs based on narrow-band gap heterostructures  $A^3B^5$  can be used [38]. But these are the facts and dispute against them is not worth it; it is more important to learn how to use the peculiarities of medium-wave LEDs with maximum efficiency in order to move forward and surprise consumers with the new capabilities of optoelectronic equipment.

Author expresses gratitude to the workers of diode optocouplers group of the Laboratory of Infrared Optoelectronics of Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences.

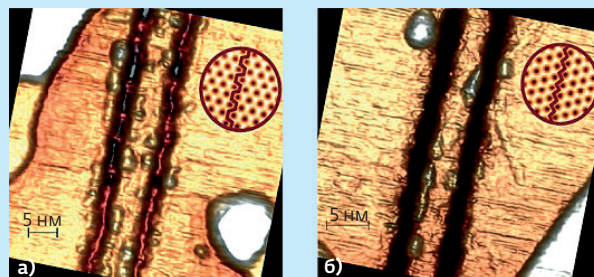


- Газоанализатор на основе полупроводниковых элементов. – ЖПС, 1985, т.42, №.4, С.691–694.
13. А.с. 1672814 СССР. Газоанализатор/ Матвеев Б.А., Стусь Н.М., Талалакин Г.Н. и др.
  14. А.с. 1648166 СССР. Газоанализатор/ Борзых А.В., Борисов С.М., Кочетков С.В. и др.
  15. **Malinen J. , Hannula T., Zotova N.V. et al.** Nondispersive and multichannel analyzers based on mid-IR LEDs and arrays. – Proc. SPIE, 1993, v. 2069, p.95–101.
  16. **Matveev B.A., Gavrilov G.A., Evstropov V.V. et al.** Mid-infrared (3-5  $\mu\text{m}$ ) LEDs as sources for gas and liquid sensors. – Sensors and Actuators, 1997, v.В 38-39, p. 339–343.
  17. Полезная модель 5455 РФ. Анализатор газообразных и жидких сред/ Гаврилов Г.А., Давидовский А.В., Зотова Н.В. и др.
  18. Патент 2109259 РФ. Оптический абсорбционный газоанализатор/ Гамарц Е.М., Добрымыслов П.А., Крылов В.А. и др.
  19. **Гамарц Е.М., Крылов В.А.** Оптические газоанализаторы для безопасных технологий. – Петербургский Журнал Электроники, 2003, т.1(34), с.54–59.
  20. Патент 2154324 РФ. Полупроводниковый источник инфракрасного излучения/ Матвеев Б.А., Зотова Н.В., Ильинская Н.Д. и др.
  21. Patent 2363906 GB, patent 6 876 006 US. Radiation Source/ Matveev B. A., Zotova N.V., P'inskaya N.D. et al.
  22. Патент 2286618 РФ. Полупроводниковый диод для инфракрасного диапазона спектра/ Матвеев Б.А.
  23. **Matveev B. A., Zotova N.V., Karandashev S.A. et al.** 3.4  $\mu\text{m}$  "Flip-chip" LEDs for Fiber Optic Liquid Sensings. – Proc. 1-st Int. Conf. on Advanced Optoelectronics and Lasers (CAOL'2003), September 16–20, 2003 Alushta, Crimea, Ukraine, v.2, p.138–140.
  24. **Зотова Н.В., Карандашев С.А., Матвеев Б.А. и др.** Распределение излучения иммерсионных светодиодов на длину волны 3.4 мкм в дальнем поле. – Оптический журнал, 2012, т. 79, № 9, с.60–65.
  25. Патент 2261501 РФ. Полупроводниковый источник инфракрасного излучения/ Матвеев Б.А.
  26. **Kuusela T., Peura J., Matveev B. A. et al.** Photoacoustic gas detection using a cantilever microphone and III-V mid-IR LEDs. – Vibr. Spect., 2009, v.51, №2, p. 289–293.
  27. **Remennyu M. A.; Matveev B. A.; Zotova N. V.**

- et al. InAs and InAs(Sb)(P) (3–5  $\mu\text{m}$ ) immersion lens photodiodes for portable optic sensors. – SPIE Proceedings, 2007, v. 6585, doi: 10.1117/12.722847.
28. Патент 2208268 РФ. Инфракрасный полупроводниковый излучатель/ Непомнящий С.В., Погодина С.Б., Шелехин Ю.П., Максютенко М.А.
  29. Полезная модель 31497 РФ. Капнограф медицинский/ Марков А.В., Ремезов И.А.
  30. **Кузнецов А.А., Балашов О.Б., Васильев Е.В. и др.** Дистанционный инфракрасный детектор углеводородных газов. – Приборы и системы. Управление контроль, диагностика, 2003, № 6, с. 55–59.
  31. **Matveev B. A., Remennyi M. A., Karandashev S. A. et al.** Microimmersion lens LEDs for portable photoacoustic methane sensors. – Proc. of The 14-th International Meeting on Chemical Sensors, 2012, Nürnberg/Nuremberg, Germany. p.241–243. doi 10.5162/IMCS2012/2.5.5.
  32. **Keränen K., Ollila J., Saloniemi H. et al.** Portable Methane Sensor Demonstrator based on LTCC Differential Photo Acoustic Cell and Silicon Cantilever. – Procedia Engineering, v. 47, 2012, p. 1438–1441.
  33. **Закгейм А.Л., Зотова Н.В., Ильинская Н.Д. и др.** Светоизлучающая диодная линейка ( $\lambda=3,7$  мкм) на основе InGaAsSb. – ФТП. 2009, т. 43, № 4, с. 531–536.
  34. **Sotnikova G. Y., Gavrillov G. A., Aleksandrov S. E. et al.** Low Voltage CO<sub>2</sub>-Gas Sensor Based on III-V Mid-IR Immersion Lens Diode Optopairs: Where we Are and How Far we Can Go? – Sensors Journal. IEEE, 2010, v.10, №2, p.225 – 234.
  35. **Иванов-Омский В.И., Матвеев Б.А.** Отрицательная люминесценция и приборы на ее основе (обзор). – ФТП, 2007, т. 41, № 3, с. 257–268.
  36. Патент 2315865 РФ. Способ и сенсор для мониторинга газа в окружающей среде скважины/ Джоунс Т. Г. Д., Матвеев Б.А., Ванштейн В. и др.
  37. **Kuusela T., Peura J., Matveev B. A. Et al.** Photoacoustic effect induced by negative luminescence device. – J. Appl. Phys. 2010. v.108, 014903. doi:10.1063/1.3456499.
  38. **Santhanam P., Huang D., Ram R. J. et al.** Room Temperature Thermo-Electric Pumping in mid-Infrared Light-Emitting Diodes. – Appl. Phys. Lett., 2013, v. 103, №19, 183513. doi: 10.1063/1.4828566.

## МАГНЕТИЗМ ПО КРАЯМ ГРАФЕНОВЫХ НАНОЛЕНТ

В литературе уже давно обсуждается возможность существования нового типа магнетизма s-p электронов в немагнитных углеродных материалах. Замечено, что в графите и графене простейшие структурные дефекты (например, вакансии) приводят к появлению локальных магнитных моментов из-за возникновения неспаренных электронных спинов вследствие разбаланса двух подрешеток. Может ли из этих хаотически расположенных локальных моментов сформироваться дальний магнитный порядок, остается неясным. Альтернативой такому “дефектному магнетизму” является магнетизм узких графеновых нанолент с зигзагообразной структурой краев, для которых теория предсказывает упорядочение магнитных моментов граничных атомов. Однако проверить это предсказание на эксперименте долгое время не удавалось из-за отсутствия надежных методов изготовления нанолент с заданным типом их краев (зигзагообразные участки чередуются с кресельными, причем в случайном порядке).



СТМ-снимок графеновых нанолент с краями кресельного (а) и зигзагообразного (б) типа на подложке Au(111)

В работе [G.Z.Magda et al. – Nature, 2014, 514, 608] наноленты шириной  $d=3\text{--}12$  нм с четко определенными кресельными и зигзагообразными краями (см.рисунок) получены методом сканирующей туннельной литографии (туннелирующие электроны разрывают связи C–C под атомарно тонкой иглой СТМ). Анализ полученных результатов показал, что все наноленты с кресельными краями являются полупроводниками, причем ширина запрещенной зоны  $E_g$  монотонно уменьшается с ростом  $d$ . В нанолентах с зигзагообразными краями величина  $E_g$  при увеличении  $d$  от 3 до 7 нм также уменьшается, находясь в диапазоне 0,15–0,35 эВ, а при  $d=8$  нм скачком обращается в нуль. Краевой магнитный порядок сохраняется даже при комнатной температуре, что делает принципиально возможным изготовление из графеновых нанолент спинтронных устройств, функционирующих при нормальных условиях.

*Л.Онегов, perst.issp.ras.ru*

