

Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования
и науки «Санкт-Петербургский национальный исследовательский
Академический университет имени Ж.И. Алфёрова Российской академии
наук»

На правах рукописи



КОЧЕТКОВ ФЕДОР МИХАЙЛОВИЧ

**СОЗДАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГИБКИХ СВЕТОДИОДОВ НА
ОСНОВЕ МАССИВОВ ФОСФИДНЫХ И НИТРИДНЫХ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИТЕВИДНЫХ
НАНОКРИСТАЛЛОВ, ИНКАПСУЛИРОВАННЫХ В ПОЛИМЕРНЫЕ
МАТРИЦЫ**

Специальность 01.04.10 - физика полупроводников

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2022

Работа выполнена в лаборатории возобновляемых источников энергии Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования и науки "Санкт-Петербургский национальный исследовательский академический университет Российской академии наук им. Н. А. Алферова"

Научный руководитель:

Неплюх Владимир Владимирович, кандидат физико-математических наук (PhD), старший научный сотрудник лаборатории возобновляемых источников энергии Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования и науки "Санкт-Петербургский национальный исследовательский академический университет Российской академии наук им. Н. А. Алферова"

Оппоненты:

доктор физико-математических наук Брунков Павел Николаевич, заместитель директора по научной работе Физико-технического института имени А.Ф. Иоффе Российской академии наук, (г. Санкт-Петербург);

доктор физико-математических наук Голубок Александр Олегович, старший научный сотрудник заведующий лабораторией сканирующей зондовой микроскопии и спектроскопии в Институте аналитического приборостроения Российской академии наук, (г. Санкт-Петербург)

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", (г. Москва).

Защита состоится «23» июня 2022 года в 14:00 на заседании диссертационного совета Д 212.238.04, созданного на базе ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)» (СПбГЭТУ «ЛЭТИ») по адресу: 197022, Санкт-Петербург, улица Профессора Попова, д. 5, литера Ф.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «СПбГЭТУ «ЛЭТИ» и на сайте университета www.etu.ru в разделе «Подготовка кадров высшей квалификации» - «Объявление о защитах»

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 197022, Санкт-Петербург, улица Профессора Попова, д. 5, литера Ф.

Автореферат разослан «22» апреля 2022 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.238.04
кандидат технических наук



Н.В. Пермяков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Технологии создания гибких оптоэлектронных структур активно развиваются, и ожидается, что рынок таких устройств будет увеличиваться высокими темпами. В области освещения возрастает потребность в источниках света для уличного использования и интерьеров помещений. Изогнутые протяженные источники света могут быть совмещены с поверхностью мебели и других элементов интерьера для достижения заданных дизайнерских и/или технических показателей. Потенциал применения гибких графических экранов также многообразен. Среди них можно назвать широкоформатные изогнутые экраны для улучшения просмотра боковым зрением, прозрачные покрытия для светодиодных экранов, видеоэкраны для неплоских поверхностей таких, как складные экраны смартфонов и выдвигаемые экраны в автомобилях, которые также оснащены сенсорным покрытием. Можно прогнозировать также такие инновационные применения как электронная бумага, одежда со встроенными экранами и солнечными элементами в качестве питания, электронные постеры и этикетки. Даже для более традиционных применений свойство механической гибкости выгодно отличает подобные оптоэлектронные устройства от обыкновенных жёстких, поскольку обеспечивает большую устойчивость к повреждениям при ударах. Стоит отметить, что на сегодняшний день технология гибких источников света, в сущности, ограничена необходимостью использования органических светодиодов, а само понятие "гибкого устройства" стало синонимично "органическому устройству". Действительно, источники света, основанные на органических соединениях, демонстрируют значительный прогресс за последние 15 лет, двигателем которого явилась разработка гибких графических экранов. Несмотря на достаточно продолжительный путь развития, технология органических устройств по-прежнему имеет некоторые нерешенные проблемы. Одним из недостатков органических светодиодов является температурная и химическая нестабильность органических материалов, в том числе их оксидация (в частности, в условиях повышенной влажности), рекристаллизация и диффузия металлических ионов в органических слоях, приводящая к деградации электропроводности органических слоев и интерфейсов в активной области. Эта деградация приводит к ограничениям срока службы органических светодиодов, который значительно короче, чем для неорганических устройств. Другой недостаток органических светодиодов заключается в их умеренной эффективности и относительно низкой светимости (около 100–10000 кд/кв. м) в сравнение с неорганическими светодиодами. Поэтому в применениях, где важна яркость и долгосрочная стабильность, предпочтительно использование неорганических полупроводниковых светодиодов. На сегодняшний день зарекомендовавшими себя материалами для достижения высокой светимости и внешней квантовой эффективности являются полупроводниковые соединения на основе твердых растворов AZB5.

Главный недостаток неорганических полупроводников — это механическая жёсткость (а также хрупкость) и необходимость применения традиционных высокотемпературных методов синтеза на жестких кристаллических подложках. В настоящее время усилия исследователей сосредоточены на поиск возможных путей преодоления геометрических и механических ограничений для использования неорганических полупроводниковых соединений в качестве основы для гибких источников света и графических экранов. Для создания гибких устройств на основе неорганических полупроводниковых материалов могут быть применены различные стратегии. Классический подход заключается в микроструктурировании и переносе тонких плёнок. Однако, создание гибких устройств на основе тонких плёнок остается относительно сложным с технологической точки зрения и требует дополнительных этапов постростовых процессов по отделению и микроструктурированию активных слоёв. Более того, гибкие

светодиоды на основе перенесённых тонких плёнок часто демонстрируют сдвиг длины волны люминесценции при изгибе из-за изменения ширины запрещенной зоны, вызванного механическими напряжениями в кристалле. Поэтому сегодня активно изучаются альтернативные подходы к созданию неорганических гибких светодиодов, основанные на использовании наноматериалов, в частности нитевидных нанокристаллов полупроводниковых (ННК) твердых растворов АЗВ5. ННК обладают высоким аспектным отношением длины к диаметру, и как следствие, прекрасными механическими характеристиками.

Цель работы.

Создание и исследование электрофизических и оптических свойств гибких и растяжимых светодиодных структур на основе полупроводниковых соединений нитевидных нанокристаллов АЗВ5 и прозрачных электродов.

Для достижения обозначенной цели были сформулированы следующие задачи:

1. Разработать ряд постростовых процессов для создания гибких и растяжимых светодиодных структур на основе синтезированных АЗВ5 ННК, включающих в себя способ инкапсуляции ННК в силиконовый полимер методом гравитационной накрутки, методики отделения сформированных мембран от жесткой ростовой подложки и способов формирования электродов к мембранам.

2. Исследовать электрофизические характеристики полученных образцов различными методами, включающими измерение вольт-амперных характеристик и исследование карт тока, наведенного электронным пучком.

3. Исследование оптических характеристик созданных светодиодных мембран АЗВ5 ННК/силиконовая матрица методами измерения электролюминесценции.

Научная новизна:

1. Впервые разработан и исследован способ инкапсуляции массивов полупроводниковых нитевидных нанокристаллов различной морфологии в полимерные матрицы методом гравитационной накрутки, позволяющий создавать сверхтонкие гибкие и оптически прозрачные устройства.

2. Предложены электроды на основе слоев одностенных углеродных нанотрубок, металлических слоев Cr/Au/Cr и проводящего полимера к мембранам на основе структур p- и n-АЗВ5 ННК и исследованы их электрофизические свойства.

3. Разработана численная модель, описывающая режимы работы светодиодной структуры на основе массивов GaPAs/GaP ННК, определены геометрические размеры ННК, а также состав и профиль легирования p-i-n структуры, излучающей свет в красном спектральном диапазоне.

4. Впервые разработаны и исследованы гибкие светодиодные структуры на основе массивов GaPAs/GaP ННК, инкапсулированных в полимерную матрицу с основным пиком электролюминесценции на длине волны 650 нм, в которых в качестве прозрачных электродов использованы слои одностенных углеродных нанотрубок.

5. Впервые продемонстрированы гибкие и растяжимые мембраны на основе массивов InGaN/GaN ННК, инкапсулированных в полимерную матрицу с основным пиком электролюминесценции в диапазоне 450-460 нм, и растяжимых прозрачных электродов на основе слоев одностенных углеродных нанотрубок.

Практическая значимость:

1. Разработана новая постростовая технология создания гибких сверхтонких (~3 мкм) прозрачных мембран АЗВ5 ННК/силоксан большой площади (~75 см²), включающая в себя инкапсуляцию массивов ННК различной морфологии в полимерные матрицы методом гравитационной накрутки и метод варьирования толщины мембраны с помощью плазменного селективного травления силиконовых полимеров.

2. Разработаны подходы к отделению полимерных мембран, содержащих АЗВ5 ННК, от жестких ростовых подложек, обеспечивающие перенос вертикально ориентированных ННК в полимерную матрицу.

3. Разработаны методики формирования прозрачных и полупрозрачных электродов к гибким светодиодным структурам, обеспечивающие стабильный электрический контакт при деформации структуры.

4. Продемонстрирована технология создания гибких прозрачных мембран GaPAs/GaP ННК/силоксан, излучающих в красном оптическом диапазоне, с прозрачными электродами на основе слоев одностенных углеродных нанотрубок.

5. Продемонстрирована технология создания растяжимых светодиодных мембран на основе InGaN/GaN ННК/силоксан с устойчивыми к растяжениям электродами на основе прозрачных слоев одностенных углеродных нанотрубок.

Объекты и методы исследования.

В диссертационной работе проведены исследования гибких мембран на основе полупроводниковых нитевидных нанокристаллов АЗВ5, инкапсулированных в силиконовые полимеры, со сформированными прозрачными и/или полупрозрачными электродами. Для решения поставленных задач измерены вольт–амперные характеристики, спектры электролюминесценции, получены карты тока, наведенного электронным пучком, а также определены структурные свойства структур методами сканирующей электронной микроскопией.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Метод гравитационной накрутки силоксанов для инкапсуляции вертикально ориентированных массивов полупроводниковых нитевидных нанокристаллов (ННК) GaP на подложках Si (111) диаметром до трех дюймов обеспечивает формирование мембран ННК/силоксан площадью до 75 см² с минимальной толщиной до 3 мкм. Использование стиролсодержащей резины (ССР) и полидиметилсилоксана привитого стирольными группами (ПДМС-Ст) в качестве гибкой силоксановой матрицы обеспечивает в два раза более низкую адгезию к Si по сравнению с коммерческим ПДМС марки Sylgard 184, что способствует полному переносу вертикально ориентированных массивов полупроводниковых ННК в полимерную мембрану.

2. Использование ферроценил-содержащей резины (ФСР) и одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) обеспечивает формирование гибких контактных материалов к мембранам GaP ННК/силоксан. В частности, для мембран n-GaP ННК /силоксан возможно достижение следующих значений плотности тока через ННК: токопроводящий полимер ФСР - 0,6 мА/см², ФСР с введенными многостенными углеродными нанотрубками 2% по массе - 20 мА/см², слой ОУНТ (прозрачностью 80% и проводимостью 90 Ом/кв) - 1000 мА/см². Для мембран p-GaP ННК/силоксан с контактами из ОУНТ значения плотности тока достигают 1600 мА/см².

3. Инкапсуляция массивов ННК GaP_{0,35}As_{0,65}/GaP в матрицу силоксана с последующим ее отделением от подложки Si (111) и формированием электродов из слоев ОУНТ с прозрачностью 80% позволяет создавать гибкие светоизлучающие устройства, работающие в красном спектральном диапазоне с основной линией электролюминесценции в диапазоне длин волн 650-700 нм при приложенном напряжении в диапазоне 8-12 В.

4. Предрастяжение мембран InGaN/GaN ННК/силоксан на 20% перед нанесением контактных площадок из слоев ОУНТ обеспечивает стабильный электрический контакт к мембране при ее последующих растяжениях на 10%. Данный способ нанесения контактов позволяет получать растяжимые светоизлучающие устройства, с основной линией электролюминесценции в диапазоне длин волн 453–461 нм при приложенном напряжении в диапазоне 10-12 В и снижением интенсивности ЭЛ менее чем на 15% после 20 циклов растяжения/релаксации.

Достоверность полученных результатов, представленных в диссертации, подтверждается использованием широкого спектра экспериментальных методов для исследования репрезентативной выборки образцов, соответствием и согласием их измерений между собой, сопоставлением с расчетами компьютерного моделирования и литературными данными, полученными другими авторами при изучении и анализе похожих структур.

Апробация работы.

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих международных конференциях:

- международная школа-конференция ПИЯФ по физике конденсированного состояния “FKS-2020”, Сестрорецк, Россия;
- международная школа-конференция “Saint-Petersburg OPEN” по оптоэлектронике, фотонике, нано- и нанобиотехнологиям 2020 г., Санкт-Петербург, Россия;
- международная школа-конференция “Saint-Petersburg OPEN” по оптоэлектронике, фотонике, нано- и нанобиотехнологиям 2021 г., Санкт-Петербург, Россия;
- международная конференция Физика. СПб 2020 г., 2021 Санкт-Петербург, Россия;
- международная конференция Физика. СПб 2021 г., Санкт-Петербург, Россия.

Личный вклад.

В процессе работы над материалами диссертации личный вклад автора заключался в постановке задач и контроле всех этапов постростовой обработки синтезированных полупроводниковых структур для создания гибких и/или растяжимых оптоэлектронных устройств, проведении электрофизических и оптических измерений. Совместно с научным руководителем выполнен анализ экспериментальных данных, проведено сопоставление с известными литературными данными и результатами численного моделирования, сделаны выводы на их основе.

Публикации

Результаты исследований по теме диссертации опубликованы в 9 работах, в том числе в 6 журналах индексируемых Web of Science, 9 журналах индексируемых Scopus

Объем и структура работы.

Диссертация состоит из введения, 3-х глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации 111 с., 62 рисунков, 3 таблиц и списка литературы из 131 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** раскрыта актуальность выбранной темы диссертационной работы, сформулирована ее главная цель и решаемые в ней задачи, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов, а также перечислены основные положения, выносимые на защиту.

В **главе 1** представлен литературный обзор достигнутых на сегодняшний день результатов, связанных с созданием гибких светодиодных структур. В начале приведена краткая история развития полупроводниковой технологии на протяжении 20-го века до сегодняшнего дня: показан путь от первых светодиодных структур на основе SiC, созданных еще в начале 20-го века, до момента формирования полупроводниковых соединений на основе A₃B₅, покрывающих весь оптический диапазон и широко применяемых в различных научных, гражданских и военных отраслях для отображения информации. Также внимание уделено полупроводниковым наноструктурам с двумерным ограничением носителей заряда - нитевидным нанокристаллам (ННК), применяемым в различных областях микро- и наноэлектроники, благодаря возможности комбинирования различных материалов с сильным рассогласованием по параметру кристаллической решетки (например, InP ННК, синтезированные на Si подложке (111)), их электронным и

оптическим свойствам. Рассмотрены аксиальные и радиальные гетероструктуры ННК, методы их формирования и применимость в функциональной оптоэлектронике. В частности, рассмотрена возможность применения гетероструктурных ННК для создания функциональной индикации и дисплеев носимой электроники. Приведены этапы развития технологии создания гибких дисплеев на основе жидких кристаллов, плазменного разряда, а также органических светоизлучающих диодов, которые на сегодняшний день занимают весь рынок гибких светоизлучающих устройств из-за их относительно недорогого производства, эффективной электролюминесценции и сверхтонкой планарной структуры с общей толщиной порядка 500 нм [1,2]. При этом указано, что органические материалы значительно уступают неорганическим с точки зрения стабильности структуры и внешней квантовой эффективности электролюминесценции, особенно в синей и красной областях спектра. Также органические светодиоды предъявляют особые требования к материалам электродов из-за их нестабильности в окружающей среде. На данный момент в качестве прозрачного электрода к органическим светодиодам чаще всего используют оксиды металлов из-за их высокой прозрачности ($>90\%$ в оптическом диапазоне), проводимости (6 Ом/кв) и возможности изолирования излучающей структуры от окружающей среды. Однако, даже тонкие слои ИТО (менее 200 нм) не устойчивы к сильным механическим деформациям на изгиб, а также неспособны к растяжению [3,4]. Это подчеркивает актуальность исследований, посвященных методам создания функциональных гибких устройств на основе гетероструктурных АЗВ5 ННК, изучению электронных и оптических характеристик таких структур, объединенных с различными прозрачными и/или полупрозрачными материалами электродов, способных к сильным механическим деформациям и растяжениям.

В главе 2 представлены результаты исследований в области разработки постростовых подходов для создания гибких мембран АЗВ5 ННК/силоксан, отделенных от жесткой ростовой подложки и объединенных с прозрачными и полупрозрачными электродами. Также в данной главе приведены результаты исследований электрических свойств таких структур. Для создания гибких мембран АЗВ5 ННК/силоксан использовались массивы GaP ННК с n- и p- типами проводимости, синтезированные на Si подложке методом молекулярно-пучковой эпитаксией (МПЭ), со средней высотой 8 мкм и 3 мкм, соответственно. Для инкапсуляции массивов ННК в силоксан был разработан и исследован метод гравитационной накрутки в бакетной центрифуге. Было обнаружено, что данный метод позволяет эффективно инкапсулировать массивы ННК с большой поверхностной плотностью (более 10 мкм^2) в вязкие силоксановые полимеры за счет того, что давящая на силоксановую матрицу сила направлена по нормали к поверхности по всей площади образца. Также данный метод применим для инкапсуляции массивов АЗВ5 ННК большой площади (до 75 см^2) при использовании высокоскоростной бакетной центрифуги тяжелой загрузки. Показано, что селективное травление в кислородной плазме и/или в плазме смеси O_2/CF_4 из-за высокой скорости травления полимерных материалов на основе Si (0,5–1,5 мкм/сек) является эффективным способом управления толщиной мембраны АЗВ5 ННК/силоксан. Продемонстрированы различные способы отделения мембраны АЗВ5 ННК/силоксан от жесткой ростовой подложки методами срезания лезвием с тефлоновым покрытием, термическим методом, а также методом взрывной литографии. Сравнение предложенных методик показало, что механический способ отделения мембраны лезвием является наиболее простым и эффективным и обеспечивает практически полный перенос массива АЗВ5 ННК с ростовой подложки в полимерную матрицу.

Проведены исследования различных материалов полимерных матриц, таких как полидиметилсилаксан (ПДМС) марки Sylgard 184, стирольный ПДМС (ПДМС-Ст) и стиролсодержащей резины (ССР). Установлено, что для создания светодиодных структур наиболее подходящим полимерным материалом является ССР из-за высокой прозрачности

и относительно низкой вязкости и высокой механической прочности. Однако из-за сложности контролирования растворителя в таком силиконовом полимере в данной работе преимущественно использовался ПДМС марки Sylgard 184.

Для исследования электронных характеристик полученных образцов GaP ННК/силикопан предложены методы формирования электродов к мембранам на основе слоев одностенных углеродных нанотрубок, тонких слоев металлов Cr/Au/Cr и ферrocенил-содержащих полидиметилсиликопанов (ФСП). Исследованы вольт-амперные характеристики (ВАХ) мембран с инкапсулированными массивами n- и p-GaP ННК с электродами из слоев одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ), демонстрирующие омический контакт на интерфейсе ОУНТ/p-GaP ННК, и контакт с барьером Шоттки на интерфейсе ОУНТ/n-GaP (рисунок 1).

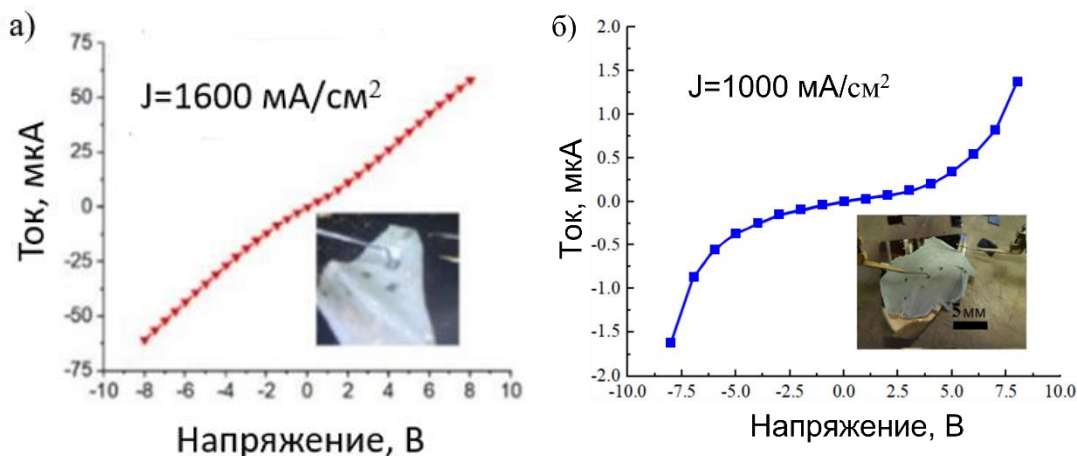


Рисунок 1 – ВАХ мембран с ОУНТ электродами а) p-GaP ННК/силикопан б) n-GaP ННК/силикопан.

Была оценена плотность тока для образцов n-GaP и p-GaP, которая составила 60 mA/cm^2 и 1600 mA/cm^2 , соответственно, что подтверждает формирование контакта с барьером Шоттки и омического контакта к структурам с различным типом легирования. Для подтверждения формирования контакта с барьеров Шоттки на интерфейсе мембраны ОУНТ/n-GaP ННК были проведены дополнительные исследования методом картирования тока, наведенного электронным пучком (темные точки на рисунке 2).

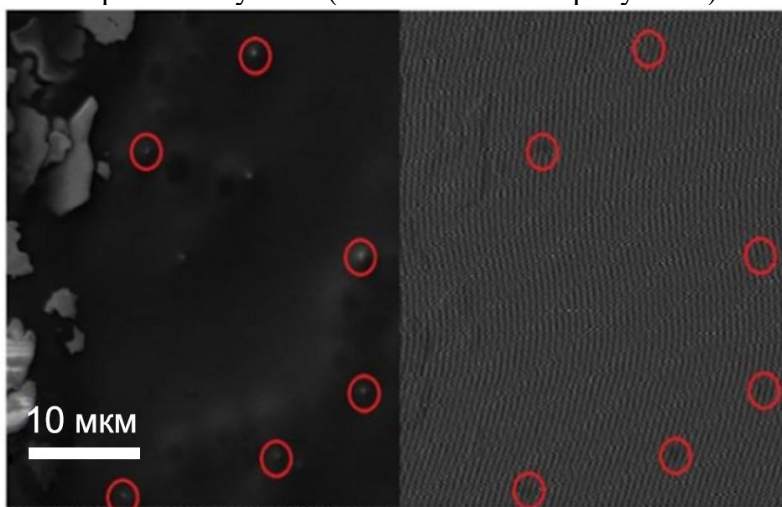


Рисунок 2 – РЭМ изображение (слева) и соответствующая карта тока, наведенного электронным пучком (справа), мембраны n-GaP ННК/силикопан с электродами из слоев ОУНТ (вид сверху).

Для подтверждения отсутствия электрического шунтирования электродов была создана контрольная мембрана на основе нелегированного массива GaP ННК/силикопан. Соответствующая (ВАХ) приведена на рисунке 3. Измеренное значение тока находится на

уровне шума используемого измерительного прибора (150 пА). Полученная кривая указывает на отсутствие шунтирование между ОУНТ электродами.

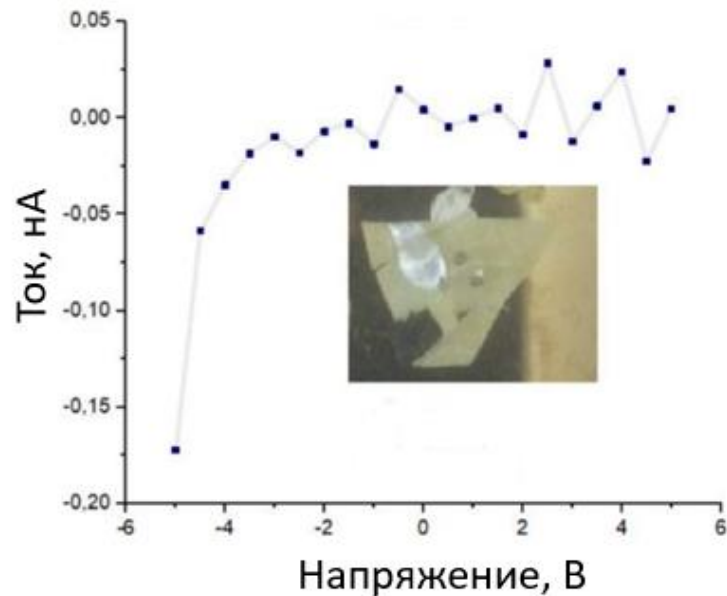


Рисунок 3 – ВАХ контрольного образца мембраны с нелегированными GaP ННК/силоксан с электродами из слоев ОУНТ.

Кроме того, исследовались электроды на основе слоев металлов Cr/Au/Cr толщиной 5/50/20 нм, сформированные на одной стороне мембран n- и p-GaP ННК/силоксан матрица методом термического напыления в вакууме. Электрический контакт со второй стороны мембран обеспечивался слоями ОУНТ. Кривые ВАХ исследуемых структур представлены на рисунке 3.

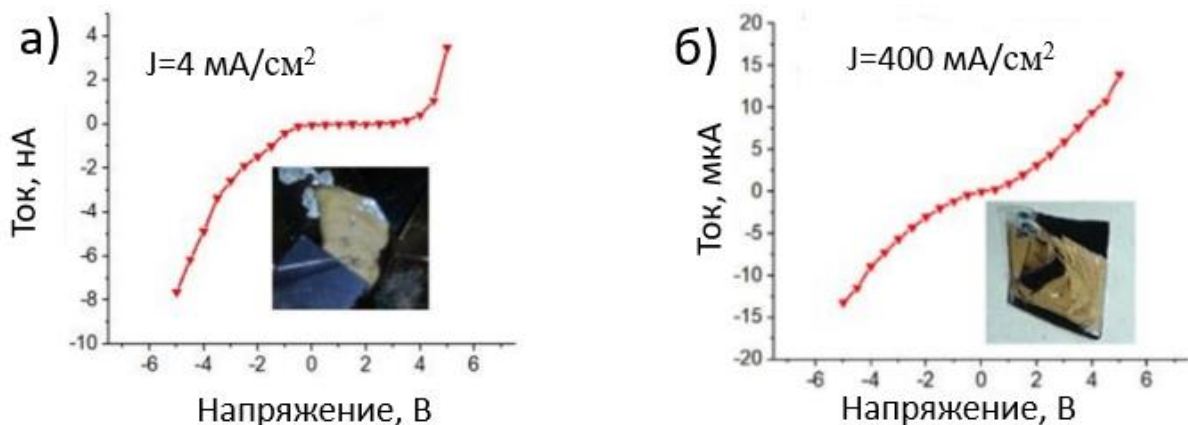


Рисунок 3 – ВАХ мембран с верхним электродом из сплошных слоев металлов Cr/Au/Cr и нижним - на основе слоев ОУНТ; а) n-GaP ННК/силоксан б) p-GaP ННК/силоксан.

Для мембраны n-GaP ННК/силоксан наблюдался выраженный нелинейный ВАХ, соответствующий формированию барьера Шоттки на интерфейсе n-GaP ННК/ОУНТ. Для мембраны p-GaP/силоксан наблюдалась более линейная зависимость в сравнении со структурой n-GaP/силиконовая матрица. Плотность тока структур была оценена на уровне 4 мА/см² и 400 мА/см² для n-GaP/силоксан и p-GaP/силоксан, соответственно. На рисунке 4 приведена ВАХ мембраны n-GaP/силоксан со сформированным ФСР электродом.

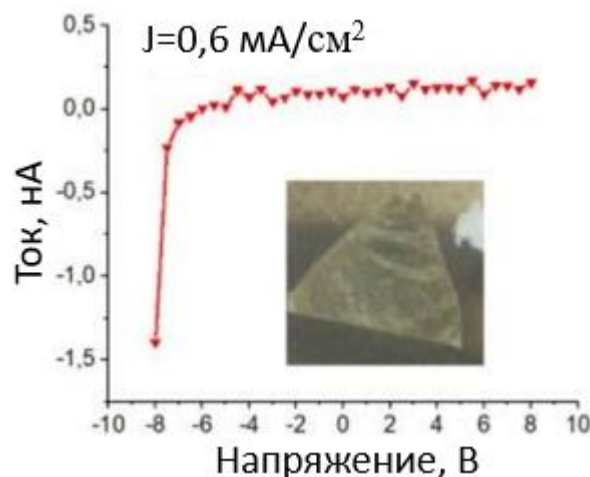


Рисунок 4. ВАХ мембраны p-GaP/силоксан с ФСП электродом.

Показано, что такие электроды имеют малое число свободных носителей заряда в проводящем полимере, что приводит к низкой плотности тока ($0,6 \text{ mA/cm}^2$), протекающего через структуру. Для повышения уровня проводимости полимерных электродов и обеспечения эффективного транспорта электрического заряда в преполимерном геле ФСП диспергировались многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ). Исследование электронных характеристик такого электрода, сформированного к мембране p-GaP ННК/силоксан, показало, что добавление МУНТ в количестве 2% от массы ФСП приводит к увеличению плотности тока до 20 mA/cm^2 (рисунок 5), за счет увеличения количества свободных носителей заряда.

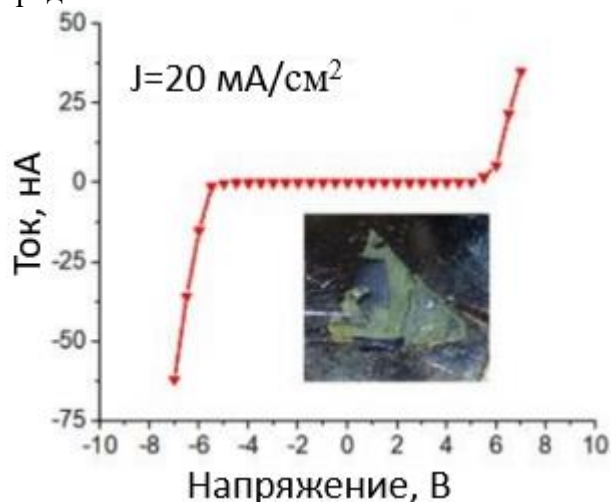


Рисунок 5 – ВАХ мембраны p-GaP ННК/ силоксан с диспергированным МУНТ в ФСП электроде, выступающего в качестве верхнего контакта, и слоев ОУНТ в качестве нижнего.

Определено, что причиной нелинейности ВАХ является более высокая работа выхода углеродных нанотрубок по сравнению с уровнем Ферми p-GaP ННК, что приводит к формированию электрического контакта с барьером Шоттки на интерфейсе p-GaP/ФСП с МУНТ.

В завершении главы продемонстрировано, что разработанные методики инкапсуляции массивов ННК, контролирования толщины мембран, отделения от ростовой подложки и формирования электродов позволяют создавать гибкие мембраны АЗВ5 ННК/силоксан с прозрачными и/или полупрозрачными электродами на основе слоев ОУНТ, слоев металлов Cr/Au/Cr и проводящих полимеров на основе ФСП. Исследования электронных свойств структур на интерфейсе электрод/АЗВ5 ННК продемонстрировали стабильность электрического контакта и отсутствие шунтирования между электродами.

В главе 3 представлены результаты создания и исследования электронных и оптических свойств светодиодных мембран АЗВ5 ННК/силоксан. В первой части главы проведено моделирование полупроводниковых гетероструктур GaPAs/GaP ННК, излучающих свет в красной области спектра. Результаты численного моделирования процессов электролюминесценции GaPAs/GaP ННК с аксиальной р-і-п структурой в зависимости от элементного состава, концентрации легирующих примесей, диаметра и длины ННК представлены на рисунке 6.

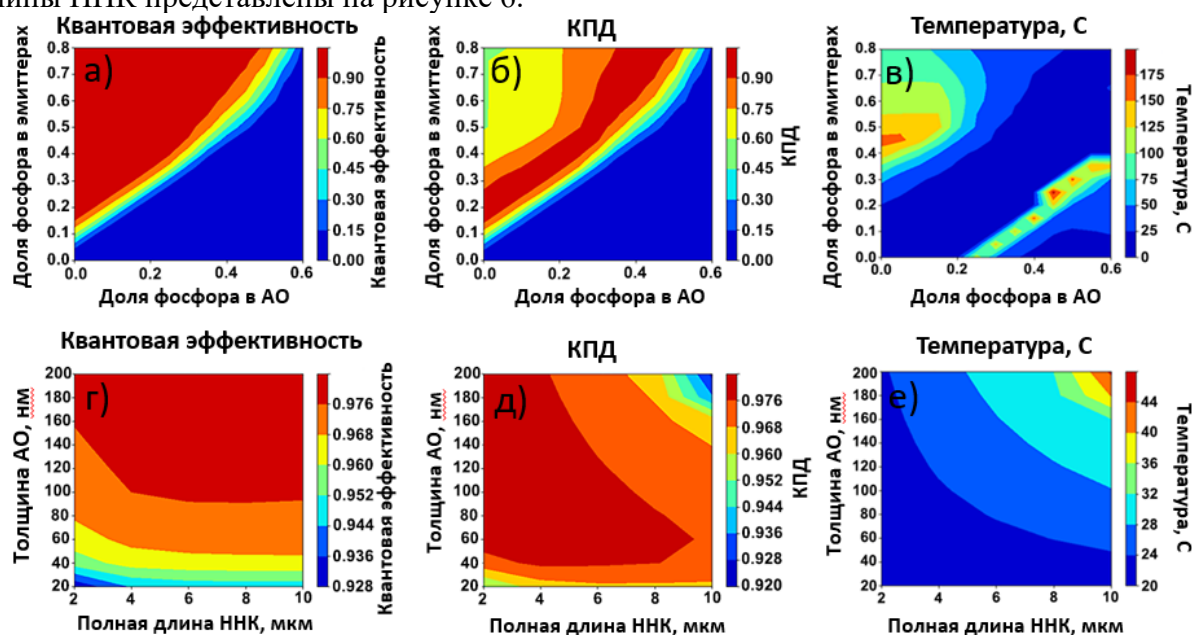


Рисунок 6 – Зависимость квантовой эффективности, КПД светодиодной структуры и температуры активной области от состава твердых растворов. активной и эмиттерных областей (а, б, в), длины ННК и толщины активной области (г, д, е).

Продемонстрировано, что оптимальными параметрами для светоизлучающих структур, работающих в красной спектральной области, являются: полная длина ННК 4 мкм, толщина GaPAs вставки 100 нм, радиус ННК 100 нм, состав твердого раствора активной области по фосфору 0,2, состав эмиттерных областей – 0,4, уровень легирования эмиттерных областей 10^{18} см^{-3} , легирование активной области n-типом с уровнем 10^{15} см^{-3} . Показано, что содержание 0,2 фосфора в составе твердого раствора эмиттеров по отношению к составу активной области достаточно для минимизации обратного захвата эмиттерными областями носителей заряда, попавших в активную область. Для минимизации потерь энергии носителями заряда при переходе из эмиттеров в активную область необходим следующий состав эмиттеров и активной области: состав активной области по фосфору в диапазоне от 0 до 0,3, состав эмиттеров должен содержать на 0,15–0,25 фосфора больше, по сравнению с составом активной области. При составе активной области 0,3–0,45, эмиттеры должны содержать 0,45–0,7 фосфора.

Анализ температурной карты показал, что в диапазоне составов, отвечающих максимальному КПД структуры, температура активной области не превышает 70° , что является приемлемым для работы светодиода. Рассмотрено влияние поверхностных состояний в ННК длиной 2 мкм, толщиной активной области 60 нм и радиусом 100 нм на работу светодиодной структуры (рисунок 7).

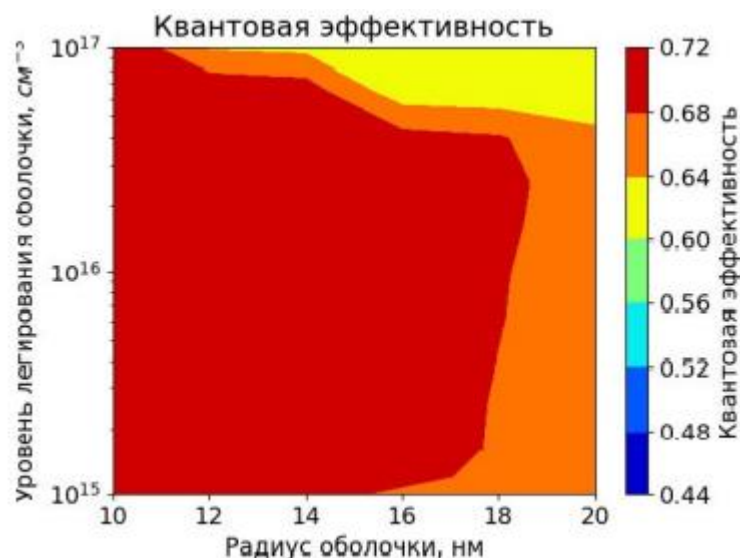


Рисунок 7 – Зависимость квантовой эффективности светодиодной структуры от толщины и уровня легирования поверхностного пассивирующего слоя.

Рассмотрено влияние пассивирующих слоев “ядро-оболочка” на режим работы светодиодной структуры. Добавление пассивирующего слоя позволяет предотвратить рекомбинацию носителей заряда в активной области на поверхности ННК и позволяет получить квантовую эффективность на уровне 72%. Проведенное моделирование демонстрирует возможность создания структуры на основе твердого раствора GaPAs/GaP, излучающей в оптическом диапазоне 650-700 нм.

Исследование электронных свойств созданных гибких светодиодных мембран GaPAs/GaP ННК/силоксан с электродами на основе ОУНТ выявило, что напряжение открытия диодной структуры составляет 7 В при прямом смещении и 2,5 В при обратном смещении (рисунок 8а). Тогда как на контрольном образце, находящемся на жесткой Si подложке, напряжения открытия на прямых и обратных ветвях составляли -5 В и 7,5 В, соответственно (рисунок 8б).

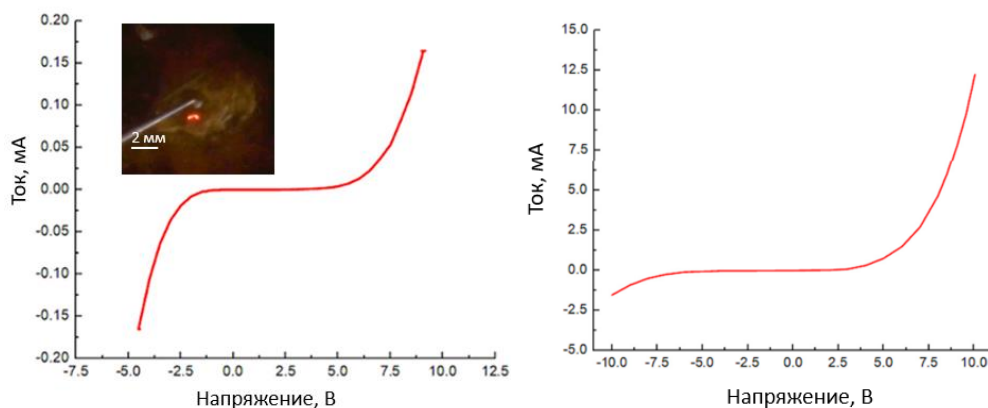


Рисунок 8 – ВАХи а) светодиодная мембрана GaP/GaPAs ННК/силоксан, б) светодиодная структура GaP/GaPAs на твердой подложке.

Такая разница объясняется более высоким потенциальным барьером на интерфейсе p-GaP/Si подложка, в отличие от интерфейса ОУНТ/p-GaP. Рабочие плотности токов гибкой светодиодной мембраны были оценены на уровне 50 A/cm^2 (4 нА/ННК), что в 5 раз меньше, чем у светодиодной структуры на жесткой подложке (250 A/cm^2 и 20 нА/ННК).

Оптические измерения мембраны GaP/GaPAs ННК/силоксан продемонстрировали электролюминесценцию в красной области спектра с основной линией на длине волны 670

нм (рисунок 9), что соответствует ширине запрещенной зоны активной области $\text{GaP}_{0,35}\text{As}_{0,65}$ при $x=0,35$.

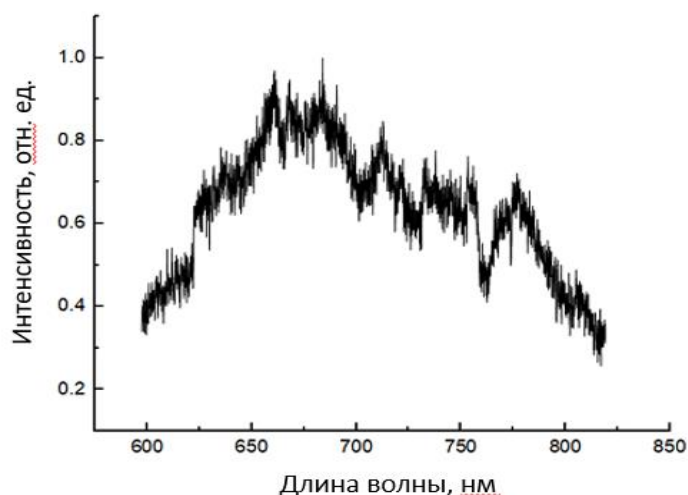


Рисунок 9 – Спектр электролюминесценции светодиодной мембраны GaPAs/GaP ННК/силоксан.

Во второй части главы представлены результаты по созданию и исследованию растяжимых на 20% светоизлучающих мембран InGaN/GaN НМК/силоксан с нечувствительными к растяжениям электродами на основе слоев ОУНТ. Гетероструктуры InGaN/GaN обладали линией электролюминесценции света в синей области спектра.

Продемонстрирован способ формирования растяжимых электродов из ОУНТ за счет предварительного предрастяжения мембран InGaN/GaN НМК/силоксан. Исследования электронных свойств структуры в зависимости от растяжения продемонстрировали стабильность электрического контакта при растяжении светодиодной мембраны InGaN/GaN НМК/силоксан (рисунок 10а). При первоначальных измерениях ВАХ ток светодиодной структуры составлял 0,25 мА при приложенном напряжении 8 В, после первого растяжения на 20% наблюдалось уменьшение тока до 0,2 мА, однако последующие циклы растяжений на такую же величину не приводили к дальнейшему снижению тока. Кроме того, показано, что напряжение открытия барьера равное 5 В остается неизменным на протяжении всех циклов измерений. Плотность тока такой структуры оценена на уровне $10 \text{ A}/\text{cm}^2$.

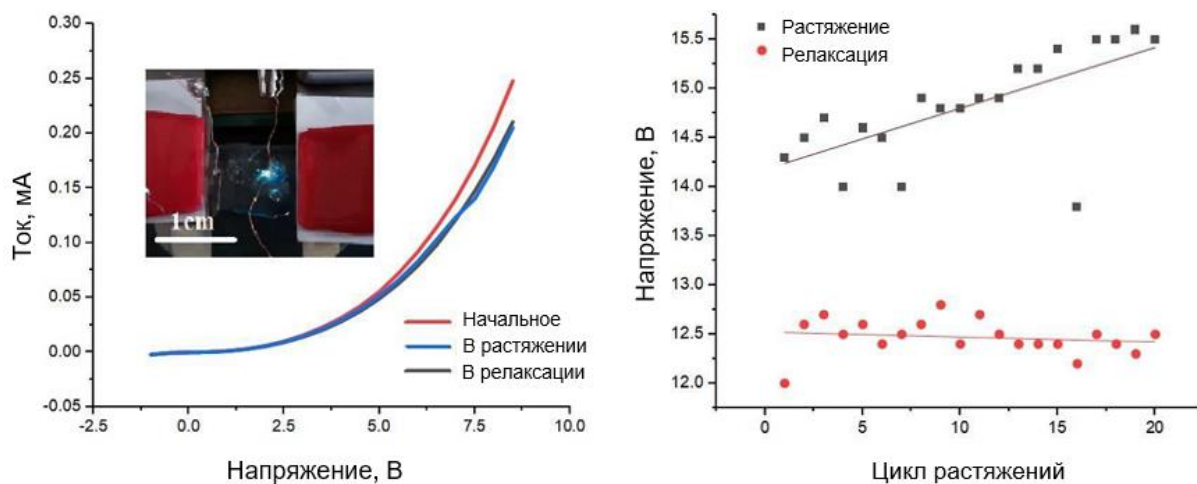


Рисунок 10 – а) ВАХи растяжимой светодиодной мембраны в начале измерений (красная линия), при растяжении на 20% (синяя линия) и в релаксированном состоянии (черная линия), б) рабочие напряжения во время стресс-теста мембраны.

Также в работе исследовано влияние многократного растяжения светодиодной мембраны при 20 циклах растяжений на 10% на напряжении светодиода, обеспечивающего протекания рабочего тока 0,4 мА. Показано, что после 20 циклов растяжений наблюдалось увеличение данного напряжения на 15% в растянутом состоянии, однако в релаксированном состоянии мембрана показывала изначальное значение напряжения (рисунок 10б).

Оптические измерения прозрачности светодиодной мембраны InGaN/GaN НМК/силоксан продемонстрировали интегральную прозрачность на уровне 43%, что связано с поглощением света на верхних и нижних электродах из слоев ОУНТ. В качестве референсного образца служила стеклянная подложка (рисунок 11).

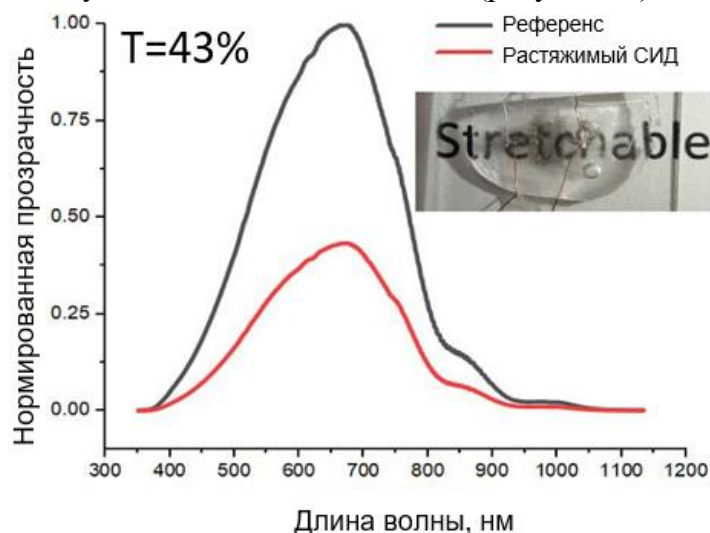


Рисунок 11 – Спектральная зависимость прозрачности растяжимого светодиода (красная линия), нормированная на пиковое значение спектра пропускания референсной стеклянной подложки.

Исследована интенсивность электролюминесценции светодиодной мембраны InGaN/GaN НМК/силоксан в зависимости от растяжения при фиксированных рабочих напряжениях 10 В, 11 В и 12 В (рисунок 12).

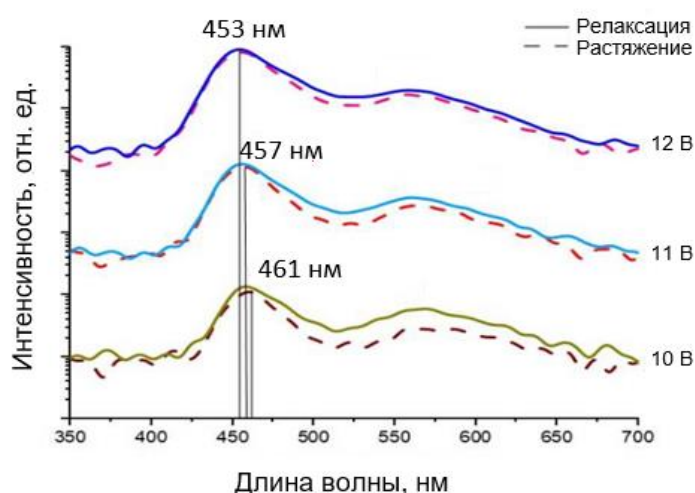


Рисунок 12 – ЭЛ спектр растяжимой светодиодной мембраны в релаксированном состоянии (сплошная линия) и в растянутом состоянии (пунктирная линия) при различных напряжениях. Спектры электролюминесценции были сдвинуты по вертикали для большей ясности интерпретируемых результатов.

Основной пик электролюминесценции находился на 450–460 нм, что соответствовало синей области спектра, и не изменялся при растяжении на 20%. Данные результаты свидетельствуют о высокой стабильности растяжимой светодиодной мембраны InGaN/GaN НМК/силоксан.

В заключении работы приведены основные результаты работы:

- Способ инкапсуляции массивов полупроводниковых нитевидных нанокристаллов различной морфологии в силоксановые матрицы методом гравитационной накрутки позволяет создавать гибкие мембраны заданной толщины (в диапазоне от 3 до 8 мкм) и площадью до 75 см².

- Развита метод управления толщиной мембран с использованием метода сухого травления в кислородной плазме и/или в плазме смеси O₂/CF₄.

- Апробированы материалы силоксановых матриц с различными оптическими и механическими свойствами. Установлено, что ПДМС-Ст и ССР 25 имеют вдвое меньшую адгезию к Si по сравнению с коммерческим ПДМС Sylgard 184.

- На примере GaP ННК n- и p- типов проводимости исследованы электронные характеристики различных контактных материалов к мембранам АЗВ5 ННК/силоксан, формирующих как омические контакты, так и контакты с барьером Шоттки. Использование в качестве электрода проводящего полимера на основе ФСР обеспечивает проводимость 0,6 мА/см² n-АЗВ5 ННК/силоксан, введение 2% по массе многостенных углеродных нанотрубок в ФСР увеличивает проводимость до 20 мА/см².

- Использование в качестве контактного материала слоев одностенных углеродных нанотрубок с прозрачностью 80% и проводимостью 90 Ом/кв обеспечивает проводимость 1000 мА/см² и 1600 мА/см² к мембранам n- и p-АЗВ5 ННК/силоксан, соответственно.

- Численное моделирование, учитывающее энергетические, кинетические и рекомбинационные параметры позволили определить базовые параметры аксиальной гетероструктуры GaPAs/GaP излучающей в красном спектральном диапазоне.

- Разработана и исследована гибкая светодиодная мембрана с контактами на основе слоев одностенных углеродных нанотрубок. Основная линия электролюминесценции находилась на 670 нм. Плотность токов такой структуры были оценены 50 А/см².

- Предрастяжение мембран InGaN/GaN НМК/силоксан на 20% перед нанесением контактов из слоев одностенных углеродных нанотрубок обеспечивает стабильный электрический контакт к мембране при последующих растяжениях на 10% со снижением интенсивности электролюминесценции менее чем на 15% после 20 циклов растяжения/релаксации.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- [1] Kim K.H. et al. Phosphorescent dye-based supramolecules for high-efficiency organic light-emitting diodes // *Nature Communications* 2014 5:1. Nature Publishing Group, 2014. Vol. 5, № 1. P. 1–8.
- [2] Schlingman K. et al. 25 Years of Light-Emitting Electrochemical Cells: A Flexible and Stretchable Perspective // *Advanced Materials*. John Wiley & Sons, Ltd, 2021. Vol. 33, № 21. P. 2006863.
- [3] Cho H. et al. Highly flexible organic light-emitting diodes based on ZnS/Ag/WO₃ multilayer transparent electrodes // *Organic Electronics*. Elsevier, 2009. Vol. 6, № 10. P. 1163–1169.
- [4] Lee S.M. et al. Low resistive transparent and flexible ZnO/Ag/ZnO/Ag/WO₃ electrode for organic light-emitting diodes // *Organic Electronics*. Elsevier B.V., 2012. Vol. 9, № 13. P. 1654–1659.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

- [A1] Neplokh, V. Modified silicone rubber for fabrication and contacting of flexible suspended membranes of n-/p-GaP nanowires with a single-walled carbon nanotube transparent contact / **Kochetkov, F.**, Deriabin, K., Fedorov, V., Bolshakov, A., Eliseev, I., Mikhailovskii, V., Ilatovskii, D., Krasnikov, D., Tchernycheva, M., Cirlin, G., Nasibulin, A., Mukhin, I. and Islamova, R. // *J. Mater. Chem. C* — 2020 — Vol.8, No.11 — P. 3764-3772
- [A2] Koval, O. Structural and Optical Properties of Self-Catalyzed Axially Heterostructured GaPN/GaP Nanowires Embedded into a Flexible Silicone Membrane / Fedorov, V., Bolshakov, A., Fedina, S., **Kochetkov, F.**, Neplokh, V., Sapunov, G., Dvoretckaiia, L., Kirilenko, D., Shtrom, I., Islamova, R., Cirlin, G., Tchernycheva, M., Serov, A. and Mukhin, I. // *Nanomaterials* — Vol. 10, No. 11 — P. 2110.
- [A3] **Kochetkov, F.** Fabrication and electrical study of large area free-standing membrane with embedded GaP NWs for flexible devices / Neplokh, V., Fedorov, V., Bolshakov, A., Sharov, V., Eliseev, I., Tchernycheva, M., Cirlin, G., Nasibulin, A., Islamova, R. and Mukhin, I. // *Nanotechnology* — Vol. 31, No. 46 — P. 46LT01.
- [A4] **Kochetkov, F.** Stretchable Transparent Light-Emitting Diodes Based on InGaN/GaN Quantum Well Microwires and Carbon Nanotube Films / Neplokh, V., Mastalieva, V., Mukhangali, S., Vorob'ev, A., Uvarov, A., Komissarenko, F., Mitin, D., Kapoor, A., Eymery, J., Amador-Mendez, N., Durand, C., Krasnikov, D., Nasibulin, A., Tchernycheva, M. and Mukhin, I // *Nanomaterials* — Vol. 11, No. 6 — P. 1503.
- [A5] Mukhangali, S. Processing and characterization of GaP nanowires encapsulated into a PDMS large-scale membrane for flexible optoelectronics / Neplokh, V., **Kochetkov, F.**, Fedorov, V., Nasibulin, A., Makarov, S., Islamova, R. and Mukhin, I // *Journal of Physics: Conference Series* — Vol. 2086, No. 1 — P. 012093.
- [A6] Neplokh, V. Red GaPAs/GaP Nanowire-Based Flexible Light-Emitting Diodes / Fedorov, V., Mozharov, A., **Kochetkov, F.**, Shugurov, K., Moiseev, E., Amador-Mendez, N., Statsenko, T., Morozova, S., Krasnikov, D., Nasibulin, A., Islamova, R., Cirlin, G., Tchernycheva, M. and Mukhin, I // *Nanomaterials* — Vol. 11, No. 10 — P. 2549.
- [A7] Mukhangali, S. Light-emitting p-i-n GaP/GaPAs NW encapsulated in a flexible PDMS membrane / Neplokh, V., **Kochetkov, F.**, Moiseev, E., Miroshnichenko, A., Deriabin, K., Nasibulin, A., Islamova, R. and Mukhin, I // *Journal of Physics: Conference Series* — Vol. 2103, No. 1 — P. 012178.
- [A8] Miroshnichenko, A. Flexible Perovskite CsPbBr₃ Light Emitting Devices Integrated with GaP Nanowire Arrays in Highly Transparent and Durable Functionalized Silicones /

Deriabin, K., Baeva, M., **Kochetkov, F.**, Neplokh, V., Fedorov, V., Mozharov, A., Koval, O., Krasnikov, D., Sharov, V., Filatov, N., Gets, D., Nasibulin, A., Makarov, S., Mukhin, I., Kukushkin, V. and Islamova, R. // The Journal of Physical Chemistry Letters — Vol. 12, No. 39 — P. 9672-9676.

- [A9] **Kochetkov, F.** Modified silicone rubbers for fabrication and contacting of flexible suspended membranes of n-/p-GaP nanowires with single-walled carbon nanotube transparent contact / Neplokh, V., Fedorov, V., Bolshakov, A., Cirlin, G., Islamova, R. and Mukhin, I // Journal of Physics: Conference Series — Vol. 1695, No.1 — P. 012010.