

М. Є. Чумак^{1,*}, П. Г. Литовченко², І. В. Петренко²,
Д. П. Стратілат², В. П. Таргачник²

¹ Український державний університет імені Михайла Драгоманова, Київ, Україна

² Інститут ядерних досліджень НАН України, Київ, Україна

*Відповідальний автор: m.ye.chumak@npu.edu.ua

ВЛАСТИВОСТІ ВИХІДНИХ ТА ОПРОМІНЕНИХ ФОСФІДО-ГАЛІЄВИХ СВІТЛОДІОДІВ

Досліджено спектральні особливості вихідних та опроміненних електронами з енергією $E = 2$ МеВ світлодіодів (СД) GaP. Виявлено лінії рекомбінації екситона, зв'язаного на ізоелектронному центрі N та на парних комплексах NN_1 . Проаналізовано зміну спектрального складу випромінювання при проходженні ділянки від'ємного диференціального опору. Одержано дозові залежності інтенсивності свічення для зелених GaP(N) та червоних GaP(Zn-O) СД. Встановлено максимально-критичну дозу опромінення, після якої СД втрачає властивий йому екситонний механізм випромінювання. Наведено результати відпалу опроміненого СД.

Ключові слова: GaP, світлодіод, опромінення, спектральні характеристики, вольт-амперні характеристики, електролюмінесцентні характеристики.

1. Вступ

Світлодіодні структури, завдяки простій і дешевій епітаксійній технології вирощування наразі зайняли панівне становище серед випромінювачів інших категорій. Порівняно з тепловими джерелами, світлодіодам (СД) притаманне значне число переваг – висока світловіддача, різноманітність спектрів, можливість керування спектральним складом, вузькість ліній та спектральна чистота. Відповідно до згаданих унікальних властивостей СД GaP, вихідні кристали GaP широко використовуються в різних напрямках науки і техніки.

У роботах [1, 2] показано, що якість сонячного елемента може бути поліпшена та знижена його вартість, коли густину дислокацій невідповідності на межі розділу плівка - підкладинка знизити через вирощування перехідного шару Si-GaP; можливість використання монокристалічного GaP з метою одержання СД розглядалася в повідомленні [3].

На основі нанодротів GaAsP/GaP можливе проектування гнучких екранів повнокольорових дисплеїв для переносних біомедичних та транспортних пристроїв [4].

Нанодроти GaAs можуть кристалізуватись у структурі цинкової обманки і їхнє вирощування можливе на дешевому аморфному Si. Збільшення концентрації ізоелектронної домішки N, необхідної для підвищення квантового виходу, супроводжується зростанням числа точкових дефектів, однак вирощування на Si-підкладинці дає змогу

зменшувати внутрішні напруги у GaP [5]. Дослідження структурних та оптичних властивостей нанодротів GaAsP/GaP показали, що високоякісні дроти перспективні з погляду їхнього застосування в оптоелектроніці [6, 7].

Монокристали GaP, маючи великі показники заломлення у видимому та ІЧ-діапазоні, можуть ефективно використовуватись у ролі фотонічного матеріалу для потреб інтегрованої нелінійної оптики. Ефективна генерація другої гармоніки вимагає матеріалів доброї кристалічної якості з високим значенням нелінійної сприйнятливості та зі значним коефіцієнтом заломлення. Більшість із вказаних показників властиві кристалом GaP [8, 9].

Винятково цікавим також видається проект конфігурації низькопорогового нанолазера Рамана з розмірами, меншими довжини робочої хвилі, на основі наноциліндричного резонатора з кристала СаР, запропонований авторами роботи [10].

Мета виконаної нами роботи полягає у встановленні природи ліній випромінювання досліджуваних діодів, кінетики нагромадження радіаційних дефектів зі зростанням дози опромінення, визначенні спектральних особливостей випромінювання СД у межах області від'ємного диференціального опору (ВДО) та одержанні кривої відновлення спектра опроміненого зразка у результаті ізохронного відпалу.

2. Експеримент

Досліджувалися зелені та червоні СД, вирощені методом подвійної рідинної епітаксії на підкладинках GaP, вирощених за Чохральським.

Епітаксійні плівки n-типу легувалися телуrom і азотом, р-типу – цинком і киснем одночасно. Для створення омичних контактів до n-області використовувався сплав In + Ni, до р-області – сплав In + Zn. Процес остаточного формування контактів завершувався відпалом протягом ~1,5 хв у атмосфері водню за $T = 550\text{ }^\circ\text{C}$.

Опромінення зразків електронами з енергією $E = 2\text{ MeV}$ відбувалося на прискорювачі за умови інтенсивного повітряного охолодження, яке забезпечувало стабільність температурного режиму; температура зразків при цьому не перевищувала кімнатну.

Спектри випромінювання СД записувалися за допомогою спектрометра Green-Wave (350 -

1150 нм), пристосованого для низькотемпературних вимірювань.

Ізохронний відпал опромінених зразків відбувався у межах $50 - 400\text{ }^\circ\text{C}$ з періодом 20 хв.

3. Результати

На рис. 1 наведено спектри свічення вихідного СД GaP та опроміненого різними дозами електронів з енергією $E = 2\text{ MeV}$, зняті за температури 77 К. Високоенергетична частина спектра з $\lambda_{\text{max}} = 543\text{ nm}$ та фононним повторенням $\lambda_{\text{Ф}} = 552\text{ nm}$ відповідає анігіляції екситона, зв'язаного на ізоелектронній домішці N; різниця енергій обох піків $\Delta h\nu = 38\text{ meV}$ близька до енергії поздовжнього оптичного фонуна LO у GaP - 50 meV [11, 12].

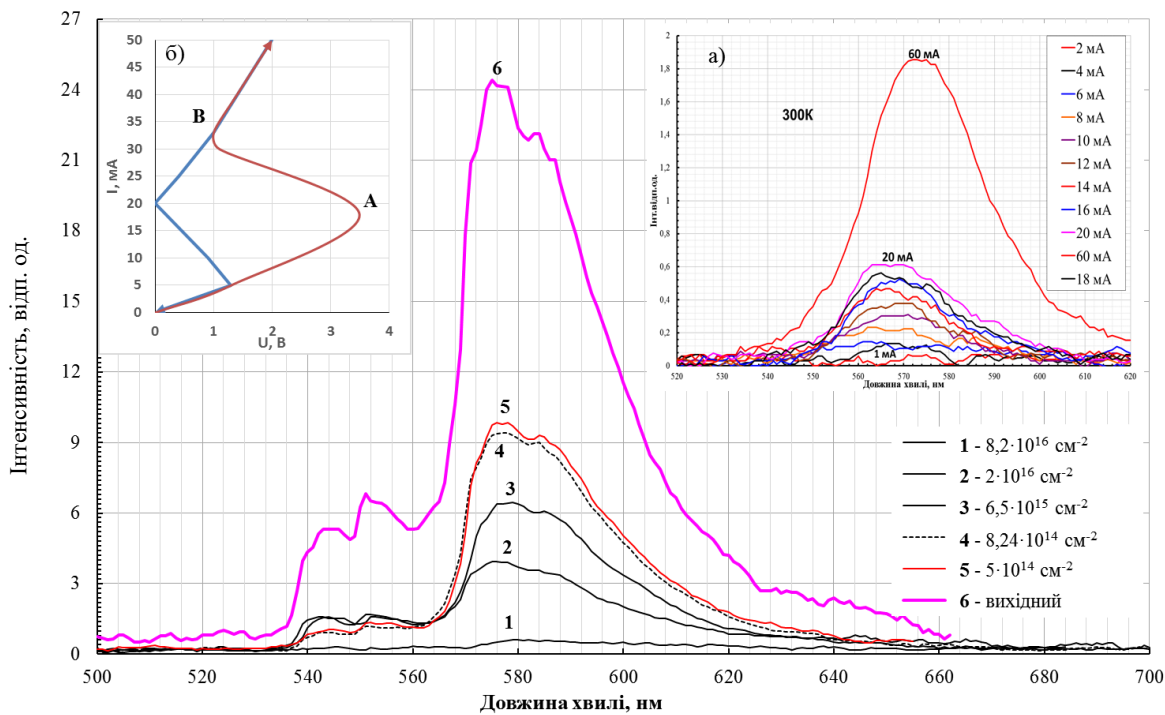


Рис. 1. Спектри випромінювання вихідного зеленого СД GaP (77 К) та опроміненого різними дозами електронів з $E = 2\text{ MeV}$ (1 - 5). а – спектр зеленого СД, знятий при 300 К; б – схематичне зображення ВАХ СД, знятих при 77 К та при відсутності режиму обмеження струму. (Див. кольоровий рисунок на сайті журналу.)

Основна лінія $\lambda_{\text{max}} = 574\text{ nm}$ та її фононне повторення $\lambda_{\text{Ф}} = 584\text{ nm}$ – випромінювання екситона, зв'язаного на одному з близькорозташованих парних комплексів NN_1 , глибина залягання рівня якого більша, ніж для екситона на окремому атомі N, про що свідчить наявність $\lambda_{\text{max}} = 574\text{ nm}$ у спектрі зразка за кімнатної температури (див. рис. 1, а).

Важлива особливість СД GaP – виникнення ділянки ВДО на вольт-амперних характеристиках (ВАХ) при $T \leq 90\text{ K}$, природа якої поки що остаточно не виявлена [13].

На рис. 1, б схематично показано залежність $I(U)$ у разі, коли величина струму не обмежується; тоді спостерігається його стрибкоподібне зро-

стання від т. А до т. В зі зміною кольору випромінювання, червоний діод «зеленіє». Застосування методу обмеження струму (режим генератора струму) дало змогу зафіксувати величину I , вимірюючи струм чи інтенсивність свічення у кожній точці ділянки АВ у межах ВДО.

Залежність інтенсивності ліній $\lambda_{\text{max}} = 543\text{ nm}$ та $\lambda_{\text{max}} = 574\text{ nm}$ від струму для вихідного та опроміненого електронами ($\Phi = 2 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-2}$) СД показано на рис. 2. Видно, що збільшення струму інжекції призводить до лінійного зростання інтенсивності лінії $\lambda_{\text{max}} = 543\text{ nm}$; інтенсивність другої складової наростає в області малих струмів і починає повільно спадати до $I = 60\text{ mA}$. Після $I = 44\text{ mA}$ свічення $\lambda_{\text{max}} = 543\text{ nm}$ починає переважати.

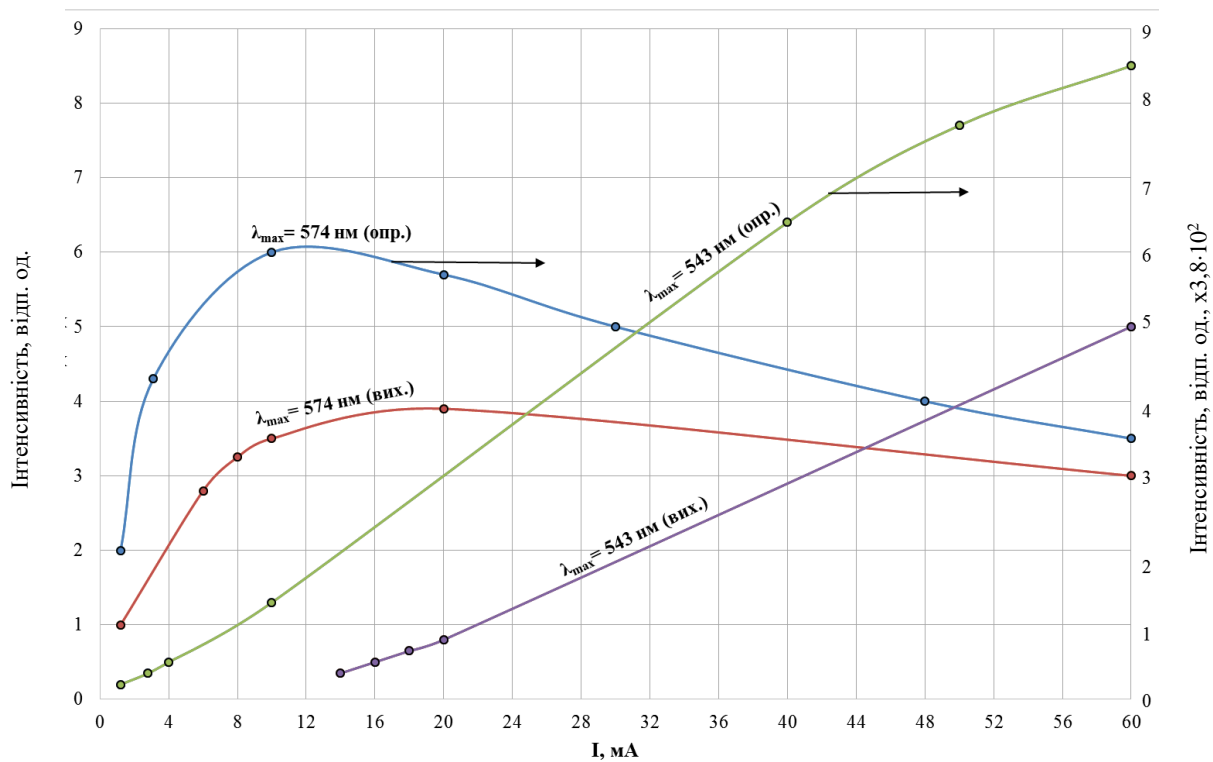


Рис. 2. Залежність інтенсивності випромінювання вихідного та опроміненого електронами $E = 2$ МеВ смуг $\lambda_{\max} = 543$ нм та $\lambda_{\max} = 574$ нм від величини струму через СД ($T = 77$ К; $\Phi = 2 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$). (Див. кольоровий рисунок на сайті журналу.)

Лінійний характер $I_{\text{інт}} = \kappa I_{\text{МА}}$ у межах $I = 12 \div 60$ мА свідчить про незмінність механізму випромінювання: захоплення електронів ізоелектронною пасткою N, формування зв'язаного екситона та його випромінювальної рекомбінації. Друга компонента свічення з $\lambda_{\max} = 574$ нм – імовірний результат одночасного розвитку двох рекомбінаційних процесів: випромінювального – через акцепторний рівень $E_V + 0,17$ еВ та безвипромінювального – через глибокі рівні. Падіння інтенсивності після $I > 20$ мА – наслідок більшого часу життя носіїв на випромінювальних рівнях $\tau_{\text{випр}}$ порівняно з $\tau_{\text{безвипр}}$.

Електронне опромінення ($E_{\text{ел}} = 2$ МеВ, $\Phi = 8,2 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$) призводить до зменшення інтенсивності свічення основної лінії $\lambda = 574$ нм при $I = 60$ мА у 26 разів унаслідок уведення в заборонену зону кристала рівнів безвипромінювальної рекомбінації (див. рис. 1 і 2). Дозові залежності інтенсивності випромінювальної рекомбінації червоного та зеленого СД до $I = 25$ мА – експоненційні (рис. 3) на початковій стадії деградації такі: $I = I_0 e^{-K\Phi}$; $I_0 = 280$ мА; $K = 0,027 \cdot 10^{-14}$ см 2 ; – для червоного СД; $I_0 = 159,4$ мА; $K = 0,184 \cdot 10^{-14}$ см 2 ; – для зеленого СД.

Експоненційний характер деградаційних кривих свідчить про захоплення носіїв глибокими рівнями точкових радіаційних дефектів [14]. Тому, як видно з рис. 3, до $\Phi = 2,5 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$ основний вплив на випромінювальну рекомбінацію

можуть створювати дефекти, типу комплексів з домішками моновакансій та міжвузлових атомів.

На рис. 4 показано залежності інтегральної інтенсивності випромінювання від струму через СД для різних доз електронів. Видно, що при малих струмах ($I \leq 5$ мА) вони лінійні, після $I = 5$ мА виходять на насичення, властиве як вихідному зразку, так і опроміненому максимальною дозою.

Пологий вихід на насичення зумовлений поступовим заповненням випромінювальних рекомбінаційних рівнів і зростанням ролі безвипромінювальних переходів, що особливо виразно проявляється у зразках, опромінених великою дозою ($\Phi = 8,5 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$). Початковий нахил кривих $dI_{\text{інт}}/dI_{\text{МА}}$ характеризує ступінь заповнення випромінювальних рівнів. З рис. 4 видно, що при $\Phi = 5 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$ переважає безвипромінювальна рекомбінація.

Якщо нахил кривих $I_{\text{інт}}(I_{\text{МА}})$ може характеризувати чутливість випромінювальної рекомбінації до струму через СД, то залежність цієї величини від дози опромінення відображає стійкість рекомбінаційного механізму до опромінення. З рис. 5 видно, що для червоного і зеленого СД обидві криві мають однаковий вигляд, зумовлений спільністю природи випромінювання, яка в обох випадках – екситонного походження. У першому – це рекомбінація екситона, зв'язаного на парі Zn-O; у другому – на ізоелектронній домішці N.

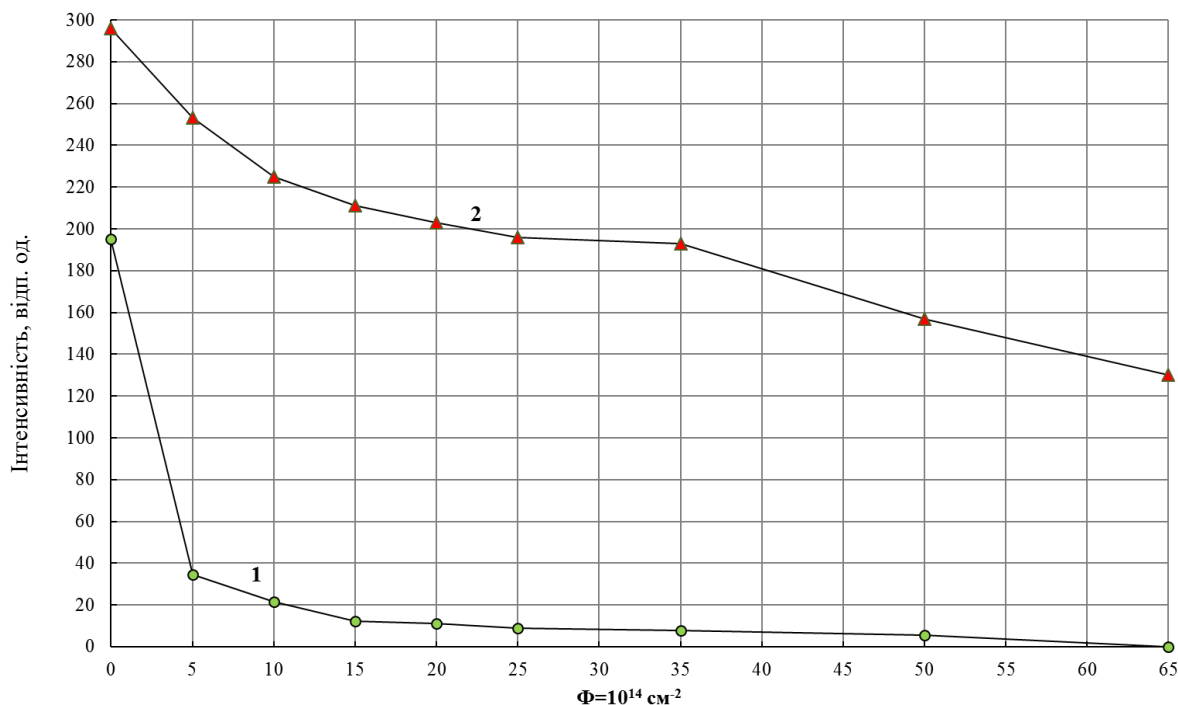


Рис. 3. Дозова залежність інтенсивності випромінювання для зеленого (1) та червоного (2) СД ($U = 30 \text{ В}$). (Див. кольоровий рисунок на сайті журналу.)

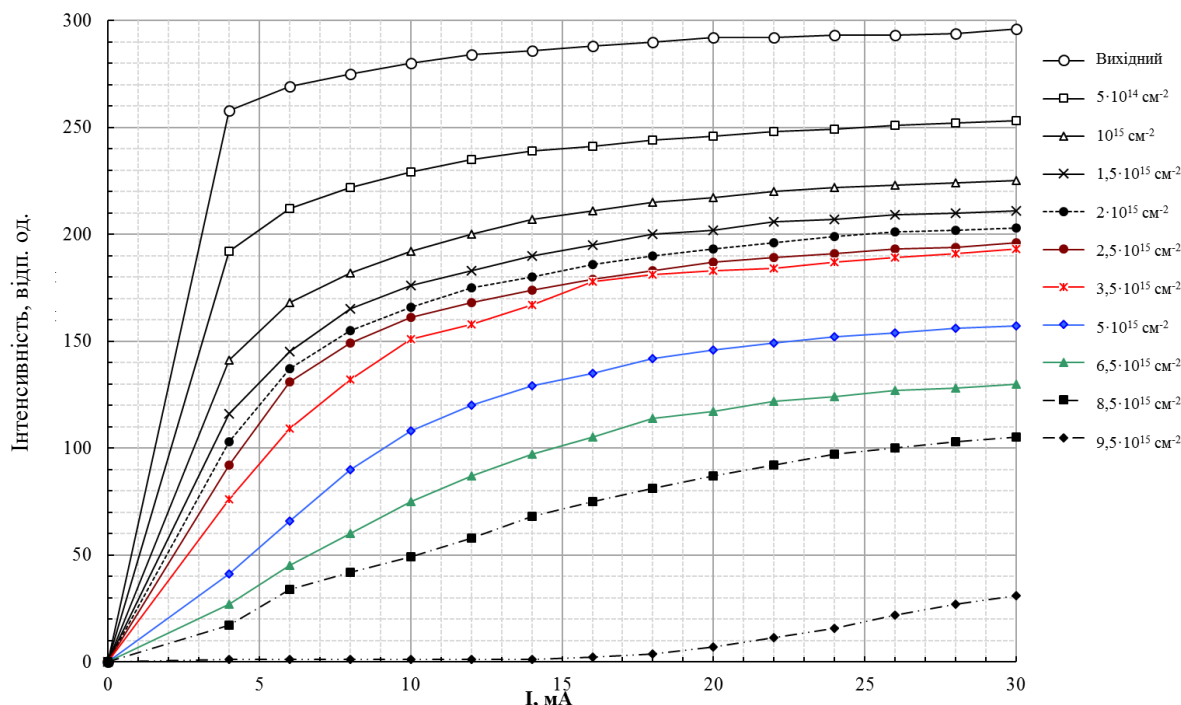


Рис. 4. Залежність інтенсивності випромінювання червоного СД від струму через діод, зняті при різних дозах опромінення ($T = 300 \text{ К}$). (Див. кольоровий рисунок на сайті журналу.)

Для випромінювальної характеристики СД GaP доза $\Phi = 8,2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ критична (рис. 6). На фоні свічення слабкої інтенсивності виокремлюють три смуги; $\lambda_{\text{max}} = 562 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}} = 612 \text{ nm}$ та $\lambda_{\text{max}} = 675 \text{ nm}$ при повній відсутності основної $\lambda_{\text{max}} = 574 \text{ nm}$. Великі дози призводять до зменшення енергії активації свічення; якщо у вихідному зразку вона становить $E_a = 30 \text{ meV}$, то в опроміненому ($\Phi = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) вона дорівнює $E_a = 16,8 \text{ meV}$.

Ізохронний відпал СД GaP(N), опроміненого $\Phi = 2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, супроводжується повільним зростанням інтенсивності свічення до $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, після чого швидкість відновлення зростає; в інтервалі $100 \div 125 \text{ }^\circ\text{C}$ інтенсивність різко зменшується. Подальше підвищення температури суттєво не впливає на інтенсивність випромінювання (рис. 7).

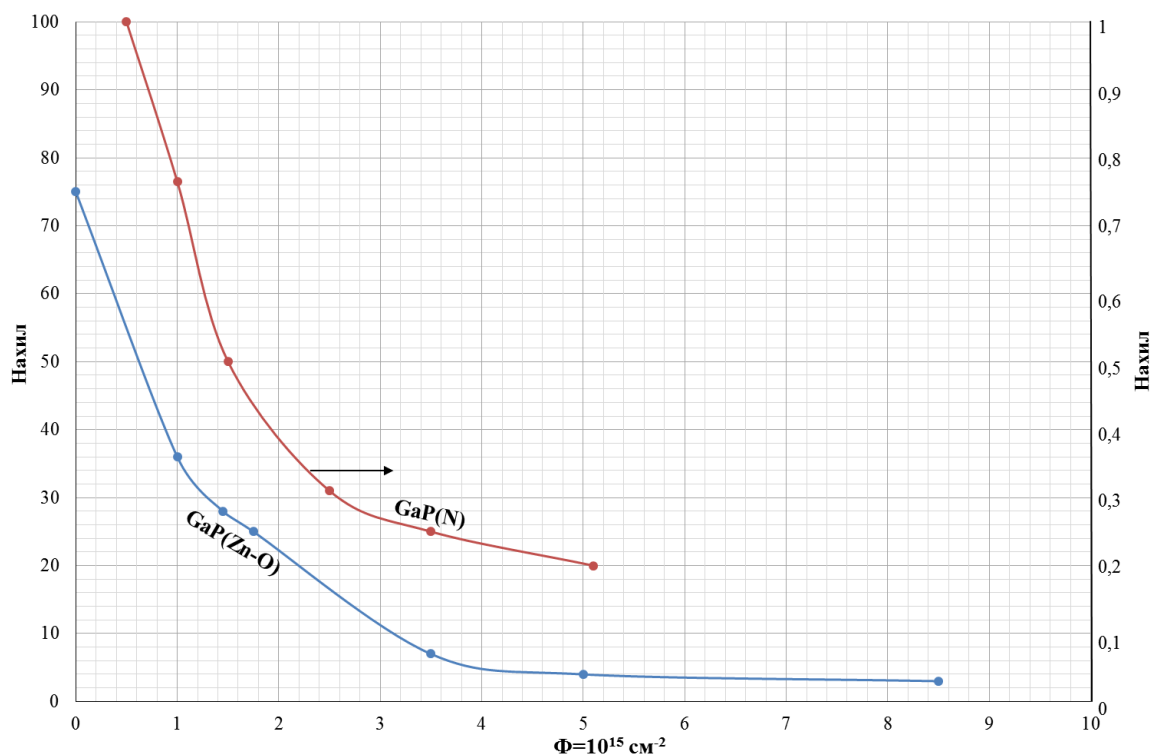


Рис. 5. Залежність величини нахилу кривих $I_{\text{int}}(I_{\text{MA}})$ від дози опромінення. (Див. кольоровий рисунок на сайті журналу.)

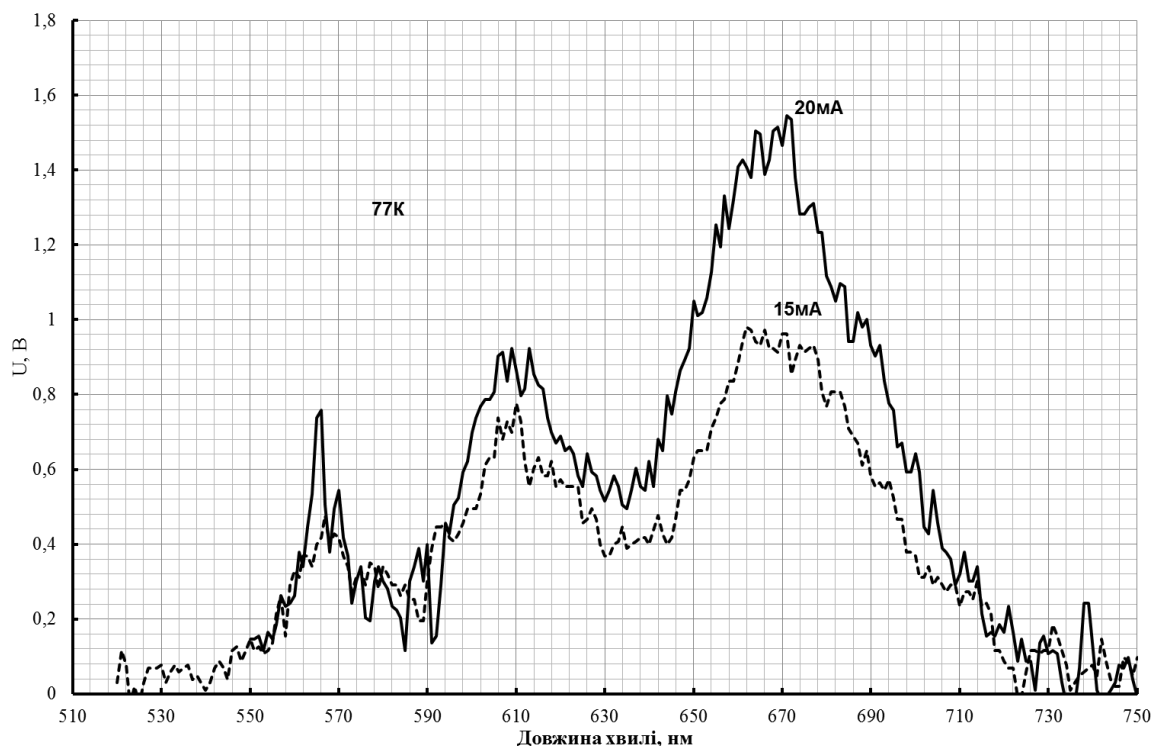


Рис. 6. Спектр свічення СД GaP(N), опроміненого $\Phi = 8,2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (77 К).

Відомо, що точкові дефекти V_p у монокристалах GaP відпалюються на стадії $120 \div 160 \text{ }^\circ\text{C}$ [15]. V_{Ga} мігрують до стоків при значно вищій температурі $250 \div 300 \text{ }^\circ\text{C}$. Ізольовані міжвузлові атоми I_p та I_{Ga} стають рухомими принаймні при $T < 77 \text{ K}$. Тому зростання інтенсивності свічення СД GaP до температури $100 \text{ }^\circ\text{C}$ не може бути зумовленим

відпалом найпростіших точкових порушень структури радіаційного походження V_p , V_{Ga} чи I_p , I_{Ga} . Можна припустити, що існування цієї стадії зумовлене дифузією міжвузлових атомів, які у процесі опромінення були захоплені вихідними порушеннями структури кристала і перебували у нестійкому стані.

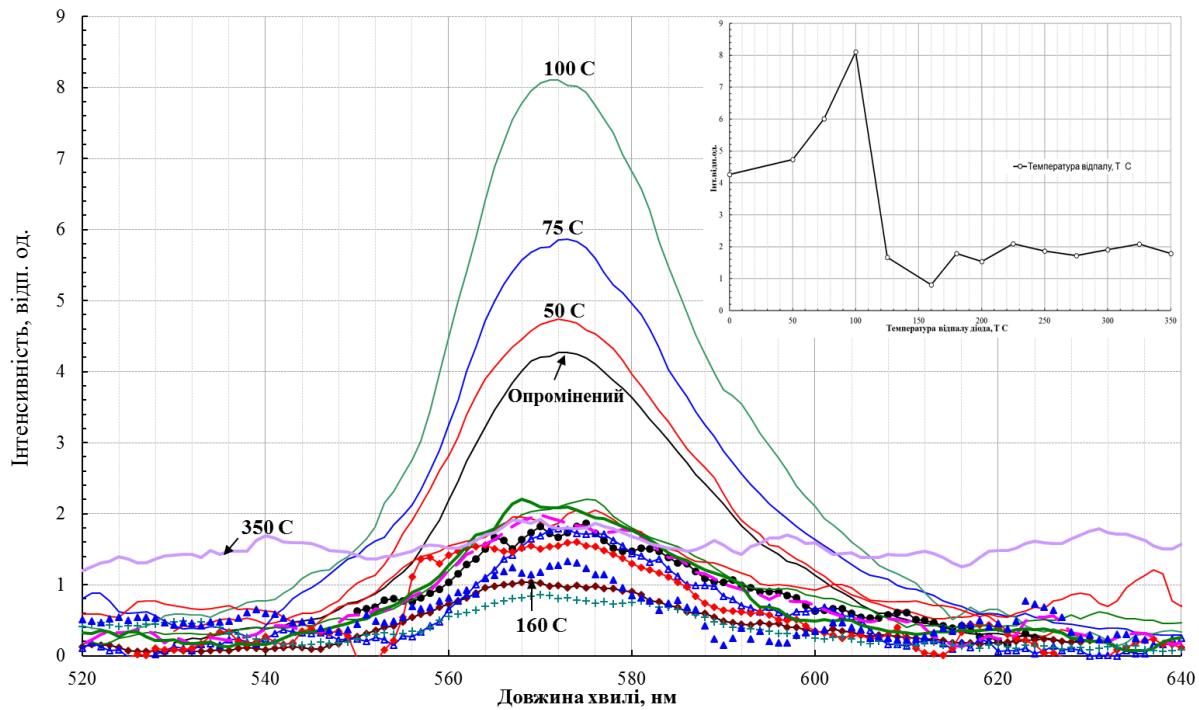


Рис. 7. Відпал зеленого СД GaP(N) ($\Phi = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$); вкладка – крива ізохронного відпалу. (Див. кольоровий рисунок на сайті журналу.)

Стадія негативного відпалу $100 \div 120 \text{ }^\circ\text{C}$ може бути пов'язана з утворенням складніших від моновакансій вакансійних дефектів – дивакансій, потрійних вакансій тощо, здатних ефективно впливати своїми полями на час життя зв'язаних на атомах N екситонів.

4. Висновки

Виявлено, що спектр свічення зеленого діода СД GaP(N) складається з випромінювання екситона, зв'язаного на атомі N з $\lambda_{\text{max}} = 543 \text{ nm}$ та на парах NN_1 $\lambda_{\text{max}} = 574 \text{ nm}$ з відповідними фононними репліками. У момент переходу до режиму ВДО інтенсивність випромінювання з $\lambda_{\text{max}} = 543 \text{ nm}$ лінійно наростає, водночас свічення з $\lambda_{\text{max}} = 574 \text{ nm}$ проходить через максимум і починає зменшуватись,

що стає причиною «зеленіння» червоного діода.

Значні дози опромінення ($\Phi = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$), як наслідок уведення великої концентрації глибоких безвипромінювальних рівнів, спричиняють остаточне гасіння екситонної рекомбінації. На фоні слабого залишкового свічення виділяються широкі додаткові смуги, ймовірно пов'язані зі складнішими, ніж точкові дефекти, утвореннями. Відпал радіаційних дефектів відбувається протягом двох стадій $50 \div 100 \text{ }^\circ\text{C}$ та $100 \div 120 \text{ }^\circ\text{C}$, причому друга з них – від'ємна. Якщо першій можна співставити дифузію міжвузлових атомів до стоків, то друга, що різко погіршує випромінювальну здатність кристала, може бути пов'язана з утворенням складних вакансійних комплексів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ / REFERENCES

1. M.B. Diaz. Design, fabrication, characterization, and analysis of wide band gap gallium phosphide solar cells and gallium phosphide on silicon. Thesis for the degree of Master of Science in Electrical and Computer Engineering (USA, University of Delaware, 2011) 51 p.
2. A.S. Gudovskikh et al. Study of GaP/Si heterojunction solar cells. *Energy Procedia* 102 (2016) 56.
3. S. John. Different types of in light emitting diodes (LED) materials and challenges – A brief review. *International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology* 6(IV) (2018) 4418.
4. V. Neplokh et al. Red GaPAs/GaP nanowire-based flexible light-emitting diodes. *Nanomaterials* 11(10) (2021) 2549.
5. H. Jussila. Integration of GaAsP based III-V compound semiconductors to silicon technology. Doctoral thesis (Finland, Aalto University, 2014) 88 p.
6. P.K. Mohseni et al. Structural and optical analysis of GaAsP/GaP core-shell nanowires. *Journal of Applied Physics* 106 (2009) 124306.
7. O. Arif et al. GaAs/GaP superlattice nanowires: growth, vibrational and optical properties. *Nanoscale* 15 (2023) 1145.
8. D.J. Wilson et al. Integrated gallium phosphide nonlinear photonics. *Nature Photonics* 14 (2020) 57.
9. D. Khmelevskaia et al. Directly grown crystalline gallium phosphide on sapphire for nonlinear all-dielectric nanophotonics. *Appl. Phys. Lett.* 118 (2021) 201101.

10. D. Riabov et al. Subwavelength Raman laser driven by quasi bound state in the continuum. [arXiv:2307.10850](https://arxiv.org/abs/2307.10850).
11. Л.Н. Никитина, С.В. Обухов, В.Г. Тютюрев. Междолинное рассеяние электронов на фононах в кристаллах $A^{III}B^V$. *Научно-технические ведомости СПбГПУ 2 (2009) 34*. / L.N. Nikitina, S.V. Obukhov, V.G. Tyuterev. Intervalley scattering of electrons on phonons in $A^{III}B^V$ crystals. *Nauchno-Tekhnicheskie Vedomosti of the St. Petersburg Polytechnic University 2 (2009) 34*. (Rus)
12. А. Берг, П. Дин. *Светодиоды*. Пер. с англ. Под ред. А.Э. Юновича (Москва, Мир, 1979) 686 с. / A. Berg, P. Din. *Light-Emitting Diodes*. Transl. from English. A.E. Yunovich (Ed.) (Moskva, Mir, 1979) 686 p. (Rus)
13. О.В. Конорева та ін. *Вплив дефектів структури на фізичні властивості окремих напівпровідникових сполуках $A^{III}B^V$* (Київ: Наук. думка, 2021) 200 с. / O.V. Konoreva et al. *Influence of Structure Defects on the Physical Properties of Individual Semiconductor Compounds $A^{III}B^V$* (Kyiv: Naukova Dumka, 2021) 200 p. (Ukr)
14. Ф.П. Коршунов, Г.В. Гатальский, Г.М. Иванов. *Радиационные эффекты в полупроводниковых приборах* (Минск: Наука и техника, 1978) 231 с. / F.P. Korshunov, G.V. Gatal'sky, G.M. Ivanov. *Radiation Effects in Semiconductor Devices* (Minsk: Nauka i Tekhnika, 1978) 231 p. (Rus)
15. Е.Ю. Брайловский и др. Дефекты в GaP, облученном электронами. ФТП 9(4) (1975) 769. / E.Y. Brailovsky et al. Defects in GaP irradiated by electrons. *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov 9(4) (1975) 769*. (Rus)

М. Ye. Chumak^{1,*}, P. G. Lytovchenko², I. V. Petrenko², D. P. Stratilat², V. P. Tartachnyk²

¹ *Drahomanov Ukrainian State University, Kyiv, Ukraine*

² *Institute for Nuclear Research, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine*

*Corresponding author: m.ye.chumak@npu.edu.ua

PROPERTIES OF ORIGINAL AND IRRADIATED PHOSPHIDE-GALLIUM LEDs

Spectral features of the original and irradiated with electrons with $E = 2$ MeV GaP light emitting diodes (LEDs) were studied. Recombination lines of the exciton bound on the N isoelectronic center and on the pair complexes NN_1 were detected. The change in the spectral composition of radiation when passing through a section of negative differential resistance is analyzed. Dose dependences of luminescence intensity were obtained for green GaP(N) and red GaP(Zn-O) LEDs. The maximum critical radiation dose was established, after which the LEDs lost their characteristic exciton emission mechanism. The results of the annealing of irradiated LEDs are given.

Keywords: GaP, light emitting diodes, irradiation, spectral characteristics, current-voltage characteristics, electroluminescent characteristics.

Надійшла / Received 26.04.2024