

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЯДЕРНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

МАЛИЙ Євген Вікторович

УДК 621.315.592:535.345.6

ДИСЕРТАЦІЯ
ВЛАСТИВОСТІ ДЕФЕКТІВ СТРУКТУРИ У ФОСФІДІ ГАЛІЮ ТА
ЇХНІЙ ВПЛИВ НА ПАРАМЕТРИ СВІТЛОДІОДІВ

Спеціальність: 01.04.07 – Фізика твердого тіла

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-
математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Є. В. Малий

Науковий керівник:
доктор фізико-математичних наук, професор,
провідний науковий співробітник
відділу радіаційної фізики ІЯД НАН України
Таргачник Володимир Петрович

Київ – 2019

АНОТАЦІЯ

Малий Є.В. Властивості дефектів структури у фосфіді галію та їхній вплив на параметри світлодіодів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.07 «Фізика твердого тіла» – Південноукраїнський національний педагогічний університет ім. К.Д. Ушинського, Одеса, 2019

Дисертаційна робота присвячена вивченню впливу простих і складних дефектів на випромінювальну здатність, електрофізичні властивості та оптичні характеристики вихідних червоних і зелених світлодіодів GaP та GaAs_{1-x}P_x, опромінених частинками різних видів; досліджувався також вплив ультразвукової обробки на випромінювальну здатність. Спектри електролюмінесценції вимірювалися автоматизованим комплексом у діапазоні струмів $I = 1 \dots 180$ мА і температур $T = 77 \dots 300$ К; ВАХ – автоматизованим комплексом у режимі генератора струму і генератора напруги. Опромінення електронами відбувалося на прискорювачі ИЛУ – 6, нейтронами – на горизонтальному каналі ядерного реактора ВВР-М при кімнатній температурі.

У спектрах електролюмінесценції серійних зелених світлодіодів при $T = 77$ К виявлено лінію екситона, зв'язаного на ізольованому атомі азоту, $h\nu = 2,313$ еВ та на парах NN $h\nu = 2,175$ еВ із відповідними фононними повтореннями. Запропоновано механізм виникнення лінії $h\nu = 2,26$ еВ, згідно з яким цей максимум може бути генетично пов'язаним із лінією екситона, локалізованого на ізольованому атомі азоту: зростання інтенсивності лінії N при зростанні струму через *p-n*-перехід супроводжується збільшенням піка $h\nu = 2,26$ еВ.

При зростанні струму через *p-n*-перехід ($I > 20$ мА, GaP:N) спостерігається перерозподіл інтенсивностей: лінія, зумовлена анігіляцією екситона на ізольованому атомі азоту зростає, а інтенсивність лінії NN₁ –

зменшується. Найімовірніша причина перерозподілу – зміна перерізу захоплення неосновних носіїв заряду на кожен із центрів при зростанні рівня інжекції.

При $T = 300$ К спектр зеленого GaP-діода має форму широкої двогорбої смуги з абсолютним максимумом $h\nu = 2,222$ еВ, що зсунутий відносно лінії NN_1 при $T = 77$ К у бік більших енергій за рахунок внеску акустичних фононів.

Спектр червоного світлодіода GaP (Zn, O) при $T = 300$ К має вигляд широкої асиметричної безструктурної смуги із максимумом $h\nu = 1,797$ еВ. У міру зниження температури зразка до $T = 77$ К у короткохвильовій частині спектра червоного діода виникає, окрім основної $h\nu_1 = 1,845$ еВ, додаткова смуга випромінювання $h\nu_2 = 2,206$ еВ. Основна смуга характеризується аномально великою шириною, що може бути зумовлене внутрішньою структурою пастки Zn-O, на якій зв'язується екситон. Висловлюється припущення, що смуга $h\nu = 2,206$ еВ, присутня у досліджуваних зразках, пов'язана з донорно-акцепторним механізмом рекомбінації. Найімовірнішими кандидатами для утворення такої пари можуть бути акцептор Zn ($E_a = 61,7$ еВ) та неконтрольований донор Sn ($E_d = 69$ меВ), який може проникати з приконтатної області приладу. Головною особливістю цієї лінії є зростання інтенсивності – при малих струмах (до ~ 50 мА) та, зумовлене тепловим ефектом падіння – при великих ($I > 100$ мА).

При великих струмах ($I > 90$ мА) інтенсивність свічення зменшується, що зумовлено зростанням температури діода внаслідок виділення Ленц-Джоулевого тепла. Зміна положення рівня Фермі призводить до зміни зарядового стану пари Zn-O, а відтак і зменшення ймовірності зв'язування екситона на цьому комплексі

Характерна особливість GaP-діода – існування області від'ємного диференційного опору на ВАХ при $T \leq 90$ К (S- та N-подібні ділянки ВДО). Якщо вимірювання здійснюється у режимі генератора напруги, зразок в області зриву стрибком переходить в низькоомний стан і крізь нього протікає струм, у декілька разів вищий номінального. Навіть незначне подальше збільшення

напруги призводить до виникнення майже вертикальної ділянки на ВАХ і зростання струму в сотні разів.

Форма ВАХ світлодіодів фосфіду галію при низьких температурах свідчить, що розвиток ВДО може бути зумовленим дією внутрішнього позитивного зв'язку, керованого струмом. Різке зменшення провідності діода на N-подібній ділянці ВДО може бути зумовлене міждолинним перенесенням електронів із долини X_1^C у розташовану вище долину X_3^C , в якій ефективна маса носіїв більша внаслідок можливо меншої кривизни зони, що призводить до падіння рухливості. Подальше зростання прикладеної до зразка напруги призводить до перенесення носіїв струму з бічної долини X_3^C в центральну Γ_1^C , де ефективна маса m_e^* стає на два порядки меншою, рухливість носіїв зростає, внаслідок чого розвивається S-подібна ділянка ВДО.

У роботі вивчався вплив опромінення електронами та нейтронами на електрооптичні характеристики світлодіодів GaP. Експериментальні дані свідчать, що дозова залежність світлодіода GaP, опроміненого електронами з $E = 2$ MeV, є сумою двох компонент – швидкої (при малих дозах) та повільної (при більших), причому швидка є наслідком руйнування екситонів полями радіаційних дефектів, повільна – виникає при введенні у кристал рівнів безвипромінювальної рекомбінації. Крива деградації інтенсивності електролюмінесценції може бути використана для визначення коефіцієнта радіаційного пошкодження часу життя носіїв струму. Для $E_{el} = 2$ MeV та для діодів GaP він виявляється рівним $k_\tau = 1.5 \cdot 10^7 \text{ с} \cdot \text{см}^{-2}$.

Встановлено, що відновлення свічення опромінених електронами з $E = 2$ MeV діодів при ізохронному відпалі двостадійне ($150 \div 200$ °C та $275 \div 325$ °C) із центрами стадій, які описують відпал базових областей діода. У червоному зразку, де рекомбінаційні центри зосереджені в p-області, основною є друга стадія відпалу, де зникають вакансії галію. Після $T > 350$ °C інтенсивність свічення монотонно зменшується внаслідок зростання рівня дефектності p-області діода при високих температурах відпалу. Виявлено також, що при

$T_{відн.} > 350^\circ\text{C}$ величина оптичного пропускання матеріалу лінзового покриття також погіршується.

При вимірюванні зворотних ВАХ зелених та червоних GaP-світлодіодів виявлено ділянки тунельного і лавинного пробоїв. У межах $I \approx 10^{-1} \div 3 \cdot 10^{-2}$ А протікання струму забезпечується участю обох видів носіїв, причому електронна компонента переважає. При $I > 3 \cdot 10^{-2}$ А основну роль у механізмі протікання струму відіграє опір бази діода; середнє значення цієї величини близьке до $R_b = 162$ Ом. Опромінення діодів GaP призводить до зменшення зворотніх струмів. На зворотніх ВАХ зелених GaP-світлодіодів, одержаних при різних температурах відсутні пробійні ділянки у низькотемпературній області (майже до $U = -10$ В, за винятком ВАХ при 300 К), що свідчить про вищий рівень досконалості p - n -переходу. Можна припустити, що ізоелектронний атом заміщення N_p зелених зразків деформує потенціал ґратки у меншій мірі, ніж парне заміщення Zn_{Ga} - O_p у червоних. При високих рівнях легування, необхідних для забезпечення достатньої величини квантового виходу, ймовірно виникнення скупчень пар Zn - O , здатних як деформувати краї зон, так і виконувати роль локальних центрів тунелювання зона-дефект-зона.

Для діодів, опромінених нейтронами, коефіцієнт пошкоджуваності носіїв струму є функцією температури вимірювання і проявляє тенденцію до зростання при охолодженні. Очевидно, що така поведінка k_n зумовлена температурною зміною положення рівня Фермі – зміщення E_F до середини E_g активізує вплив компенсації акцепторними центрами електропровідності n -області та донорними – p -області.

Опромінення нейтронами спричиняє монотонне гасіння всіх компонентів спектру, причому найчутливішим до дії радіації є випромінювання екситона, зв'язаного на ізольованому атомі азоту. Модель дислокаційного тунелювання дозволила оцінити густину дислокацій у збідненій частині p - n -переходу. Для зелених діодів ця величина близька до $\rho_D = 7,5 \cdot 10^{10}$ см⁻²; для червоних $\rho_D = 4 \cdot 10^8$ см⁻². Опромінення нейтронами суттєво не впливає на ρ_D . Висловлюється припущення, що області розупорядкування, введені

нейтронами, не можуть помітно впливати на величину тунельної складової прямого струму, збільшуючи густину дислокацій, оскільки радіаційні дефекти подібного виду здатні блокувати протікання струму вздовж тунельних шунтів.

У роботі показано, що температурний зсув спектрів світлодіодів $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ у бік менших енергій квантів є наслідком температурної зміни ширини забороненої зони напівпровідника. Падіння інтенсивності їхнього свічення в інтервалі температур $T = 77 \dots 300 \text{ K}$ спричинене тепловою іонізацією зв'язаних екситонів. Існування ділянки ВДО у верхній ділянці ВАХ очевидно зумовлене присутністю компоненти GaP у твердому розчині $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$. Опромінення електронами з $E = 2 \text{ MeV}$ зменшує інтенсивність випромінювання внаслідок введення у кристал центрів безвипромінювальної рекомбінації. Швидкість деградації інтенсивності свічення діодів під дією швидких електронів виявляється однаковою для зразків із різним вмістом фосфору.

Виявлено, що УЗО спричиняє виникнення низки деградаційно-відновлювальних процесів у світлодіодах $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$. У пасивному режимі це виражається зростанням інтенсивності свічення після тривалого зберігання ($t = 12 \text{ год}$), у робочому режимі спостерігається зменшення величини випромінювання. Подальше введення УЗ підвищує ефективність випромінювальної рекомбінації.

Часткове зростання інтенсивності свічення на початкових циклах УЗО пов'язується з поглинанням безвипромінювальних центрів рухомими дислокаціями, активованими УЗ-хвилею. Релаксаційне падіння яскравості діода при пропусканні струму зумовлене зміною зарядового стану дефектів, що входять до складу дефектів темних ліній та дефектів темних плям, і які служать центрами безвипромінювальної рекомбінації.

Ключові слова: світлодіоди, фосфід галію, GaP, $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, електролюмінесценція, ВАХ, ультразвук, опромінення, електрони, нейтрони

ABSTRACT

Ye. V. Malyi. Properties of the gallium phosphide structure defects and their influence on LEDs parameters – Qualifying scientific work on the manuscripts rights Thesis for the physical and mathematical sciences degree candidate (PhD) in the specialty 01.04.07 "Solid State Physics" - State institution "Southern Ukrainian National Pedagogical University named after. K. D. Ushinsky, Odesa, 2019

The thesis is devoted of the simple and complex defects influence study on the radiative power and electrophysical properties and optical characteristics of the red and green GaP and GaAs_{1-x}P_x LEDs, irradiated by particles of different types, as well as the influence of ultrasonic treatment on the radiation ability. Electroluminescence spectra were measured by an automated complex in the current range $I = 1...180$ mA and temperatures $T = 77...300$ K; current-voltage characteristics an automated installation in the mode of current generator and voltage generator. Irradiation with electrons occurred at ILU-6 accelerator, neutrons - at the horizontal channel of the nuclear reactor VVR-M at room temperature.

Serial green LEDs electroluminescence spectra at $T = 77$ K revealed an exciton line bound at isolated nitrogen atom $h\nu = 2.313$ eV and at pairs NN $h\nu = 2.175$ eV with corresponding phonon repetitions. A mechanism for the emergence of the line $h\nu = 2.26$ eV is proposed, according to which this maximum can be genetically related to the exciton line bound on an isolated nitrogen atom: the increase in the intensity of the N line as the current increases through the *p-n*-junction is accompanied by an increase in the peak $h\nu = 2.26$ eV.

As current increases through the *p-n*-junction ($I > 20$ mA) GaP:N intensities redistribution is observed: the line caused by exciton annihilation on the isolated nitrogen atom rises and the intensity of the NN₁ line decreases. The most likely reason for their redistribution is the change in the minority charges carriers capture cross section at each center as the injection rate increases.

The green GaP diode spectrum at the $T = 300$ K is in the form of a broad bipartite band with an $h\nu = 2.222$ eV absolute maximum, which is shifted relative to

the NN_1 line at $T = 77$ K towards higher energies due to the acoustic phonons contribution bound to the exciton line at isolated nitrogen atom.

At the $T = 300$ K the red GaP LED (Zn, O) spectrum has the appearance of a wide asymmetric un structure band with a maximum $h\nu = 1.797$ eV. As the sample temperature decreases to $T = 77$ K, in addition to the basic $h\nu_1 = 1.845$ eV, a band $h\nu_2 = 2.206$ eV arises in the short-wavelength part of the red diode spectrum. The main strip is characterized by an abnormally large width, which may be due to the internal structure of the Zn-O trap to which the exciton binds. It is suggested that the band $h\nu = 2,206$ eV present in the samples under consideration is related to the donor-acceptor recombination mechanism. The most likely, candidates for the formation of such a pair may be the Zn acceptor ($E_a = 61.7$ eV) and the uncontrolled donor Sn ($E_d = 69$ meV), which can penetrate from the near contact devices area. The main feature of this line is the increase in intensity - at low currents (up to ~ 50 mA) and the fall, due to the thermal effect - at high ($I > 100$ mA).

At high currents ($I > 90$ mA) the luminescence intensity decreases, which is caused by an increase in the diode temperature due to the Lenz-Joule heat release. The Fermi level position changing leads to a change in the Zn-O pair charge state, and therefore a decrease in the exciton likelihood binding in this complex.

The GaP-diode salience is the negative difference resistance (NDR) existence region on the CVC at $T \leq 90$ K (S - and N -shaped NDR sections). If the measurement is carried out in the voltage generator mode, the sample in the breakdown area jumps into a low-ohm state and a current through it flows several times higher than the rated one. Even a slight further increase in voltage leads to the emergence of an almost vertical section at the CVC and an increase in hundreds times current.

The gallium phosphide LEDs CVC shape at low temperatures indicates that the NDR development may be due to the action of an internal positive current-driven coupling. The sharp increase in the diode conductivity at the NDR N -shaped section may be due to the longitudinal electrons transfer from the valley X_1^C to the valley X_3^C located above, in which the effective carriers mass is bigger due to the possible bigger zone curvature. The voltage increasing applied to the sample results in the

current carriers transfer from the lateral valley X_3^C to the central one Γ_1^C , where the effective mass m_e^* becomes two orders of magnitude smaller, which results in the development of an S-shaped NDR section.

The electron and neutron irradiation effects on the electrooptical GaP LEDs' characteristics were studied. Experimental data show that the GaP LEDs dose dependence for 2 MeV electrons irradiated samples is the two components sum – fast (at low doses) and slow (at large); and fast is a exciton destruction consequence by radiation defects fields; slow – occurs due to the at introducing into the crystal the radiationless recombination levels. The electroluminescence intensity degradation curve can be used to determine the radiation damage coefficient to the current carriers' lifetime. For $E = 2$ MeV GaP diodes it turns out to be equal $k_\tau = 1.5 \cdot 10^7 \text{ c} \cdot \text{cm}^{-2}$.

It is established that the luminescence restoration (for electron-irradiated with $E = 2$ MeV diodes) at isochronous annealing is two-stage ($150 \div 200$ ° C and $275 \div 325$ ° C) with the stages centers describing the diode's base annealing. In red sample, where recombination centers are concentrated in the p -region, the second annealing stage is the main stage when gallium vacancies disappear. After $T > 350$ ° C, the luminescence intensity decreases monotonically due to the increase in the defect level of the p -region of the diode at high annealing temperatures. It is also revealed that when $T_{ann.} > 350$ °C the lens' coating material optical transmittance also deteriorates.

In the reverse CVC measurement of the green and red GaP LEDs the tunnel and avalanche breakdown areas were detected. Within $I \approx 10^{-1} \div 3 \cdot 10^{-2}$. The flow of current is ensured by the both carriers types, with the electronic component prevailing. When $I > 3 \cdot 10^{-2}$ A, the main role in the current flow mechanism is played by the diode base resistance; the average value of this value is close to $R_b = 162$ Ohms. GaP diodes' irradiation leads to a inverse currents decrease. The reverse CVCs of the green GaP LEDs at different temperatures have no breakdown areas in the low-temperature region (almost up to $U = -10$ V, except for the CVC at 300 K), which indicates a higher level of p - n -junction perfection. It can be assumed that the isoelectronic substituted atom N_p the in green samples deforms the lattice potential to

a lesser extent than the $Zn_{Ga}-O_P$ pair substitution in the red ones. At high levels of doping required to provide a sufficient quantum yield likely are the Zn-O pairs clusters appearance both deforming capable the zone boundaries and acting as local zone-defect-zone tunneling centers.

The current carriers damage factor for diodes irradiated with neutrons is a function of the measurement temperature and exhibits a tendency to increase upon cooling. It is obvious that this k_n behavior is caused by the temperature change of the Fermi level position - the displacement of E_F to the E_g middle activates the compensation influence by the electrical conductivity of the n -region acceptor centers and the p -region donor.

It has been established that neutron irradiation results in monotonical all components extinguishing of the electroluminescent spectrum and bonded exciton emitting to an isolated nitrogen is the most sensitive to radiation. The dislocation tunneling model allowed us to estimate the dislocation density in the depleted p - n -junction part. For green diodes this value is close to $\rho_D = 7.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$; for red $\rho_D = 4 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$. Neutron irradiation does not significantly affect ρ_D of red LEDs. The disordered areas introduced by neutrons cannot significantly affect the value of the direct current tunnel component by increasing the density of dislocations, since radiation defects of this kind are capable to block the flow of current along tunnel shunts.

It is shown in the paper that the $GaAs_{1-x}P_x$ LED's spectra temperature shift towards smaller quantum energies is a temperature change consequence of the semiconductor band gap. The decrease in the luminescence intensity in the temperature range $T = 77... 300 \text{ K}$ is caused by the bound excitons thermal ionization. The existence of the NDR site in the upper CVC region is obviously conditioned by the presence of the GaP component in the $GaAs_{1-x}P_x$ solid solution. Irradiation with electrons with $E = 2 \text{ MeV}$ reduces the radiation intensity due to the introduction of the non-radiative recombination centers into crystal. The light emitting diodes intensity degradation rate under the fast electrons action is the same for samples with different phosphorus content.

It is revealed that ultrasound treatment causes a number of degradation and recovery processes in $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ LEDs. In the passive mode, this is reflected by the increase in the luminescence intensity after long-term storage ($t = 12$ h) and in the operating mode there is a decrease in the radiation amount. Subsequent introduction of ultrasound enhances the efficiency of radiative recombination. The partial increase in the luminescence intensity in the initial ultrasound cycles is associated with the irradiation centers absorption by the moving dislocations activated by ultrasonic wave. The relaxation drop in the diode's brightness during the current transmission is caused by a change in the defects charge state, which are part of dark line defects and dark spot defects and serve as radiationless recombination centers.

Keywords: LED, gallium phosphide, GaP, $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, electroluminescence, CVC, ultrasound, irradiation, electrons, neutrons

ПЕРЕЛІК НАУКОВИХ ПРАЦЬ ЗДОБУВАЧА

ЗА МАТЕРІАЛАМИ ДИСЕРТАЦІЇ

1а. О.І. Власенко, В.П. Велешук, П.Г. Литовченко, Є.В. Малий, І.В. Петренко, М.Б. Пінковська, В.П. Тартачник *Вплив радіаційних дефектів на електричні характеристики фосфід-галієвих світлодіодів // XX-а щорічна наукова конференція ІЯД НАН України 28 січня – 1 лютого 2013 р.: Тези доповідей*, с. 112 (2013).

2а. О. В. Конорева, П. Г. Литовченко, Є. В. Малий, І. В. Петренко, М. Б. Пінковська, В. П. Тартачник, В. В. Шлапацька *Поверхневий розподіл інтенсивності свічення фосфід-галієвих світлодіодів // Ядерна фізика та енергетика Т.14, №2, сс. 158-162 (2013).*

3а. P. Litovchenko, I. Petrenko, O. Konoreva, E. Malyj, M. Pinkovska, O. Radkevych *Influence of structural factors on luminescence of red GaP light emitting diodes // VIII international school-conference “Actual problems of semiconductor physics”, June 25-28, 2013 Drohobych, Ukraine: Abstract book, pp. 85-86 (2013).*

4а. P. Litovchenko, V. Tartachnyk, I. Petrenko, E. Malyj, A. Kovalenko, O. Konoreva, V. Shlapatska *Electroluminescence of initial irradiated serial GaP light emitting diodes // VIII international school-conference “Actual problems of semiconductor physics”, June 25-28, 2013 Drohobych, Ukraine: Abstract book, p. 87 (2013).*

5а. O.Gontaruk, A. Kovalenko, E. Malyj, I. Petrenko, M. Pinkovska, L. Polivtcev, V.Tartachnyk *The effect of fast particles’ irradiation on electrooptical properties of GaP LEDs / 10-th International Conference “Interaction of Radiation with Solids”, September 24-27, Minsk, Belarus – 2013, pp. 76-77 (2013).*

6а. O.N. Gontaruk, A.V. Kovalenko, O.V. Konoreva, E.V. Malyj, I.V. Petrenko, M.B. Pinkovs'ka, V.P. Tartachnyk / *Electroluminescence of commercial GaP green light-emitting diodes // Journal of Applied Spectroscopy, Vol. 80, No. 6, pp. 851-854 (2014).*

7а. Є. В. Малий, О. В. Конорева, П. Г. Литовченко, І. В. Петренко, М. Б. Пінковська, В. П. Тартачник *Інжекційна люмінесценція зелених світлодіодів*

GaP // XXI щорічна наукова конференція ІЯД НАН України 27-31 січня 2014 р.:
Тези доповідей, сс. 140-141 (2014).

8а. І. В. Петренко, О. В. Конорева, Є. В. Малий, М. Б. Пінковська, В. М. Попов, В. П. Тартачник Електрооптичні характеристики світлодіодів $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$
// XXI щорічна наукова конференція ІЯД НАН України 27-31 січня 2014 р.:
Тези доповідей с. 144 (2014).

9а. O.V. Konoreva, V.P. Tartachnyk, E.V. Malyj, I.V. Petrenko, V.M. Popov,
M.B. Pinkovska Electric-optical properties of $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ light-emitting diodes //
Щорічник ІЯД НАН України 2013: Київ, с. 93 (2014).

10а. О. Konoreva, E. Malyj, S. Mamykin, I. Petrenko, M. Pinkovska, V.
Tartachnyk Influence of complex defects on electrophysical properties of GaP light-
emitting diodes // Semiconductor physics, Quantum Electronics & Optoelectronics
v.17 №2 pp. 184-187 (2014).

11а. Куліш М.П., Дмитренко О.П., Мельник О.П., Малий Є.В.,
Тартачник В.П., Шлапацька В.В. / Оцінка дозового розподілу в області
пенумбри з використанням світлодіодних структур // IV International Conference
“Medical physics – the current status, problems ways of development. Innovation
technologies” Book of Abstracts. October 23-24, p.15 (2014).

12а. О. В. Конорева, Є. В. Малий, І. В. Петренко, М. Б. Пінковська,
В. П. Тартачник, В. В. Шлапацька Електрофізичні та оптичні характеристики
фосфідо-галієвих діодів, опромінених електронами з $E = 2 \text{ MeV}$ // Ядерна
фізика та енергетика т. 15 №4 pp. 349-352 (2014).

13а. М. Kulish, О. Dmytrenko, О. Melnyk, E. Malyi, M. Pinkovska, V.
Tartachnyk, V. Shlapatska. Evaluation of dose distribution in penumbra area by using
light-emitting structures Вісник Київського національного університету імені
Тараса Шевченка. Радіофізика та електроніка, №1-2 (21-22), с. 61-63 (2014).

14а. Є. В. Малий, О. П. Мельник, М. В. Литовченко, М. Б. Пінковська,
В. П. Тартачник, В. В. Шлапацька / Перспективи застосування світлодіодних
структур у медичній практиці // Тези доповідей ХХІІ щорічної наукової
конференції ІЯД НАН України 26 - 30 січня 2015р. с.127-128 (2015).

15а. І. В. Петренко, О. В. Конорева, В. І. Куц, М. В. Литовченко, П. Г. Литовченко, Є. В. Малий, М. Б. Пінковська, В. П. Тартачник Особливості впливу опромінення частинками різних видів на вольт-амперні характеристики GaP-світлодіодів // Тези доповідей XXII щорічної наукової конференції ІЯД НАН України 26 - 30 січня 2015 р. с. 129-130 (2015).

16а. О. М. Гонтарук, О. В. Конорева, М. В. Литовченко, Є. В. Малий, І. В. Петренко, М. Б. Пінковська, В. П. Тартачник Особливості електрооптичних характеристик світлодіодів фосфіду галію в умовах високих рівнів інжекції // Ядерна фізика та енергетика т.16 №1 pp. 56-59 (2015).

17а. O.V. Konoreva, M.V. Lytovchenko, Ye.V. Malyi, I.V. Petrenko, M.B. Pinkovska, V.P. Tartachnyk, V.V. Shlapatska Degradation of electrooptical characteristics of serial GaP light-emitting diodes, caused by fast electrons // Semiconductor physics, Quantum Electronics & Optoelectronics v.18, No. 3, pp. 312-316 (2015).

18а. В. Г. Воробйов, О. В. Конорева, Є. В. Малий, М. Б. Пінковська, В. П. Тартачник, В. В. Шлапацька Вплив опромінення електронами з енергією 2 MeV на зворотні струми фосфід-галієвих світлодіодів // Ядерна фізика та енергетика т. 16, №3, с. 238 – 241 (2015).

19а. О.В. Конорева, Е.В. Малий, И.В. Петренко, М.Б. Пинковская, В.П. Тартачник Особенности электрофизических характеристик исходных и облученных светодиодов GaP // 11-я Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом», 23-25 сентября 2015 г., Минск, Беларусь, с. 113 – 115 (2015).

20а. О. М. Гонтарук, О. В. Конорева, П. Г. Литовченко, Є. В. Малий, І. В. Петренко, М. Б. Пінковська, В. П. Тартачник, В. В. Шлапацька Особливості впливу проникної радіації на вольт-амперні характеристики прямозміщених світлодіодів GaP // Питання атомної науки і техніки. Серія «Фізика радіаційних пошкоджень і радіаційне матеріалознавство (99)», № 5, с. 28 – 31 (2015).

21а. Є. В. Малий, М. В. Литовченко, Я. М. Оліх, І. В. Петренко, В. П. Тартачник *Акустостимульовані процеси релаксації у вихідних та опромінених світлодіодах GaAs_{1-x}P_x* // XXIII щорічна наукова конференція ІЯД НАН України, Київ, 1-5 лютого 2016 р.: Тези доповідей, с. 125-126 (2016).

22а. В. П. Тартачник, Є. В. Малий, Г. П. Гайдар, О. В. Конорева, М. Б. Пінковська *Від'ємний диференційний опір у світлодіодах GaP* // XXIII щорічна наукова конференція ІЯД НАН України, Київ, 1-5 лютого 2016 р.: Тези доповідей, с. 130-131 (2016).

23а. O. V. Konoreva, M. V. Lytovchenko, Ye. V. Malyi, Ya. M. Olikh, I. V. Petrenko, M. B. Pinkovska, V. P. Tartachnyk *Acoustic-stimulated relaxation of GaAs_{1-x}P_x LEDs electroluminescence intensity* // *Semiconductor physics, Quantum Electronics & Optoelectronics* v.19, No. 1, pp. 34 – 38 (2016).

24а. О. В. Конорева, Є. В. Малий, Я. М. Оліх, І. В. Петренко, М. Б. Пінковська, О. І. Радкевич, В. П. Тартачник *Особливості екситонного випромінювання червоних фосфід-галієвих світлодіодів* // *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології* т. 13, №1, с. 41 – 48 (2016).

25а. О. М. Гонтарук, О. В. Конорева, Ye. V. Malyi, I. V. Petrenko, M. B. Pinkovska, O. I. Radkevych, V. P. Tartachnyk *Low doses effect in GaP light-emitting diodes* // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics* v.19, No. 2. pp. 183 – 187 (2016).

26а. Є. В. Малий, Я. М. Оліх, І. В. Петренко, М. Б. Пінковська, О. І. Радкевич, В. П. Тартачник *Акусто-дислокаційна взаємодія у світлодіодних структурах* // VII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників, Дніпро, Україна 26-30 вересня 2016 р.: Тези доповідей, с. 221-222 (2016).

27а. G. Gaydar, O. Konoreva, Ye. Malyi, Ya. Olikh, I. Petrenko, M. Pinkovska, O. Radkevych, V. Tartachnyk *About bond model of S-type negative differential resistance in GaP LEDs* // *Superlattices and Microstructures* v.104, pp. 316 – 320 (2017).

28а. Г. П. Гайдар, О. М. Гонтарук, Є. В. Малий, Я. М. Оліх, М. Б. Пінковська, В. П. Тартачник / *Вплив акустичної обробки та електронного*

опромінення на мікроплазмове свічення фосфід-галієвих світлодіодів // XXIV щорічна наукова конференція ІЯД НАН України, Київ, 10-13 квітня 2017 р.: Тези доповідей, сс. 141-142 (2017).

29а. O. Konoreva, Ye. Malyi, P. Litovchenko, I. Petrenko, M. Pinkovska, O. Radkevych, V. Tartachnyk Effect of highly energetic electron current on thin films of luminescence $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ structures // Materials of scientific and technical conference 'Laser technologies. Laser and their application', June 7-9, 2017, Truskavets, Ukraine, p.29-31 (2017).

30а. Є. В. Малий, В. П. Велешук, І. В. Петренко, В. П. Тартачник, О. І. Власенко, З. К. Власенко, М. П. Киселюк / Вплив УЗ-навантаження на електролюмінесцентні характеристики світлодіодів ультрафіолетового випромінювання // XXV щорічна наукова конференція ІЯД НАН України, Київ, 16-20 квітня 2018 р.: Тези доповідей, сс. 134-135 (2018).

31а. Є.В. Малий, О.В. Конорева, В.П. Тартачник, П.Г. Литовченко, В.В. Борщ, О.М. Гонтарук, М.В. Завада / Особливості електрофізичних характеристик вихідних та опромінених електронами з $E = 2$ МеВ світлодіодів $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ // XXVI щорічна наукова конференція ІЯД НАН України, Київ, 8-12 квітня 2019 р.: Тези доповідей (2019).

32а. V. Veleschuk, A. Vlasenko, Z. Vlasenko, I. Petrenko, Ye. Malyi, V. Borshch, O. Borshch, A. Shefer Current-voltage characteristic and electroluminescence of UV LEDs 365 nm at liquid nitrogen temperature // Optica Applicata v.49 No.1 pp. 125-133 (2019).

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....	20
ВСТУП.....	21
Обґрунтування вибору теми дослідження.....	21
Зв'язок з науковими програмами, планами, темами.....	22
Мета і задачі досліджень.....	23
Наукова новизна одержаних результатів.....	23
Практичне значення одержаних результатів.....	24
Особистий внесок здобувача.....	25
Апробація результатів; публікації.....	26
Структура і обсяг дисертації.....	27
РОЗДІЛ 1	
ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	29
Вступ.....	29
1.1 Випромінювальна рекомбінація та особливості електрофізичних характеристик вихідних світлодіодів GaP.....	29
1.2 Дослідження впливу різних видів опромінення на електрооптичні характеристики світлодіодів GaP.....	35
1.3 Вплив електронів і γ -квантів на електрофізичні та оптичні параметри світлодіодів GaP.....	41
1.4 Особливості впливу нейтронного опромінення на характеристики світлодіодів GaP.....	50
1.5 Особливості впливу ультразвуку на випромінювальну здатність світлодіодів.....	54
Висновки до розділу 1.....	56
РОЗДІЛ 2	
МЕТОДИКА ТА ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	58
2.1 Об'єкти дослідження.....	58
2.2 Вимірювання оптичних характеристик.....	58
2.3 Вимірювання електрофізичних характеристик.....	58

2.4	Методика опромінення та відпал зразків.....	61
2.5	Ультразвукова обробка досліджуваних зразків.....	61
РОЗДІЛ 3		
ЕЛЕКТРООПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВИХІДНИХ СВІТЛОДІОДІВ		
GaP.....		
	Вступ.....	63
3.1	Механізми випромінювальної рекомбінації у зелених світлодіодах GaP.....	64
3.2	Механізми випромінювальної рекомбінації червоних світлодіодів GaP.....	71
3.3	Особливості електрофізичних характеристик світлодіодів GaP. Механізм виникнення ВДО у кристалах GaP.....	77
	Висновки до розділу 3.....	88
РОЗДІЛ 4		
ВПЛИВ ОПРОМІНЕННЯ ЕЛЕКТРОНАМИ І НЕЙТРОНАМИ НА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СВІТЛОДІОДІВ GaP.....		
	Вступ.....	90
4.1	Електрофізичні та оптичні характеристики фосфідо-галієвих світлодіодів, опромінених електронами з $E = 2 \text{ MeV}$	91
4.2	Деградація електро-фізичних параметрів GaP-світлодіодів під дією електронного та нейтронного опромінення.....	99
4.3	Вплив радіаційних дефектів на зворотні струми світлодіодів GaP.....	106
4.4	Деградація спектрів електролюмінесценції під дією нейтронів.....	112
	Висновки до розділу 4.....	116
РОЗДІЛ 5		
ЕЛЕКТРООПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СВІТЛОДІОДІВ НА ОСНОВІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ GaAs-GaP.....		
	Вступ.....	118
5.1	Електрооптичні характеристики вихідних та опромінених електронами світлодіодів $\text{Ga}_{1-x}\text{As}_x\text{P}$	119

5.2 Акустостимульована релаксація інтенсивності електролюмінесценції світлодіодних Ga _{1-x} As _x P-структур.....	124
Висновки до розділу 5.....	129
ОСНОВНІ ВИСНОВКИ.....	133
СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ.....	135
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	137

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ВАХ – вольт-амперні характеристики;

ВДО – від’ємний диференціальний опір;

ДТЛ – дефекти темних ліній

ДТП – дефекти темних плям

ЕЛ – електролюмінесценція

ННЗ – неосновні носії заряду

УЗ – ультразвук

УЗО – ультразвукова обробка;

РД – радіаційні дефекти;

СНГР – спектроскопія нестационарності глибоких рівнів

E_F – рівень Фермі;

E_g – ширина забороненої зони;

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Світлодіодні джерела відіграють основну роль у переході з витратних до енергоощадних технологій. Перехід від нагрівних джерел світла до світлодіодних панелей вимагає якісних, надійних, стабільних і яскравих світлодіодів різного кольору свічення з великим експлуатаційним ресурсом. За допомогою світлодіодів можна практично неперервно перекрити весь діапазон видимого випромінювання.

Фосфідо-галієві світлодіоди – прості, надійні та високоефективні джерела світла. Швидке налагодження їхнього промислового виробництва відбулося завдяки інтенсивному розвитку епітаксійних технологій у приладобудуванні. Значний обсяг інформації, накопичений в літературі останніми роками стосовно впливу дефектів структури на основні фізичні характеристики цих діодів дозволяє використовувати їх у вигляді модельних об'єктів для дослідження радіаційної стійкості твердотільних випромінювачів. На шляху подальшого підвищення квантового виходу діодів GaP лежить також проблема зниження концентрації безвипромінювальних рівнів у кристалі, розв'язання якої неможливе без накопичення інформації про властивості дефектів структури.

Один зі шляхів усунення надлишкової концентрації дефектів – застосування різноманітних видів відпалів: термічних, інжекційних, акустичних та їхньої комбінації. Найповнішу інформацію про властивості дефектів можна одержати шляхом моделювання окремих їхніх видів, застосовуючи пучки проникного опромінення з цілком певними характеристиками, що дає змогу вводити у кристал цілком визначений тип дефектів. Актуальність таких досліджень також полягає у визначенні і підвищенні радіаційної стійкості світлодіодних структур, оскільки їх можуть використовувати у керувальних, регулювальних, сигнальних пристроях на АЕС та космічних апаратах.

Потоки проникної радіації – зручний інструмент для контрольованого введення у зразок дефектів структури різних видів і потрібної концентрації, відтак їхнє використання може бути засобом моделювання пошкоджень як у вихідних монокристалах, так і у приладах, створених на їхній основі. Вузькоспрямовані пучки прискорених частинок потрібних енергій та видів можуть використовуватись з метою формування на поверхні зразка і в об'ємі квантових ям і квантових точок наноструктур різного профілю. Одержані результати можуть бути корисними при конструюванні радіаційно-стійких оптоелектронних модулів, прогнозуванні наслідків впливу потужних радіаційних полів на лінії зв'язку та на засоби керування – у військовій галузі.

Високоєфективні випромінювачі у видимій області вирощують також на основі твердих розчинів $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$. Діоди, одержані на основі твердих розчинів GaAs-GaP , порівняно з бінарними GaP , знайшли широке застосування завдяки можливості плавної зміни ширини забороненої зони шляхом коригування складу області випромінювання [1, 2], а відтак і положення спектрального максимуму свічення. Легування ізоелектронною домішкою азоту дозволило створювати випромінювальні центри, енергія зв'язку екситонів на яких, будучи фіксованою відносно дна C -зони, забезпечувала б одержання ефективних помаранчевих, червоних і жовтих випромінювачів. Висока інтенсивність свічення зумовлювалась використанням складу при значеннях x , близьких до 0.4, коли матеріал стає прямозонним і ймовірність випромінювальної рекомбінації зростає.

Порівняно з усіма іншими джерелами попередніх поколінь, світлодіодам GaP та $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ властиві суттєві переваги – низька енергоємність, мініатюрність, швидкодія, великий експлуатаційний ресурс, надійність, низька вартість, квантовий вихід світлодіодів на основі $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ може сягати десятки відсотків [1]

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами

Робота виконувалася у відповідності з плановими науковими програмами відділу радіаційної фізики Інституту ядерних досліджень НАН України, а також відповідно до планів держбюджетних тем:

1) “Дослідження гетерних властивостей радіаційних дефектів у напівпровідниках” (№ держ. реєстрації 0112U000896, 2012-2016 рр.)

2) “Дефектоутворення та кінетичні ефекти в опромінених і термічно оброблених напівпровідниках та наноструктурах на їх основі (№ держ. реєстрації 0112U005082, 2012-2016 рр.)

3) “Дослідження змін фізичних властивостей напівпровідників та приладів на їх основі за різної комбінації зовнішніх впливів” (№ держ. реєстрації 0116U002919, 2017-2021 рр.)

4) “Дефекти радіаційного і технологічного походження та їхній вплив на властивості напівпровідникових матеріалів і світлодіодних структур” (№ держ. реєстрації 0116U008468, 2017-2021 рр.)

Мета і завдання дослідження

Метою роботи є вивчення механізмів впливу електронів, нейтронів та УЗ-хвиль на електролюмінесценцію і вольт-амперні характеристики світлодіодів GaP і $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$.

У процесі роботи проводилися:

1. Дослідження електролюмінесценції вихідних та опромінених електронами і нейтронами зелених світлодіодів GaP, легованих азотом, та червоних – легованих цинком і киснем одночасно, а також світлодіодів $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$

2. Дослідження вольт-амперних характеристик (ВАХ) світлодіодів, що містять порушення структури, введені різними видами швидких часток

3. Вивчався вплив ультразвуку на світлодіоди $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$; досліджувалися деградаційно-відновлювальні процеси у вихідних та опромінених зразках

Об'єктом дослідження є світлодіоди одержані на основі монокристалів GaP, вирощені методом Чохральського і подвійної рідинної епітаксії, леговані різними домішками, а також на основі твердих розчинів $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$

Предмет дослідження – електрофізичні та оптичні характеристики вихідних світлодіодних структур на основі GaP і $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, а також опромінених електронами і швидкими нейтронами реактора; додатково вивчався також вплив на них ультразвукової обробки

Методи дослідження. Дослідження спектрів електролюмінесценції проводилося на спектрометрах МДР-23 та BLK-C F1000-VIS NIR-1 StellarNet Inc. (190-850 нм) в автоматичному режимі. Електрофізичні характеристики вимірювалися автоматизованою установкою у режимі генератора напруги і генератора струму. УЗ-хвиля вводилася у зразок генератором ультразвукових коливань з частотою $\nu = 2,2$ МГц та потужністю $W = 0,5$ Вт/см². Зразки опромінювались частинками різних видів на ядерно-фізичних установках при кімнатній температурі.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в отриманні та узагальненні нових наукових результатів:

1. Показано, що максимум випромінювання $h\nu = 2,254$ еВ зеленого діода GaP:N ($T = 77$ К), генетично пов'язаний із лінією екситона, зв'язаного на ізольованому атомі азоту і є її фононним повторенням. Проведено ідентифікацію інших ліній випромінювання;

2. Висловлюється припущення, що у формуванні додаткової смуги у спектрі червоних світлодіодів GaP можуть приймати участь донорно-акцепторні переходи між неконтрольованою домішкою – оловом та основною домішкою – цинком, що проникають з приконтактної області приладу;

3. Запропоновано модель зв'язку зонної структури фосфіду галію з формуванням S- та N-ділянок від'ємного диференційного опору на ВАХ GaP-світлодіодів при низьких температурах;

4. Виявлено «поліпшення» електричних характеристик світлодіодів GaP у межах доз опромінення електронами ($E = 2$ МеВ, $\Phi = 10^{14} - 10^{15}$ см⁻²), яке

проявляється у вигляді зростання прямих струмів при малих напругах (\sim до 3 В) та зміщення пробійної гілки ВАХ в область більших напруг. Зростання величини пробійної напруги тлумачиться як результат зменшення рухливості носіїв струму в опромінених зразках. Опромінення електронами світлодіодних структур GaP в області невеликих доз ($\Phi \leq 10^{15} \text{ см}^{-2}$) та малих прямих зміщень ($U \leq 2 \div 3 \text{ В}$) спричиняє зменшення зворотних струмів;

5. Показано, що області розупорядкування, введені нейтронами, не можуть помітно впливати на величину тунельної складової прямого струму, оскільки радіаційні дефекти подібного виду здатні блокувати протікання струму вздовж тунельних шунтів

6. Виявлено, що УЗО світлодіодів $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ спричиняє виникнення низки деградаційно-відновлювальних процесів, зумовлених захопленням носіїв струму дислокаціями. Часткове зростання інтенсивності свічення на початкових циклах УЗО пов'язується з поглинанням безвипромінювальних центрів рухомими дислокаціями, активованими УЗ-хвилею. Релаксаційне падіння яскравості діода зумовлене зміною зарядового стану дефектів, що входять до складу ДТЛ та ДТП – центрів безвипромінювальної рекомбінації

Практичне значення одержаних результатів

1. Визначено коефіцієнти радіаційної стійкості фосфіду галію для електронного та нейтронного опромінення, які можуть бути корисними розробникам електронних приладів для експлуатації в умовах йонізуючого випромінювання

2. Результати виконаної роботи можуть бути корисними розробникам світлодіодів наступного покоління, вирощених на основі твердих розчинів

3. Лінійна дозова залежність світлодіодів GaP, опромінених електронами з $E = 2 \text{ MeV}$, дозволяє використовувати кристал фосфіду галію для дозного контролю області пенумбри при опроміненні біологічних об'єктів з метою уникнення переопромінення здорових тканин [11а, 13а, 14а]

4. Завдяки детальному вивченню спектрів електролюмінесценції отримано інформацію про механізми випромінювання і вплив

неконтрольованих домішок на квантовий вихід діодів, що може бути корисним при розробці методів підвищення їхньої ефективності і рівня монохроматичності свічення

5. Післярадіаційні зміни ВАХ GaP-світлодіодів можна трактувати як позитивні ефекти і використовувати з метою зменшення розсіюваної потужності – у прямому ввімкненні, та розширення робочих напруг – у зворотньому

Особистий внесок здобувача

Результати поданої дисертації викладені в працях, зазначених у списку опублікованих робіт [1а-32а] та представлені в самій дисертації. Робота виконана здобувачем у відділі радіаційної фізики Інституту ядерних досліджень НАН України. Участь здобувача під науковим керівництвом полягала в проведенні експерименту спільно з колегами, обробці та аналізі одержаних даних, обговоренні і написанні наукових статей спільно зі співавторами. Здобувач брав активну участь у виконанні роботи на всіх її етапах; представлення результатів на конференціях та семінарах різного рівня відбувалося дисертантом особисто.

Апробації результатів дисертації

Основні положення та результати дисертаційної роботи доповідалися на VIII Міжнародній школі-конференції “Actual problems of semiconductor physics” (м. Дрогобич, 2013), 10-й і 11-й Міжнародній конференції «Interaction of Radiation with Solids» (м. Мінськ, 2013, 2015), 7-й Українській науковій конференції з фізики напівпровідників (м. Дніпро, 2016), Міжнародній конференції Laser technologies. Laser and their application (м. Трускавець 2017) 20-й, 21-й, 22-й, 23-й, 24-й, 25-й, 26-й щорічних наукових конференціях Інституту ядерних досліджень НАН України (Київ, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019)

Публікації

За матеріалами дисертації опубліковано **32** друковані праці, з яких 14 статей у наукових фахових журналах, 18 тез та матеріалів конференцій

Структура й обсяг дисертації

Дисертаційна робота складається зі вступу, п'ятьох розділів, висновків, списку використаних джерел. Робота викладена на 148 сторінках, містить 54 рисунки і перелік літератури із 183 джерел, розташованих на 17 сторінках.

Основний зміст роботи

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації та її зв'язок із науковими програмами, планами і темами досліджень, які виконуються в Інституті ядерних досліджень НАН України, сформульовані мета та задачі дослідження, наукова новизна і практичне значення одержаних результатів, наведені дані про апробацію роботи, число публікацій та особистий внесок здобувача.

У **першому розділі** зроблено короткий огляд літературних джерел, присвячених дослідженню оптоелектричних характеристик вихідних та опромінених частинками різних видів світлодіодів на основі GaP. Проаналізовано особливості дефектоутворення у кристалах, опромінених різними видами швидких частинок.

У **другому розділі** дисертації описуються технічні засоби вимірювання спектрів електролюмінесценції та принцип роботи установки для вимірювання вольт-амперних характеристик у режимі генератора струму і генератора напруги; описано спосіб введення ультразвуку у зразок.

У **третьому розділі** наведено результати досліджень спектрів електролюмінесценції і вольт-амперних характеристик вихідних червоних та зелених світлодіодів GaP. Ідентифіковано лінії спектрів зелених промислових зразків GaP (N). У спектрі червоних світлодіодів GaP (Zn, O), окрім основної смуги випромінювання, виявлено додаткову короткохвильову компоненту, що зростає при малих струмах і зменшується при великих. Обговорюється природа аномального розширення спектральних ліній. Зосереджено увагу на причинах виникнення S-подібної ділянки на ВАХ світлодіодів при низьких температурах.

Четвертий розділ дисертації присвячено вивченню впливу проникного опромінювання електронами та нейтронами на електрооптичні характеристики

світлодіодів GaP. Визначено коефіцієнт пошкодження часу життя неосновних носіїв заряду. Встановлено, що нейтронне опромінення призводить до монотонного гасіння усіх компонент спектру. Наведено результати відновлення інтенсивності електролюмінесценції опромінених зразків у результаті ізохронного відпалу.

У **п'ятому розділі** вивчалися оптоелектричні характеристики вихідних та опромінених електронами світлодіодів $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, одержано температурні та дозові залежності інтенсивності свічення. Наведено результати досліджень впливу ультразвуку на інтенсивність випромінювання світлодіодів $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$

У **висновках** коротко викладені найвагоміші наукові результати дисертаційної роботи

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Вступ

Фосфід галію належить до алмазоподібних непрямозонних напівпровідників типу $A^{III}B^V$ зі структурою цинкової обманки (сфалерит), яка може розглядатися як комбінація двох вставлених одна в іншу кубічних гранецентрованих ґраток, зміщених відносно одна одної на чверть діагоналі куба, кожна з яких складається з одного сорту атомів [3-6]. Елементарна комірка містить два різних атоми – галію (Ga) і фосфору (P) відповідно. Ширина забороненої зони GaP становить 2,25 еВ при $T = 300$ К.

Для виробництва монохромних світлодіодів використовують як бінарні, так і складніші напівпровідникові матеріали групи $A^{III}B^V$ (рис. 1.1). Експлуатаційний ресурс світлодіодів, вирощених на базі сполук A_3B_5 сягає тисячі годин [7].

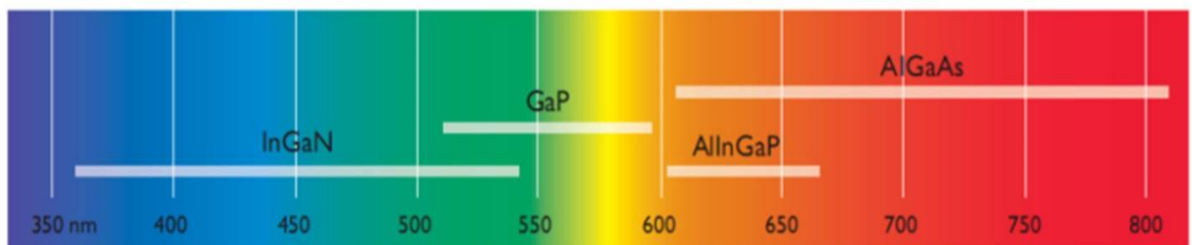


Рис. 1.1. Основні матеріали групи $A^{III}B^V$, що застосовуються для виробництва монохромних світлодіодів

У сполуках $A^{III}B^V$ концентрація власних дефектів значно більша, ніж у елементарних напівпровідниках. Серед них варто виділити [8] (катіонні і аніонні): міжвузлові дефекти, вакансії і дефекти заміщення (антиструктурні), які в різних комбінаціях також утворюють дефекти Шоттки, Френкеля (вакансійно-міжвузлові), вакансійно-антиструктурні і міжвузлові антиструктурні. При взаємодії з опроміненням, частинки передають окремим атомам енергію, якої достатньо щоб вибити його з вузла, що призводить до утворення додаткових міжвузлових атомів і вакансій.

1.1 Випромінювальна рекомбінація і особливості електрофізичних характеристик вихідних світлодіодів GaP

Фосфід галію – непрямозонний напівпровідник, в якому ймовірність виникнення міжзонних переходів незначна і випромінювальна рекомбінація відбувається, переважно, на домішкових центрах [9-10]. При введенні оптично-активних ізоелектронних домішок, наприклад, азоту або при одночасному легуванні цинком і киснем зростає ймовірність випромінювальної рекомбінації. При цьому введені домішки створюють у забороненій зоні проміжний енергетичний рівень, використовуючи який, електрон рекомбінує з діркою [11-16].

Спектри електролюмінесценції – основна фізична характеристика світлодіодів. У роботах [11, 13, 17] наведено результати вимірювання інтенсивності свічення світлодіодів, у залежності від величини вхідної потужності (рис. 1.2).

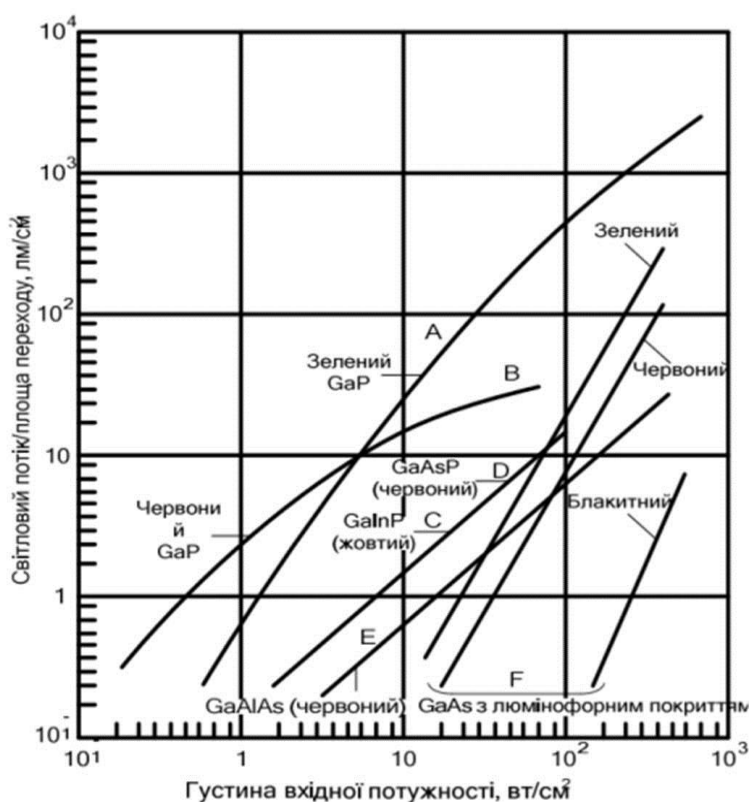


Рис. 1.2 Світловий потік світлодіодів, що випромінюється з одиниці площі переходу в залежності від величини вхідної потужності

На рис. 1.3 [18] показані спектри люмінесценції монокристалів фосфіду галію (GaP) після тривалого зберігання. Оцінки показали, що після 25 років нуль фононна лінія A та її фононна репліка збільшили свою інтенсивність у 4 рази. Спостерігалось також їхнє зміщення у бік менших енергій та зростання напівширини (рис. 1.5, b, спектри 1-3). Порівняно із впорядкованим GaP:N, вирощені кристали характеризуються розширенням ліній люмінесценції при збільшенні концентрації азоту (рис. 1.5, б, спектр 4). Одержані результати свідчать, що з часом у кристалах проявляється тенденція до впорядкування структури зразка.

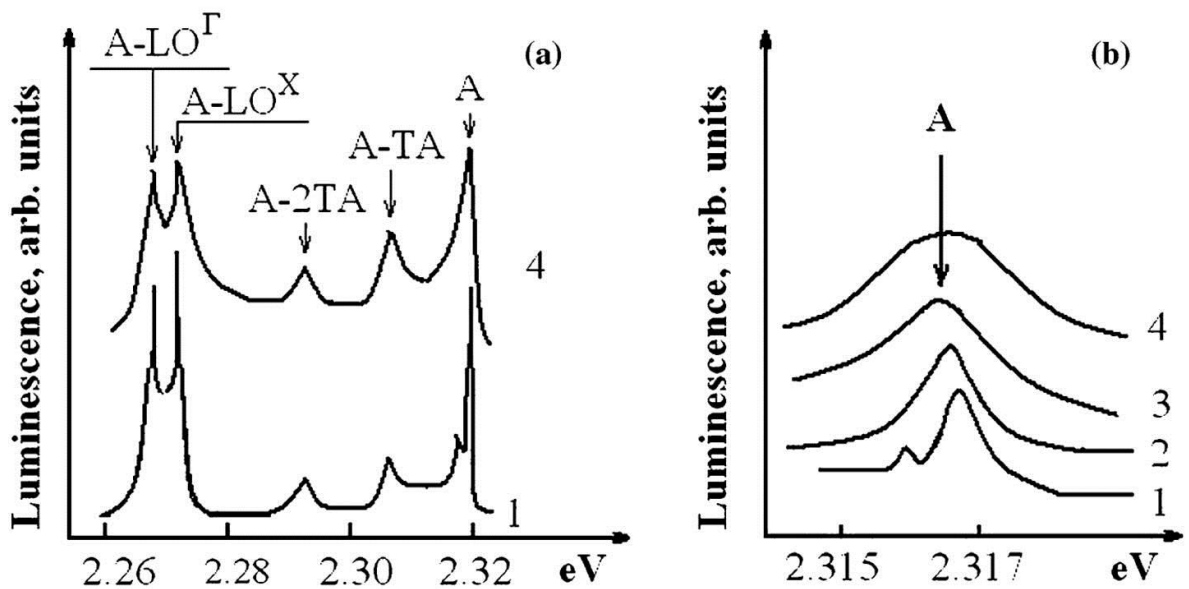


Рис. 1.3 Еволюція спектрів люмінесценції GaP:N а – нуль фононна лінія зв'язаного екситона A і його поперечна акустична та поздовжня оптична (LO) фононна репліки 1- кристал після 25-річної витримки, 4- свіжоотриманий кристал; б – нуль фононна лінія A як функція концентрації N при 15 K; 1-3 – 25-річні впорядковані кристали; 4 – невпорядковані кристали; 1-4 – концентрації $N_0 = 10^{17} \text{ см}^{-3}$, 10^{18} см^{-3} , 10^{19} см^{-3} , и 10^{18} см^{-3} відповідно

У роботі [19] досліджувалась залежність спектрів електролюмінесценції при 90 K від струму (рис. 1.4). Виявлено, що при зростанні струму від 1 до 45 мА, інтегральна інтенсивність електролюмінесценції зростає у 9 разів і не змінюється істотно при $I = 45 \dots 60$ мА. Вона, зазвичай, падає при струмах,

вищих 60 мА. Така ж залежність зберігається і при інших температурах. Встановлено, що $I \sim n^z$, $\eta \sim I^{2/z}$. Отже при низьких температурах і при струмі нижче 30 мА параметр $z < 3$ узгоджується з домінуючим внеском рекомбінаційного струму. Вочевидь, струм в цьому діапазоні достатньо високий для інжекції великої кількості носіїв, більшість з яких захоплюються квантовими точками при низьких температурах.

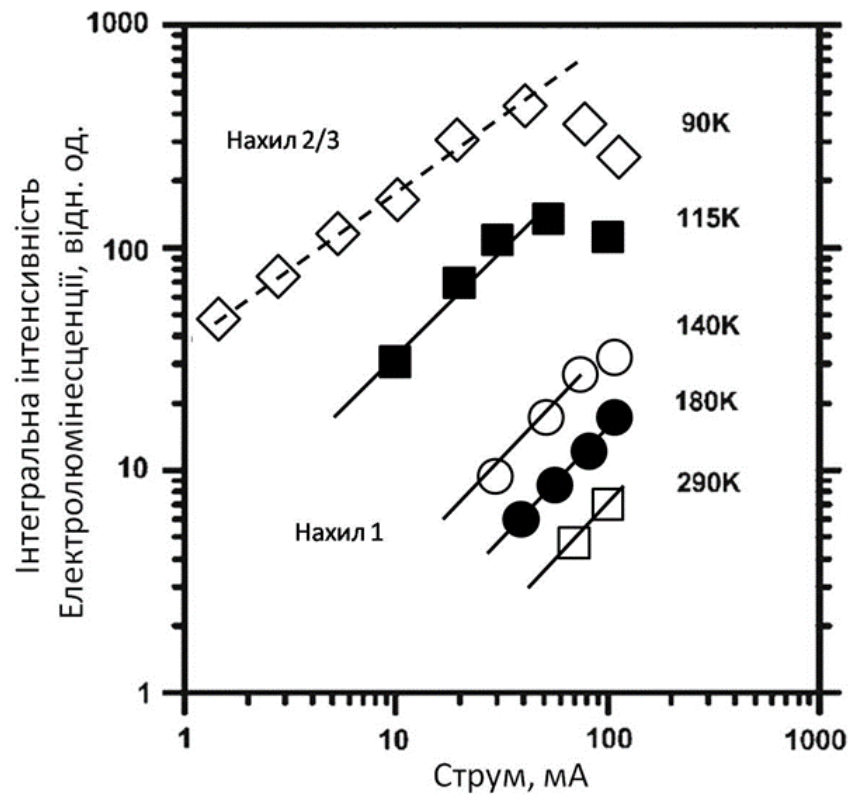


Рис. 1.4 Залежність інтегральної інтенсивності електролюмінесценції GaP (Zn і O) при різних температурах (пунктирні і суцільні лінії показують схили 2/3 і 1 відповідно)

На рис. 1.5 [20], наведено спектри фотолюмінесценції гомоепітаксialьних шарів GaP при $T = 10$ К при різних потужностях збудження. Спостерігається широка лінія випромінювання, положення максимуму інтенсивності якої залежить від потужності оптичного накачування. При збільшенні потужності від 50 до 600 мВт·см⁻² він зсувається з 560 до 535 нм, напівширина лінії випромінювання при $T = 10$ К становить $\sim 2,206\dots 2,330$ еВ, що, як вважають автори [20], свідчить про неоднорідність складу гомоепітаксialьних шарів GaP.

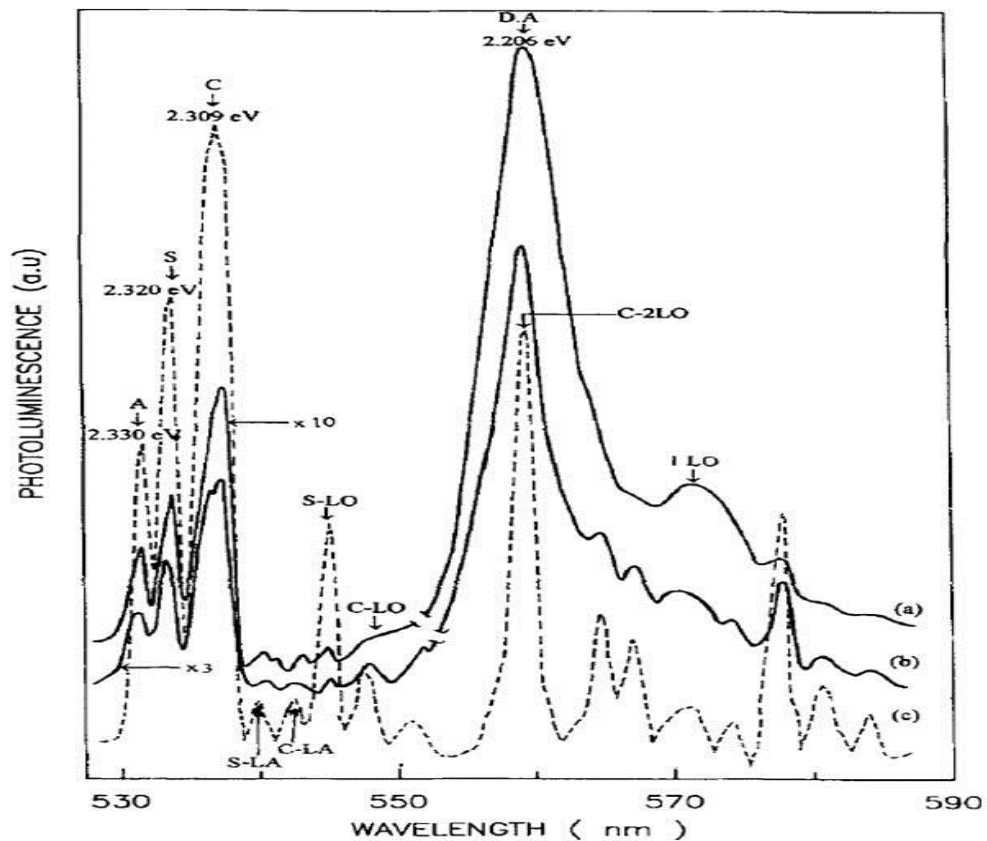


Рис. 1.5 Спектри фотолюмінесценції гомоепітаксialьних шарів GaP при $T = 10$ К при різних потужностях збудження: 50 (a), 200 (b), 600 (c) мВт·см⁻². Група С пов'язана з розпадом зв'язаного екситона на нейтральному донорі Те. Група D-A зумовлена рекомбінацією донорно-акцепторних пар Те-С

У роботі [21] наведено експериментальні результати, одержані при вирощуванні світлодіодних наногетероструктур на основі твердих розчинів $\text{GaP}_x\text{N}_y\text{As}_{1-x-y}$ з новим типом прозорого електрода на основі CVD-графена і досліджено їхні електролюмінесцентні характеристики. Інтенсивна електролюмінесценція спостерігалася на довжині хвилі поблизу 650 нм. Використання прозорого електрода на основі CVD-графена дозволило істотно збільшити поле розтікання носіїв заряду від краю струмопровідної поверхні. Виявлено, що при збільшенні струму накачування довжина хвилі випромінювання діода залишається незмінною

В роботі [22] досліджувалась природа дислокацій у GaP, вирощеному методом рідинно-фазової епітаксії, та досліджувався їхній вплив на ефективність зеленої люмінесценції. Встановлено, що дислокації, зосереджені у

p -шарі, призводять до падіння інтенсивності свічення. При густинах дислокацій $\rho_D = 2 \dots 5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$ ефективність зелених світлодіодів різко зменшується і наближається до нуля при $\rho = 10^7 \text{ см}^{-2}$. Порівняно із зеленими, червоні діоди виявляються слабочутливими до лінійних дефектів.

Бланк та ін. у роботах [23-29] досліджуючи температурну залежність струму через контакт In / GaP виявили, що аномалії електропровідності пов'язані з дифузією атомів In в область дислокації. Механізми перенесення носіїв у МДП-структурах – напівпровідник досліджувались у [30-32]. З підвищенням температури коефіцієнт ідеальності світлодіодів зменшувався.

Один з механізмів виникнення від'ємного опору на зворотній ділянці ВАХ МДП-діода запропонований у роботі [32]. У сильному електричному полі електрони, захоплені на поверхневій стани на межі оксид – напівпровідник, звільняються за рахунок тунельних переходів в зону провідності напівпровідника, залишаючи надлишковий позитивний заряд на поверхні. Поле цього позитивного заряду створює незначне падіння потенціалу в проміжному шарі оксиду між напівпровідником і металом, що призводить до зниження потенційного бар'єру для електронів, які виходять з металу в напівпровідник.

Область ВДО на ВАХ фосфідо-галієвих світлодіодів виявлена і описана ще в роботах [33-36], де однозначної думки стосовно природи виникнення S -ділянки не було висловлено. Для пояснення використовувалися дві різні моделі. Згідно з першою (модель Ламперта), область ВДО виникає внаслідок подвійної інжекції носіїв в i -область p - n -переходу, яка містить глибокі рівні. Причому поперечний переріз захоплення заповненого центра діркою σ_p суттєво більший від σ_e – перерізу захоплення електрона. Тоді в умовах зростання інжекції дірок, їхній потік спричиняє депопуляцію заповнених електронами центрів; час життя τ_p зростає і формується ділянка ВДО S -типу. В основі такого механізму лежить концепція різних значень σ_p та σ_e для глибокого центра при подвійній інжекції носіїв струму.

Інша модель використовує можливість існування високоомного i -шару в межах збідненої області p - n -переходу. Згідно з нею, зростання прямого струму

супроводжується виділенням тепла в i -шарі, яке, зменшуючи його опір, забезпечує подальше зростання потоку носіїв через p - n -перехід.

Авторам роботи [37] вдалося виявити при низьких температурах ($T = 77 \dots 100$ K) тонку структуру ВАХ на ділянках з ВДО. На основі оцінки величин розсіюваної потужності автори [37] вважають, що ймовірною причиною виникнення ділянок S -типу є тепловий ефект, який періодично спустошує глибокі рівні, збільшуючи провідність діода. Ділянки N -типу, що виникають на прямих ВАХ у режимі генератора напруги, можуть бути зумовлені тунелюванням носіїв струму у квантові ями, утворені дефектами структури. Нейтронне опромінення зумовлює збільшення інтенсивності осциляційних піків тонкої структури ВАХ та погіршує випромінювальну здатність світлодіодів.

1.2 Дослідження впливу різних видів опромінення на електрооптичні характеристики світлодіодів GaP

Опромінення напівпровідникових матеріалів і приладів, на їхній основі призводить до зміни електрофізичних, люмінесцентних та оптичних властивостей. Первинні радіаційні дефекти, взаємодіючи з вихідними дефектами чи домішками призводять до формування великого числа активних центрів. Накопичення і обробка інформації про механізми утворення радіаційних дефектів у напівпровідникових структурах – необхідна умова одержання радіаційно-стійких приладів та контрольно-вимірювальних систем.

При опроміненні існує дві можливості виникнення дефектів: пряме зіткнення швидкої частинки з атомом ґратки і процес, пов'язаний зі збудженням електронної підсистеми кристала. γ -кванти Co^{60} або електрони з енергією $E \leq 1$ МеВ створюють у зразку переважно точкові дефекти. При інших видах опромінення та енергіях частинок виникають складніші утворення; опромінення важкими частинками призводить до виникнення областей розупорядкування.

У роботі [13] повідомляється про отримання чистого, нелегованого, високотемпературного GaP, методом рідинно-фазної епітаксії з низьким рівнем концентрації фонових домішок і дефектів. Автори [13] вважають, що падіння концентрації електронів і збільшення їхньої рухливості в нелегованих шарах зумовлена наявністю в GaP мілких донорів. При підвищенні температури понад 800°C відбувається очищення від летких домішок і одночасне зменшення концентрації вільних електронів. Зі зростанням температури у розчині-розплаві P в Ga порушується стехіометричне співвідношення у бік Ga, що і призводить до зростання концентрації вакансійних комплексів.

У [38] наведено результати впливу структурної досконалості полярних кристалів GaP на коефіцієнт інтенсивності Фріделя для рентгенівського відбиття в області резонансних частот. При цьому на основі енергодисперсивної дифрактометрії виявлено вплив структурних дефектів на величину фриделівського відношення інтенсивностей полярночутливих рефлексів, пов'язаних з дифузним розсіянням у спотворених областях кристалів GaP, а також структурну та полярно-чутливу залежність величини r для неполярного квазізабороненого 222 відбиття, яке, ймовірно, пояснюється можливим внеском дифузного розсіяння від нецентросиметричних рефлексів.

У [39] описано метод отримання епітаксійних структур на основі діоксиду фосфіду галію p - n -типу з рідкої фази. Показано, що при кімнатній температурі відхилення величини прямої напруги від номінального значення діодів на основі GaP лежить в діапазоні ± 4 мВ. Відзначено, що невідтворюваність температурних характеристик діодів протягом 5 місяців склала $\pm 2\%$. У діапазоні $T = 77 \dots 463$ К переважав рекомбінаційний механізм перенесення заряду з коефіцієнтом ідеальності, близьким до 2. Для струмів 10 і 100 мкА домінування рекомбінаційного механізму зберігається лише при $T > 160$ К і $T > 250$ К відповідно. Значення енергії активації, знайдене за залежностями $I(T)$ при постійній напрузі на діоді, становить 1,2 еВ, що відповідає половині ширини забороненої зони GaP.

У роботі [40] для контролю одинарних чи подвійних епітаксійних шарів використовувався метод дифракції x -променів. Ефекти контрасту на p - n -переході між легованими Te і Zn-O -шарами інтерпретувалися як вплив дислокацій невідповідності, а розширення ґратки – інкорпорація Te в n -шарі. Розрахунок показує, що стандартне легування Te є основним фактором, який сприяє виникненню дислокацій, причому легування S змінює міжшарову густину дефектів.

У роботі [41] вивчався вплив випромінювання аргонного лазера з $h\nu = 0,52$ еВ щільністю 10^3 Вт / см^2 при 250°C на епітаксійні структури червоного свічення із фосфіду галію, легованого Zn і O . Спостерігалось зменшення інтенсивності червоної смуги випромінювання з одночасним зростанням інтенсивності інфрачервоної смуги, зумовленої переходами між віддаленими ОР-донорами та ZnGa -акцепторами. Причиною подібних змін, на думку авторів [41], може бути розпад комплексів Zn-O при збудженні електронної підсистеми кристала під дією світлових потоків. До зниження інтенсивності свічення зелених GaP:N діодів, де акцептором є Zn , може призводити рекомбінаційно-стимульована дифузія атомів Zn з p -шару [41] або з p^+ -шару [42] в область просторового заряду.

Подібний ефект може викликати також формування дефектів темних ліній внаслідок релаксації пружних напружень та у результаті збільшення концентрації Zn в p - n -переході [43]. Лазерне випромінювання генерує в матеріалах ударні хвилі, які впливають на фізичні властивості напівпровідника, що так само може призвести до зниження інтенсивності свічення [44]. Опромінення лазером напівпровідникових структур призводить до неоднорідної щільності точкових дефектів вакансійно-міжвузельного типу, генерації гіперзвукових хвиль, неоднорідного нагрівання

Лазерно-стимульована дифузія атомів Zn і зміщення меж p - n -переходу під дією випромінювання неодимового лазера ($\lambda = 0,53$ мкм) спостерігалися у роботах [45, 46], де досліджувався вплив випромінювання лазера на ВАХ і внутрішній квантовий вихід електролюмінесценції опромінених діодних

структур фосфіду галію, активна область яких легована Zn і O; ВАХ діодів GaP:Zn-O до і після лазерної обробки наведено на (рис. 1.6).

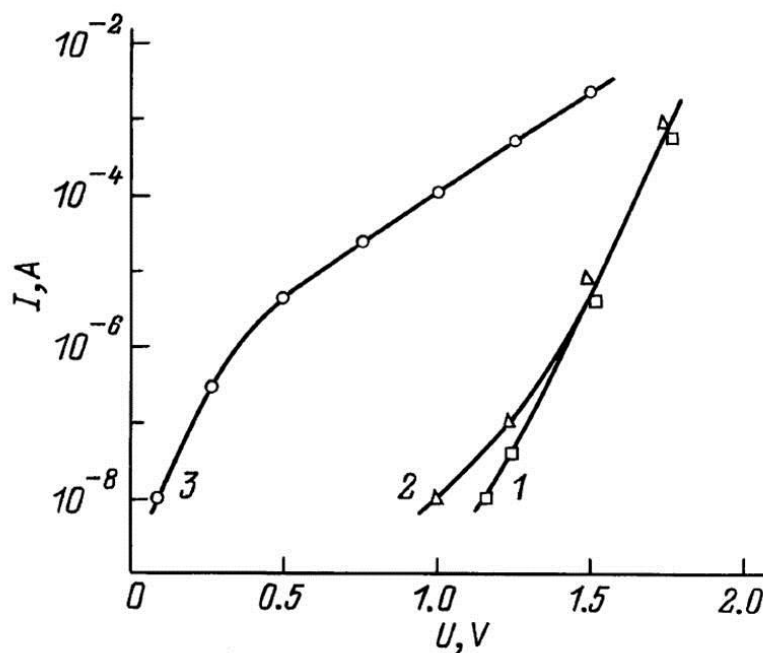


Рис. 1.6. ВАХ діодних структур GaP: Zn, O до (1) і після лазерної обробки при щільності потужності близько 10^6 Вт / см^2 (2) і 10^7 Вт / см^2 (3)

При оптичному збудженні в умовах докритичних щільностей (менших 10^6 Вт / см^2) ВАХ зразків в області робочих струмів залишаються стабільними; в діапазоні струмів 10^{-8} - 10^{-6} А у декілька разів зростають струми витоку (рис. 1.7). Кореляція між зміною ВАХ і внутрішнім квантовим виходом світлодіодів після опромінення - не виявлена [46]. При переході до надкритичних режимів лазерного впливу (щільність потужності більше 10^7 Вт / см^2) спостерігається часткова деструкція поверхні і одночасне різке зростання струмів, супроводжуване різким падінням квантового виходу електролюмінесценції. Автори [46] вважають, що основною причиною виявлених особливостей є різке зростання коефіцієнта поглинання при високих потужностях випромінювання, значне нагрівання поверхні, та виділення на ній фосфору і збагачення поверхні галієм. При докритичних потужностях потоку випромінювання спостерігається зростання квантового виходу люмінесценції в середньому на 5-6%, хоча на окремих зразках ефективність випромінювання може змінюватися від -20 до

+50%. Середнє значення величини квантового виходу електролюмінесценції після 12 год. випробувань залишалося практично незмінним.

У роботі [47] методом атомного силового мікроскопа проводилося дослідження стану поверхні GaP, опроміненого зарядженими ядерними частинками різної маси та енергії: від легких електронів, протонів і до α -частинок. Виявлено, що поверхня вихідного GaP має вигляд хаотично розташованих виступів, впадин і макродефектів, що виникають при механічній обробці та в процесі травлення. Наймасштабніша нерівність у виділеній області поверхні має заглиблення та виступ відносно нульового рівня близько 10 нм з поверхневою протяжністю ~ 91 нм; середнє значення кута нахилу поверхні виступу $\sim 6,51^\circ$. Аналогічні параметри для сусіднього меншого виступу становлять $\sim 5,36$ нм; 31,82 нм; $9,74^\circ$.

Після опромінення електронами $E = 1$ MeV, $\Phi = 10^{17}$ см⁻² вся поверхня кристала виявилась всіяною характерними виступами конічної форми, причому виступи майже однакові за розміром, розміщені рівномірніше, рельєф між горбами – однорідніший. Оцінка середніх розмірів виступів показує, що їхня висота 20 - 30 нм, поверхнева густина – $1 \dots 1,6 \times 10^8$ см⁻². Форма і розміри наноутворень залежать від маси і енергії частинок. Максимальна густина утворень спостерігається у зразках із високою концентрацією точкових дефектів, опромінених електронами.

Виявлено [47], що внаслідок опромінення протонами з $E = 6,8$ MeV, $\Phi = 10^{17}$ см⁻² поверхня зразка стає значно неодноріднішою, з безліччю окремих виступів, котрі зливаються в суцільні масиви, розділені між собою глибокими впадинами. Опромінення α -частинками з $E = 80$ MeV вводить незначне число окремих нано-горбів ($< 10^8$ см⁻²), їхній розмір зростає до 50 нм, розташування стає хаотичним.

Автори [47] вважають, що формування специфічного рельєфу поверхні може бути зумовлене дифузією найпростіших порушень структури та їхнім накопиченням у приповерхневому шарі напівпровідника. Головним рушієм

зміни поверхневого рельєфу та часткового його вирівнювання між виступами є ефект самоорганізації дефектної системи кристала.

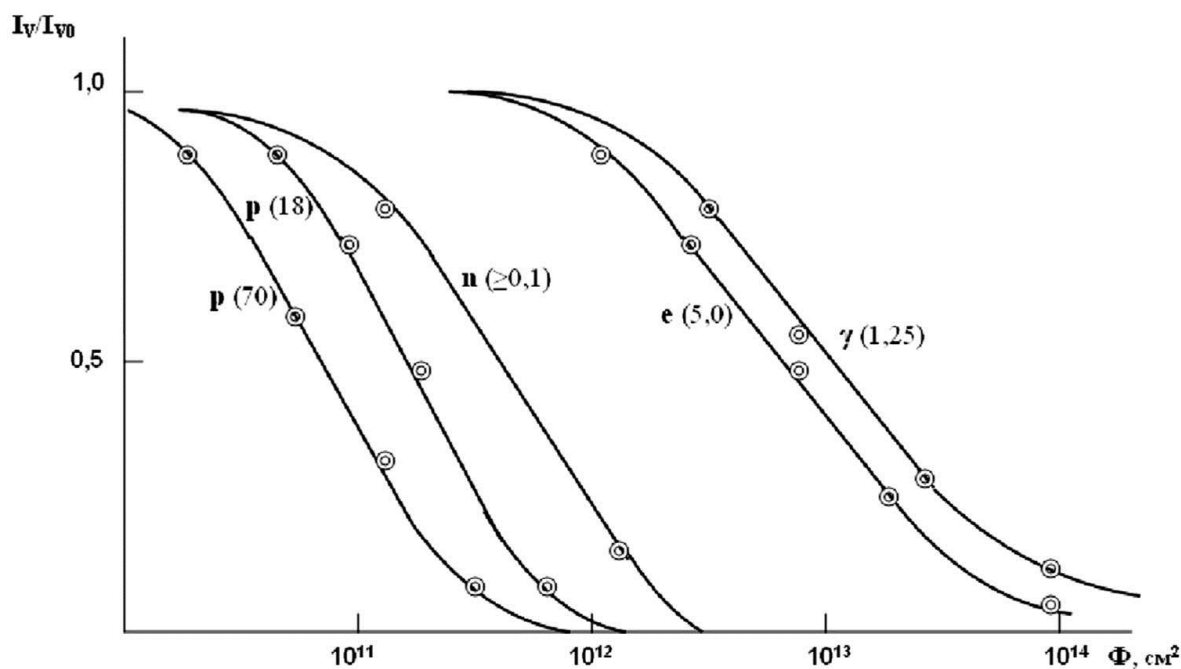


Рис. 1.7. Залежності відносної інтенсивності випромінювання від флюенсу протонного (18 і 70 MeV), нейтронного ($\geq 0,1$ MeV), електронного (5,0 MeV) і гамма (1,25 MeV) опромінення

У роботах [48-50] проведено порівняльний аналіз впливу опромінення на інтенсивність випромінювання. На рис. 1.8 показані типові залежності сили світла від флюенсу протонного (18 і 70 MeV), нейтронного ($\geq 0,1$ MeV), електронного (5,0 MeV) і гамма (1,25 MeV) опромінення.

Із наведених даних (рис. 1.7) видно, що коефіцієнт відносної ефективності залежить від енергії і маси частинок, що спричиняють радіаційну деградацію. У зелених світлодіодів коефіцієнти пошкоджуваності на один-два порядки вищі, ніж у червоних світлодіодів внаслідок переважання випромінювальної рекомбінації у шарах *n*-типу з нижчим рівнем легування. У червоних світлодіодах оптично активна *p*-область відносно сильно легована цинком і киснем, що призводить до зниження як радіаційного, так і безвипромінювального часу життя носіїв. У шарах *p*-типу значна частина вакансій фосфору зайнята атомами кисню, що призводить до зменшення концентрації антиструктурних дефектів GaP, які знижують час життя при

опроміненні; генерація діркових пасток зменшує силу світла з n^+ -області, не впливаючи на електролюмінісценцію з p^+ -шару.

У роботі [25а] показано, що у світлодіодах GaP при опроміненні α -частинками $\Phi = 10^{12} \text{ см}^{-2}$ спостерігається ефект малих доз, який проявляється у вигляді „поліпшення” параметрів: зростання ємності p - n -переходу при кімнатній температурі, зменшення величини потенціального бар’єру між областями, величини диференціального опору ВАХ. Виявлені особливості зумовлені ядерними реакціями за участю α -частинок та високими рівнями йонізації, внаслідок яких виникають додаткові донори. Спостерігається зсув прямої гілки вольт-амперної характеристики у бік менших напруг і відповідне зменшення величини бар’єрного потенціалу від 6,5 еВ до 3,5 еВ. Взаємно-протилежні зміни ємності p - n -переходу при 77 і 300К свідчать про залежність зарядового стану дефектів, введених опроміненням, від положення рівня Фермі у напівпровіднику, а «позитиваний» ефект малих малих доз може бути застосований із метою коригування характеристик промислових діодних структур.

Обговорюється можливість ядерних трансмутацій під дією α -опромінення. Особливо важливу функцію у цьому процесі беруть на себе продукти ядерної реакції: донор S та між вузловий атом Si, котрий при високих рівнях йонізації може переходити у стан заміщення атома P. В умовах високих рівнів збудження електронної підсистеми кристала значний внесок у структурне впорядкування перехідної області може створити також ефект радіаційно-стимульованого гетерування дефектів.

1.3 Вплив опромінення електронами і γ -квантами на електрооптичні характеристики фосфід-галієвих світлодіодів

Вольт-амперні характеристики червоних і зелених вихідних світлодіодів GaP і опромінених електронами при $T = 77 \dots 300 \text{ К}$ досліджувалися у роботах [51-53]. Величини зворотних струмів насичення становили $\sim 10^{-10} \text{ А}$. Виявлено, що опромінення зсовує пробійну частину гілок ВАХ в область більших напруг.

Автори [51-53] дійшли висновку, що радіаційні зміни ВАХ зумовлені, здебільшого, падінням рухливості носіїв.

У роботі [54] наведено результати впливу опромінення електронами з $E = 1$ МеВ на ємнісні характеристики зелених та червоних фосфід-галієвих світлодіодів для різних густин потоків. Лінійна залежність (рис 1.8) $1/C^2$ (V) досліджуваних зразків свідчила про різкий характер розподілу домішок у низьколегованій частині p - n -переходу.

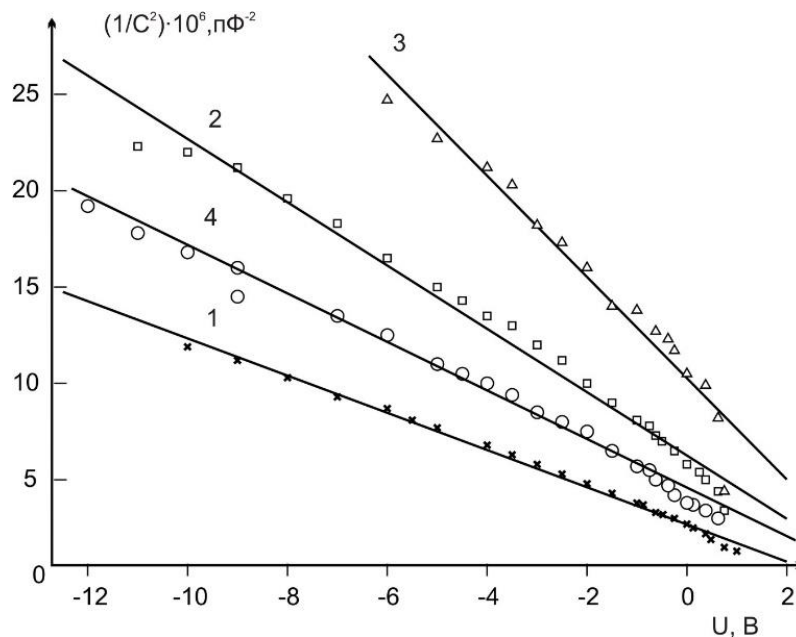


Рис. 1.8. ВФХ червоного діода GaP, опроміненого електронами з енергією $E = 1$ МеВ ($T = 300$ К) 1-вихідний зразок; 2-опромінений $\Phi = 7,8 \cdot 10^{16} \text{см}^{-2}$, $N = 7,6 \cdot 10^{16} \text{см}^{-3}$, 3- $\Phi = 2,4 \cdot 10^{17} \text{см}^{-2}$, $N = 4,63 \cdot 10^{16} \text{см}^{-3}$, 4-розрахункова залежність $1/C^2(V_T)$ для вихідного діода

Опромінення електронами спричиняє різке зростання нахилу кривих $1/C^2$ (U), що свідчить про зниження концентрації вільних носіїв і призводить до подвоєння ширини області просторового заряду, а також до зменшення контактної різниці потенціалів внаслідок компенсуючого впливу радіаційних дефектів. Аномально велике значення швидкості видалення носіїв при бомбардуванні α -частинками ($10^2 \dots 10^3 \text{см}^{-1}$) є наслідком існування в опромінених зразках областей розупорядкування [54].

У роботі [55] дефекти, введені електронним опроміненням у GaP, досліджувалися за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа (TEM/PL) – метод, що дає змогу одержувати одночасно зображення TEM та спектри фото- і катодолюмінесценції. Результати локальної спектроскопії PL/CL, одержані на опромінених електронами зразках, свідчать, що інтенсивність люмінесценції для $\lambda = 565, 725$ і 850 нм не змінюється, якщо дефекти вводяться при низьких температурах ($T = 20$ К) при електронному опроміненні в нелегованому GaP ($\Phi = 4,7 \cdot 10^{18}, 1,7 \cdot 10^{19}, 3,1 \cdot 10^{19}$ електрон / см^2). У роботі [55] автори дійшли висновку, що дефекти Френкеля, введені у кристал GaP електронним опроміненням при 20 К – не заморожуються в інтервалі температур від 20 до 90 К; теплова міграція міжвузлових атомів призводить до утворення комплексів, пов'язаних з безвипромінювальним центром рекомбінації, а самі комплекси повинні бути пов'язані з двома або більше атомами проникнення.

У роботі [56] досліджувались вольт-амперні характеристики червоних світлодіодів, опромінених швидкими електронами ($E = 4$ МеВ, $\Phi = 4,7 \cdot 10^{16} \dots 1,2 \cdot 10^{17}$ см^{-2}). Виявлено, що опромінення призводить до зниження прямої напруги (~ 75 мВ). Автори [56] вважають, що виявлені зміни зумовлені введенням пасток для основних носіїв у процесі опромінення. Це підтверджується також зростанням прямих струмів (у ~ 2 рази для зелених світлодіодів) на ділянці вольт-амперної характеристики 1 мкА - 1 мА. Фактор неідеальності експоненціальної частини вольт-амперної характеристики, контактна різниця потенціалів зелених світлодіодів і послідовний опір при цьому майже не змінювались.

Зміна вольт-амперної характеристики червоних світлодіодів при опроміненні має протилежну тенденцію – суттєво збільшуються контактна різниця потенціалів, послідовний опір і істотно зменшується ступенева ділянка ВАХ, яка відповідає подвійній інжекції. При найбільшому флюенсі вольт-амперна характеристики червоних світлодіодів має практично лінійний нахил ($R = \sim 1,5$ Ом). Зсув ВАХ у бік високих напруг при опроміненні червоних

світлодіодів автори [56] пояснюють утворенням на гетерограниці інтерфейсних станів з високою поверхневою густиною, які викликають різке підвищення бар'єрів для носіїв заряду.

У роботі [56] також наведено результати дослідження електричних та оптичних властивостей світлодіодів на основі нітридів і фосфідів, опромінених швидкими електронами. Спектри електролюмінісценції червоних (а) та зелених (б) світлодіодів марки Helio при різних флюенсах опромінення показані на рис. 1.9. У червоних і зелених зразках спостерігалась деградація свічення під час опромінення. Зазначається, що при тривалому використанні, вони деградують внаслідок підвищення концентрації дефектів структури

У [57] наведено результати дослідження дефектів у GaP, викликані опроміненням електронами з $E = 2$ MeV і $\Phi = 10^{18}$ см⁻² при $T = 15$ К. Відпал зразків проводився в інтервалі температур від $T = 100 \dots 1000$ К. Автори [77] вважають, що стадія відновлення між $T = 100$ і $T = 400$ К зумовлена відпалом вакансій Ga, а відновлення при температурах вище $T = 900$ К – пов'язане з відпалом P вакансій. Відзначається також, що V_P може існувати у двох різних зарядових станах.

З метою уточнення порогової енергії утворення дефекту E_d у кристалах GaP у роботі [58] застосовано метод моделювання структурних порушень (рис. 1.9). За основу розрахунків, взято експериментальні дані, одержані на опромінених електронами кристалах GaP. Виявилось, що одержані розрахункові значення E_d добре узгоджуються з експериментальними величинами.

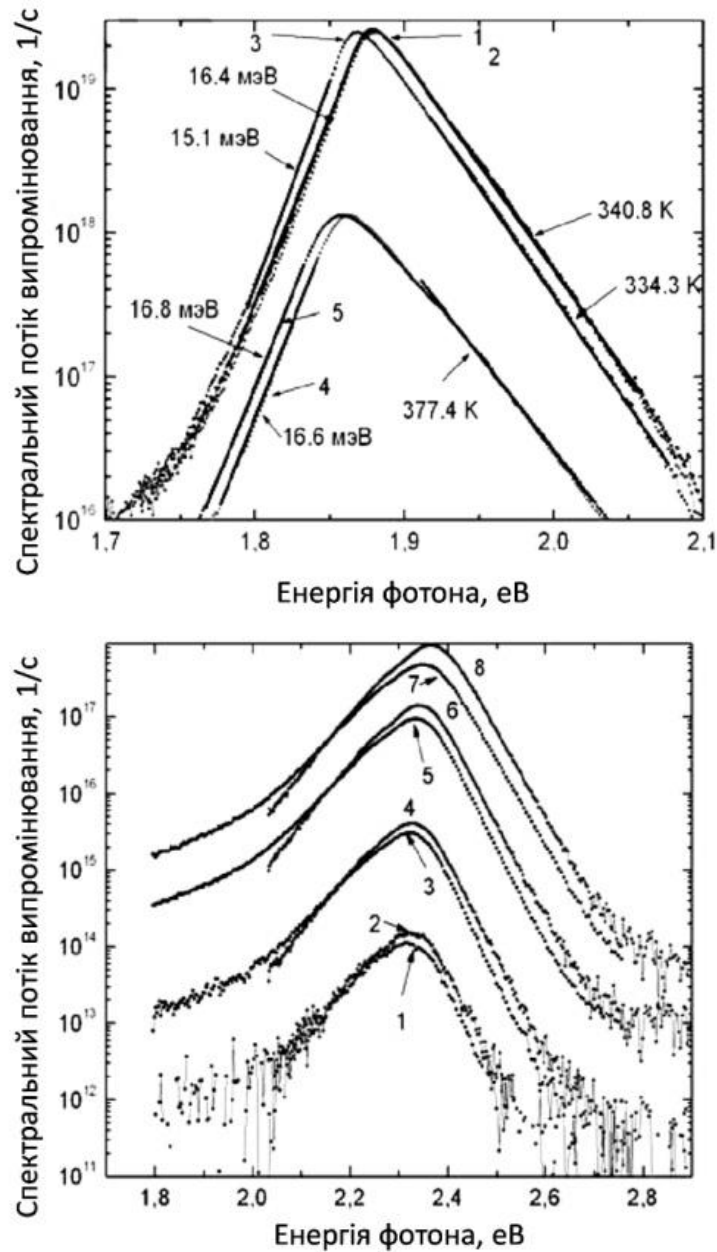


Рис. 1.9. Спектри електролюмінісценції червоних світлодіодів при $I = 350$ мА і см^{-2} : 1 – $\Phi = 0$; 2, 3 – $\Phi = 5 \cdot 10^{15}$; 4 – $\Phi = 4,7 \cdot 10^{16}$; 5 – $4,6 \cdot 10^{16}$ (вгорі); б - зелених, опромінених електронами $\Phi = 1,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, 1, 2 – $I = 1$ мА; 3, 4 – $I = 10$ мА; 5, 6 – $I = 100$ мА (внизу) (1, 3, 5, 7 – з лінзою; 2, 4, 6, 8 – без лінзи)

Дислокації невідповідності, введені при вирощуванні епітаксійних шарів гетеропереходів $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ та p - n -гетеропереходів, виконують роль стоків для точкових дефектів, введених електронами з $E = 1$ МеВ [59]. Автори [59], спостерігаючи рух дислокацій, стимульований електронним опроміненням у полі електронного мікроскопа, зробили висновок, що дислокаційні сітки, котрі

створюють ефект темних ліній у гетероструктурних лазерах, можуть виникати при інжекційно-стимульованому активуванні рухомих точкових дефектів. Виявлено також, що рух дислокацій характеризується наявністю початкового інкубаційного періоду і стадією остаточного насичення. При цьому швидкість руху дислокацій і відпалу точкових дефектів залежать від струму пучка. Особливістю кристалів GaP, вирощених методом Чохральського, є підвищена концентрація дислокацій та тенденція до розташування кисню в міжвузлях.

Ланг і Кімерлінг [60], застосувавши метод нестационарної спектроскопії глибоких рівнів до зразків GaP, опромінених електронами з $E = 1$ MeV, виявили шість електронних пасток на додачу до рівня 0,38 eV. Автори [61] виявили чотири таких рівні в GaP (нелегованому та легovanому Te і S), опроміненому електронами з $E = 10$ MeV, концентрація N_t яких зростала лінійно з дозою, порівняно з густиною донорів для нелегованих зразків. N_t падає при легуванні Te з $N_D \sim 10^{17}$ см⁻³, а при вищому рівні легування густина донорів починає зменшуватися.

В роботі [62] виявлено зменшення висоти смуги 0,38 eV внаслідок введення дефектів при електронному опроміненні з $E = 10$ MeV. Показано, що концентрація електронних пасток з $E_a = 0,38$ eV зменшується при опроміненні з середньою швидкістю зменшення 0,07 см⁻¹. При цьому спостерігається розширення ліній спектрів НСГР.

Розширення рівня ΔE_t залежить від дози опромінення і простежується на спектрі НСГР; при збільшенні дози ΔE_t зростає; зворотний процес спостерігається при відпалі внаслідок анігіляції радіаційних дефектів. В опромінених зразках (10^{17} ел./см²) середнє значення флуктуаційного потенціалу виявилось близьким до ΔE_t ($= 70$ meV) [62]. При опроміненні електронами з $E = 10$ MeV у зразках виникають скупчення дефектів і формуються комплекси з домішками. В роботі [63] в *n*-GaP виявлено шість рівнів електронних пасток при опроміненні з $E_e = 1$ MeV.

Автори [64] досліджували спектри фотолюмінесценції кристалів фосфіду галію, легованих різними домішками – Te, Zn, Mg, N, а також нелегованих

зразків при $T = 4$ К. У нелегованому GaP n -типу виділяється дві широкі безструктурні смуги $h\nu_1 = 2,28$ еВ та $h\nu_2 = 2,224$ еВ. Оцінено глибину залягання рівня, відповідального за випромінювальний перехід $h\nu_1 = 2,28$ еВ. Висловлено припущення, що цією пасткою може бути донор з енергією $E_d = 0,06$ еВ, близькою за значенням до енергії іонізації донора Sn [65] $0,058$ еВ.

У GaP, легovanому Mg, виникає додаткова смуга випромінювання $h\nu = 2,296$ еВ, яку ідентифікують, як результат переходу на рівень $0,044$ еВ, розташований поблизу стелі валентної зони. У кристалах p -типу, легovaných Zn, окрім основного максимуму випромінювання $h\nu = 2,218$ еВ, виділяється смуга меншої інтенсивності $h\nu = 2,280$ еВ, якій може відповідати випромінювальний перехід на акцепторний рівень $E = 0,060$ еВ, котрий майже співпадає з рівнем Zn, $E_{Zn} = 0,064$ еВ, або $E_{Zn} = 0,0617$ еВ [66].

Спектр GaP n -типу має вигляд широкої безструктурної смуги з максимумом біля $2,153$ еВ [67]. Його положення співпадає з обвідною серії піків фононних повторень ліній NN, виявлених у роботі, де досліджувались діоди GaP:N. Автори [67] вважають, що зелена смуга випромінювання $h\nu = 2,153$ еВ в епітаксійному GaP зумовлена домішкою азоту і має екситонну природу.

Опромінення електронами [67] з $E = 1$ МеВ, $\Phi = 10^{14}$ см⁻² призводить до зменшення інтенсивності випромінювання всіх ліній, інтенсивність свічення вільного екситона зменшується в $2,82$ рази. Зроблено висновок про високу дефектність зразка, легovanого Mg – опромінення потоком електронів більшим, ніж вчетверо ($\Phi = 5 \cdot 10^{14}$ см⁻²), зменшує інтенсивність фотолюмінесценції лише в $2,36$ рази.

У спектрах випромінювання зразків, вирощених із розчину-розплаву [67], спостерігається тонка структура з ліній вільного та зв'язаного на атомах азоту екситона і їхніх фононних повторень. Введення радіаційних дефектів супроводжується падінням інтенсивності фотолюмінесценції. Найнижча радіаційна стійкість властива випромінюванню далеких NN- пар (при

$\Phi = 10^{14} \text{ см}^{-2}$ її інтенсивність падає в 10 разів). Найстійкішими до дії радіації є зразки з високою концентрацією власних дефектів.

Фотолюмінесценція кристалів GaP, опромінених електронами з $E = 10 \text{ MeV}$, вивчалася в роботі [68]. Виявлено гасіння зеленої та червоної смуг випромінювання під впливом радіації і їхнє відновлення при ізохронному відпалі (рис. 1.11).

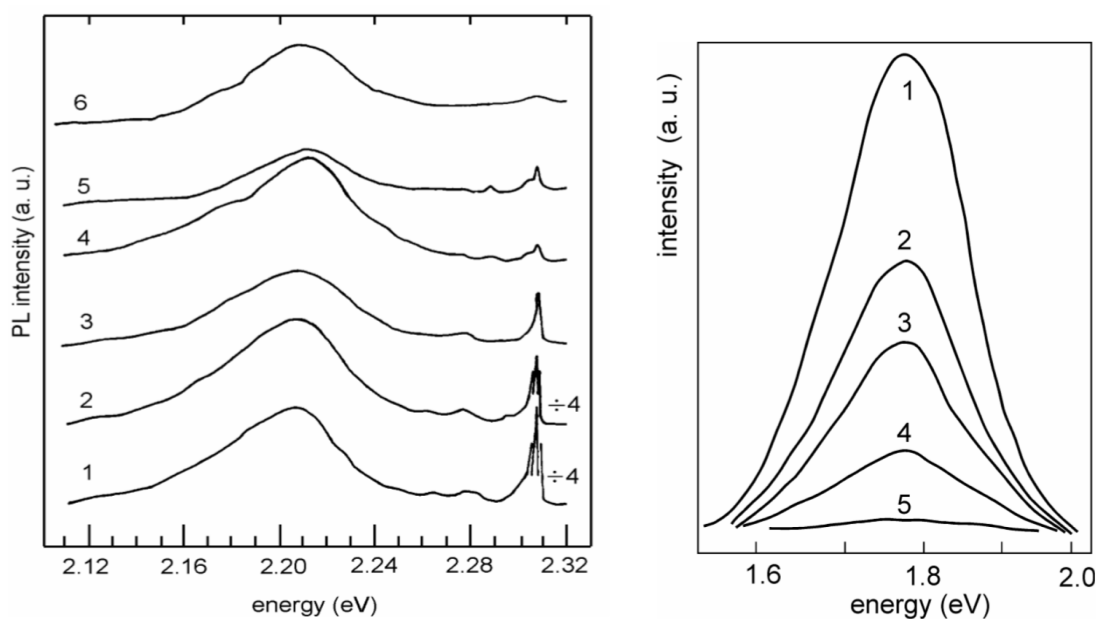


Рис. 1.11 Спектри фотолюмінесценції кристалів GaP, опромінених електронами з $E = 10 \text{ MeV}$ (зелені при $T = 4,2 \text{ K}$ та червоні при $T = 77 \text{ K}$)

Дослідження ізохронного відпалу показали, що інтенсивність обох смуг відновлювалась в однаковому діапазоні температур. Зроблено висновок, що опромінення призводить до формування безвипромінювальних центрів рекомбінації, які відпалюються при $T = 850 \text{ K}$, що уможливорює створення кластерів дефектів.

У роботах [2а, 5а] досліджувались мікроплазмові пробої червоних та зелених діодів GaP. Вплив опромінення електронами з $E = 2 \text{ MeV}$ є фактором позитивним, позаяк він призводить до падіння інтенсивності свічення за рахунок зменшення числа мікроплазм. Причина їхнього гасіння зумовлена блокуванням дрібних пробійних каналів радіаційними дефектами та зменшенням довжини вільного пробігу носіїв – введенням швидкими

частинками додаткового числа безвипромінювальних рівнів, якщо брати до уваги вплив на тунельно-рекомбінаційну компоненту зворотного струму.

У роботі [69], де досліджувалась природа деградації свічення GaP світлодіодів, виявлено зростання тунельної складової ВАХ при опроміненні γ -квантами і при тривалому пострадіаційному зберіганні. Встановлено, що особливу роль у деградації свічення відіграє міжрівневе тунелювання носіїв. Збільшення тунельних струмів пов'язане із введенням рівнів радіаційних дефектів у збіднену область *p-n*-переходу. Особлива роль у зростанні безвипромінювальної компоненти належить міжрівневому тунелюванню носіїв.

Автори [69] вважають, що “старіння” опроміненого зразка протягом тривалого зберігання при кімнатній температурі, очевидно, зумовлене перебудовою комплексів дефектів, яка супроводжується зниженням потенціальних бар'єрів для носіїв струму.

Дослідження спектрів випромінювальної рекомбінації світлодіодів GaP проводилося також у роботі [70]. Показано, що опромінення γ -квантами Co^{60} та електронами з $E = 1$ MeV призводить до деградації свічення, зумовленої введенням безвипромінювальних рівнів радіаційних дефектів. Виявлено, що екситонне випромінювання проявляє підвищену чутливість до радіації порівняно з іншими лініями спектру. Спектральний розподіл інтенсивності випромінювання кристалів GaP, вирощених із розчину-розплаву, містить при $T = 4$ К, лінії донорно-акцепторних пар, дві серії ліній, зумовлених екситонами, зв'язаними на атомах азоту та їхніми фононними повтореннями.

У зелених діодах GaP спектр випромінювання при $T = 77$ К складається із чотирьох ліній, пов'язаних із анігіляцією екситонів, зв'язаних на ізольованих атомах азоту, та на парних комплексах типу NN. Відпал радіаційних пошкоджень, які впливають на випромінювальну рекомбінацію у *p*-GaP, протікає в області температур $300 \div 600$ °С.

У роботі [71] показано, що після монотонного падіння інтенсивності свічення червоних та зелених світлодіодів GaP γ -полі Co^{60} і видалення зразка із активної зони, відбувається часткове відновлення яскравості, яке, у порівнянні з

відповідним зростанням свічення червоних діодів GaP, легованих ZnO, значно слабкіше. Інтенсивність подібних відновних імпульсів спочатку наростає; при збільшенні дози до $\Phi = 2 \dots 3 \cdot 10^4$ Гр вона починає швидко спадати.

Аналіз релаксаційних процесів у світлодіодах GaP [72], опромінених γ -квантами, показав, що їхньою причиною може бути існування дислокаційних сіток, здатних формувати дефекти темних ліній та темних плям; опромінення сприяє посиленню впливу неоднорідностей подібного виду.

У роботі [73] висловлюється припущення, що причиною виникнення «ефекту малих доз» γ -опромінення Co^{60} ($\Phi = 10^5$ рад) є процеси радіаційно-стимульованої дифузії дефектів, які розвиваються у кристалі при високих рівнях збудження; внаслідок опромінення також спостерігалось часткове вирівнювання вихідних макронеоднорідностей.

1.4 Особливості впливу нейтронного опромінення на характеристики світлодіодів GaP

Результати впливу опромінення швидкими нейтронами на характеристики фосфідо-галієвих світлодіодів наведено в роботі [74]. У червоних діодах, опромінених потоком $\Phi = 10^{15}$ н/см² ($E_{n1} = 1,13$ еВ, $E_{n2} = 1,17$ еВ) виявлено глибокі рівні радіаційних дефектів. Відпал опромінених зразків розпочинається з температури $50 - 70^\circ\text{C}$, причому у червоних діодах GaP: Zn, O виникає стадія від'ємного відпалу (до 150°C), не зафіксована раніше як при відпалі електропровідності, так і при вимірюванні оптичних спектрів.

У зразках GaP:N стадія негативного відпалу відсутня. Найімовірніше, що така відмінність зумовлена формуванням домішкових комплексів РД+Zn, або РД+О у нагрітому до 150°C зразку. Вище 150°C розпочинається стадія нормального відпалу ($150 - 180^\circ\text{C}$), яку пов'язують із відпалом вакансій фосфору; стадію $250 - 300^\circ\text{C}$ - із відпалом V_{Ga} [75]. При використанні доз до $5 \cdot 10^{14}$ см⁻² обидві стадії добре розділені у червоному діоді і не проявляються окремо-у зеленому, опроміненому таким самим потоком. Зростання дози опромінення спричиняє розширення обох стадій відпалу і при $\Phi = 5 \cdot 10^{15}$ см⁻² їх

розділити вже складно; обидві стадії накладаються і у широкому температурному інтервалі 100-300⁰С процес відновлення набуває монотонного характеру.

Відпал діода, опроміненого $\Phi = 10^{16} \text{ см}^{-2}$, окрім виявлених особливостей демонструє існування ще однієї стадії, вище 450 ⁰С, котра, як відомо, зумовлена розпадом областей розупорядкування у фосфіді галію [76]. У зразках, опромінених меншою дозою нейтронів, стадія відпалу областей розупорядкування не проявляється внаслідок їхньої невисокої концентрації.

У процесі тривалого зберігання опромінених і частково відпалених зразків при $T = 300 \text{ К}$ спостерігалось поступове відновлення свічення, зумовлене перебудовою радіаційних пошкоджень.

Нейтронне опромінення зумовлює збільшення інтенсивності осциляційних піків на тонкій структурі ВАХ та погіршення випромінювальної здатності світлодіодів [74]. Висока деструктивна здатність опромінення пояснюється одночасним впливом на зв'язані екситони в GaP двох факторів: дією електричних полів введених дефектів та захватом носіїв струму їхніми рівнями; зроблено оцінки коефіцієнтів пошкодження $k_n = 1,37 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$, $k_\mu = 10^{-16} \text{ см}^2$, $k_n = 5,49 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$.

В опромінених зразках спостерігалось зменшення величини оптичного фонових розщеплення Δw [77]. У роботі [77] виявлено, що значна частина вакансійних дефектів відпалюється при $T = 200 \dots 300 \text{ К}$. При опроміненні концентрація антиструктурних дефектів зростає до $1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

У роботі [78] показано, що опромінення ⁶⁰Со GaP (зелених) та GaAs_{0.1}P_{0.9} (жовтих) світлодіодів зменшує квантовий вихід. Екситонне випромінювання, пов'язане з анігіляцією зв'язаних на атомах азоту екситонів, проявляє підвищену чутливість до радіації порівняно з іншими лініями спектру. Інтенсивність свічення після ізохронного відпалу при 500⁰С відновлюється до 75%.

Наслідки впливу швидких нейтронів на світлодіодні структури n^+-n-p -Al_xGa_{1-x}As/GaAs ($x = 0,27 \div 0,31$) проаналізовано у [79]. ВАХ вихідних та

опромінених нейтронами ($E_n = 1 \text{ MeV}$, $\Phi = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) зразків вимірювалися в інтервалі температур $77 \dots 300 \text{ K}$. Після опромінення спостерігалось збільшення величини робочого струму діодів. Встановлено, що при малих напругах $U < m E_g / q$ підвищення температури призводить до зменшення прямого струму. Виявлено зменшення величини зворотного струму діодів при великих дозах опромінення, зумовленого зростанням опору бази; тунельні пробої в окремих зразках є наслідком тунелювання носіїв на рівні радіаційних дефектів, введених нейтронами.

У роботі [80] досліджувалися домішки трансмутаційного походження Ge і S у нейтронно-легованому GaP. На фоні широкої смуги $1,65 \text{ eV}$ після відпалу вище $640 \text{ }^\circ\text{C}$ спостерігався максимум $1,87 \text{ eV}$, зумовлений рекомбінацією комплексів $\text{Ge}_{\text{Ga}}\text{-Ge}_{\text{P}}$ та донор S – акцептор Ge,. Висловлено припущення, що наявність складних дефектів обмежує активацію трансмутованих домішок.

Природа дефектів вихідних і опромінених нейтронами кристалах GaP, досліджувалась у роботі [81]. Дефекти у GaP вводились електронним опроміненням ($E = 2 \text{ MeV}$) при $T = 15 \text{ K}$. Виявлено два типи вакансій V_{Ga} і V_{P} . Показано, що дефекти в обох видах зразків мають однакових найближчих сусідів, що складаються із чотирьох атомів фосфору. При нейтронному опроміненні виникає також додатковий дефект, пов'язаний із антиструктурним галієм.

Стадії відновлення між $T = 100$ і $T = 400 \text{ K}$ зумовлені відпалом вакансій Ga; відновлення при $T = 900 \text{ K}$ – відпалом вакансій P; виявлені також два різних рівні іонізації вакансії P. Автори роботи [81] дійшли висновку, що у кристалах GaP існує можливість об'єднання вакансій, з утворенням дивакансій, тривакансій, вакансійних пустот.

Оцінки залежності коефіцієнта ударної йонізації від напруженості електричного поля у GaP проведені в роботі [82]. Встановлено, що опромінення швидкими нейтронами спричиняє зростання зворотних струмів.

У переважній кількості досліджуваних діодів при зворотному зміщенні виникають локальні пробої, які супроводжуються яскравим свіченням –

мікроплазмами. Спектр випромінювання таких центрів – неперервний і містить кванти з енергією $h\nu > E_g$, що свідчить про лавинно-розрядну природу механізму їхнього виникнення. Середній розмір однієї мікроплазми – близько 12 мкм.

Зростання опору бази у результаті введення радіаційних дефектів приводить до зменшення I_{36} . Значна кількість мікроплазм у зворотно зміщених діодів свідчить про неоднорідність *p-n*-переходу та про велику концентрацію дислокацій у зразку.

В роботі [83] виявлено, що нейтронне опромінення ($\Phi = 10^{10} \dots 10^{13}$) см⁻² створює умови для радіаційно-посиленої дифузії у структурах GaP:N і формує безвипромінювальні комплекси NN₁. Встановлено, що теплове гасіння для смуг А та NN₁ відбувається у діапазоні температур 100 - 300 К

Опромінення швидкими нейтронами реактора ($E = 1$ MeV) спричиняє зростання ймовірності тунельного пробою в зелених діодах GaP, лавинного – у червоних [84] і призводить до зростання прямих струмів.

1.5. Особливості впливу ультразвуку на випромінювальну здатність світлодіодів

Ультразвукова обробка промислових виробів різного призначення та напівпровідникових приладів – ефективний засіб неруйнівного впливу на фізичні властивості матеріалів з метою коригування їхніх характеристик у потрібному напрямку [85-95]. Наприклад, застосування УЗ під час вирощування кристалів гомогенізує розплав і забезпечує одержання зливків більшого об'єму, поліпшує адгезію плівок до кремнієвих та металевих підкладінок [86,87]. Ультразвукову хвилю можна використовувати для очищення мікросхем шляхом створення на поверхні зануреного в воду модуля кавітаційних пухирів.

Повідомляється також, що високочастотні коливання мегагерцового діапазону здатні зміцнювати поверхневі шари кремнію (до 100 мкм), збільшуючи в них густину дислокацій [88]. Деформаційні напруги, стимулюючи рух

дислокацій, сприяють їхньому розмноженню, в результаті чого виникає додаткова кількість точкових дефектів.

Розпад донорно-акцепторних комплексів, відповідальних за зелене свічення у CdS, зумовлює зменшення інтенсивності випромінювання [89]; простежується аналогія у протіканні фотостимульованих та акустостимульованих реакцій.

Якісно інший результат одержано в роботі [90], де автори досліджували наслідки ультразвукової обробки структур $M/n-n^+$ -GaAs. Ефект ультразвукового впливу на випромінювальні характеристики був позитивним – помічено зростання інтенсивності фотолюмінесценції і звуження ліній. Основною причиною виникнення виявлених особливостей вважається зменшення енергії активації дифузії вакансій в полі УЗ і відповідне послаблення каналу безвипромінювальної рекомбінації.

Як видно з наведеного огляду, в роботах, присвячених акустиці твердого тіла, основна увага зосереджена на аналізі наслідків впливу УЗО на властивості кристалів і приладів. Стосовно ж механізмів взаємодії УЗ хвилі з дефектами структури різних видів і природи явищ, якими супроводжується проходження ультразвуку через зразок, наразі єдиної точки зору не існує. Побіжно цього питання торкаються автори [91], узагальнюючи наслідки дії ультразвукової обробки на тунельні діоди GaAs. Згідно з їхніми даними, основними можливими чинниками, які впливають на характеристики діодів, можуть бути: гетерування розгойданими ультразвуком дислокаціями точкових дефектів; стимульована УЗ-дифузія порушень структури з області просторового заряду; перезарядження точкових дефектів та взаємні перетворення складніших.

Проблема акустодефектної взаємодії може бути частково розв'язана, принаймні, при тлумаченні значної кількості експериментальних даних на основі концепції двосторонньої дії деформаційних збурень – виникнення швидкозмінних п'єзополів та внаслідок впливу деформаційного потенціалу. Роль першого чинника особливо актуальна для полярних напівпровідників, до яких належать сполуки A_3B_5 . Змінне електричне поле ($E \approx 10^5$ В/см) здатне

привести у коливальний рух заряджену дислокацію і спричинити її переповзання з відповідними наслідками.

В основі моделі деформаційного потенціалу лежать локальні зміни ширини забороненої зони, що породжують електричні поля [88,92].

У роботах [93-95] обґрунтовано існування ще одного, принципово іншого способу передавання енергії високочастотних звукових коливань ангармонічній неоднорідності при $\lambda_{зв} \gg L_{неодн.}$, коли накопичення енергії поблизу дефекта відбувається в результаті виникнення параметричного резонансу між гіперзвуковими коливаннями ґратки та коливаннями неоднорідності.

Висновки до розділу 1

Незважаючи на значне число опублікованих робіт прив'язаних темі дослідження радіаційних дефектів у GaP, ряд питань ще досі залишається відкритим. Зокрема не до кінця пояснено явище від'ємного диференційного опору і виникнення *S*- та *N*-подібних ділянок при низьких температурах. Не існує однозначної відповіді стосовно природи окремих ліній випромінювання вихідних зразків. Відсутнє однозначне тлумачення щодо механізмів радіаційної деградації прямих і зворотних ВАХ.

В виконаній роботі ставилася задача уточнення механізмів свічення діодів GaP та GaAs_{1-x}P_x, з'ясування природи дефектів, які впливають на електричні параметри ВАХ. Належну увагу відведено також дослідженню акусто-дислокаційної взаємодії у згаданих об'єктах

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ТА ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Об'єкти дослідження

Вимірювались вихідні та опромінені світлодіоди, одержані методом подвійної рідинної епітаксії на підкладинці *n*-типу, вирощеній способом Чохральського. Досліджувалися два типи фосфід-галієвих світлодіодів: червоні – леговані цинком і киснем одночасно та зелені – леговані азотом. Концентрація носіїв у плівках становила $\sim 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ та $4 \dots 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ – дірок; у підкладинці *n*-GaP $n = 5 \dots 7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Розмір активного елемента світлодіода – $0,5 \times 0,5 \text{ мм}^2$.

Досліджувалися також світлодіоди, виготовлені на основі твердого розчину $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ $x = 0,45 \dots 0,85$ від помаранчевого до жовтого кольорів випромінювання.

Скляні захисні покриття окремих діодів перед опроміненням усувалися.

2.2. Вимірювання оптичних характеристик

Оптичні характеристики зразків знімалися в автоматичному режимі (рис. 2.1). Вимірювальна установка складається з монохроматора МДР-23, роздільна здатність якого 1 нм, фотоелектронних помножувачів типу ФЕУ-100 та ФЕУ-62, стабілізатора струму для світлодіодів, високовольтного стабілізатора живлення, джерела світла та вольтметра; вимірювання також проводилися за допомогою портативного спектрометра виробництва StellarNet Inc BLK-C (F1000-VIS NIR-1) у діапазоні 190...850 нм.

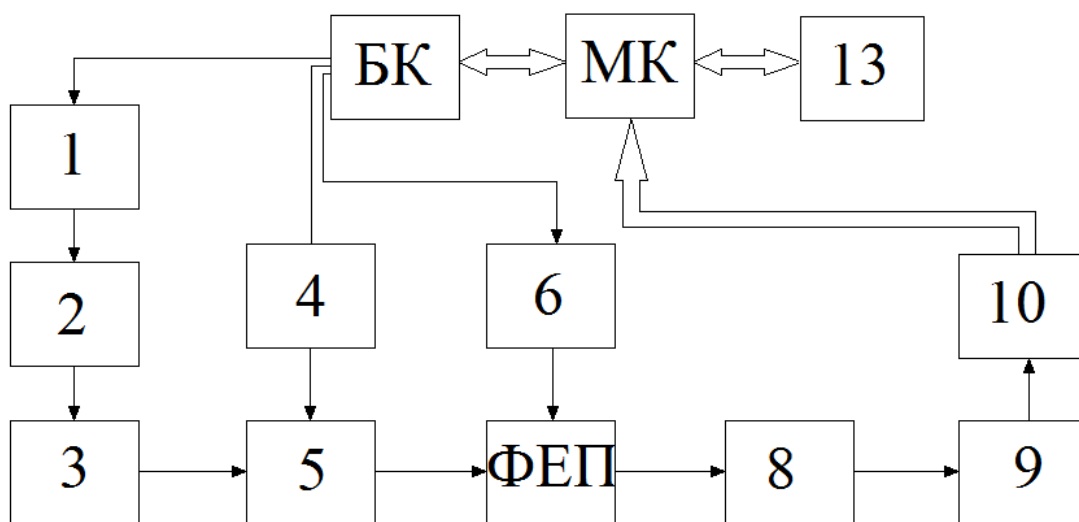


Рис. 2.1. Структурна схема оптичного вимірювального пристрою МДР-23 на базі фотоелектронного помножувача

1- джерело живлення, 2 – об’єкт контролю, 3 – конденсорна лінза, 4 – кроковий двигун, 5 – монохроматор, 6 – високовольтний стабілізатор, ФЕП – фотоелектронний помножувач, 8 – підсилювач, 9 – нановольтметр, 10 – АЦП, МК – мікроконтролер, БК – блок керування, 13 – комп’ютер

Керування апаратною частиною здійснювалося комп’ютерною програмою. Для області 200 ÷ 800 нм застосовується ФЕУ-100, для області 600 ÷ 1200 нм – ФЕУ-62. Вимірювання з інтервалом 1 нм проводилося у процесі сканування кроковим двигуном, що контролювався блоком керування. Електричний сигнал з фотоелектронного помножувача подавався на мікроконтролер, в який вбудовано 10-розрядний АЦП (похибка дискретності 0,05%), після чого інформація спрямовується на комп’ютер у вигляді текстового документу. Графіки на основі отриманих даних будувалися за допомогою програм Excel та Origin.

Окрім згаданої установки, для вимірювання спектрів електролюмінесценції також використовувався спектрометр BLK-C F1000-VIS NIR-1 (StellarNet Inc.) для діапазону 190-850 нм.

2.3 Вимірювання електрофізичних характеристик

Автоматизована схема вимірювання вольт-амперних характеристик наведена на рис. 2.2. Процес здійснюється у двох взаємодоповнювальних режимах: генератора струму і генератора напруги. Пристрій дає можливість знімати ВАХ із дискретністю по напрузі (0,1 В) і по струму (1мА). У режимі генератора напруги джерело формує на зразку імпульс із заздалегідь встановленою величиною електрорушійної сили; у режимі генератора струму – зразок при формуванні імпульсу під'єднується до джерела і напруга на діоді зростає до набуття струмом певного значення.

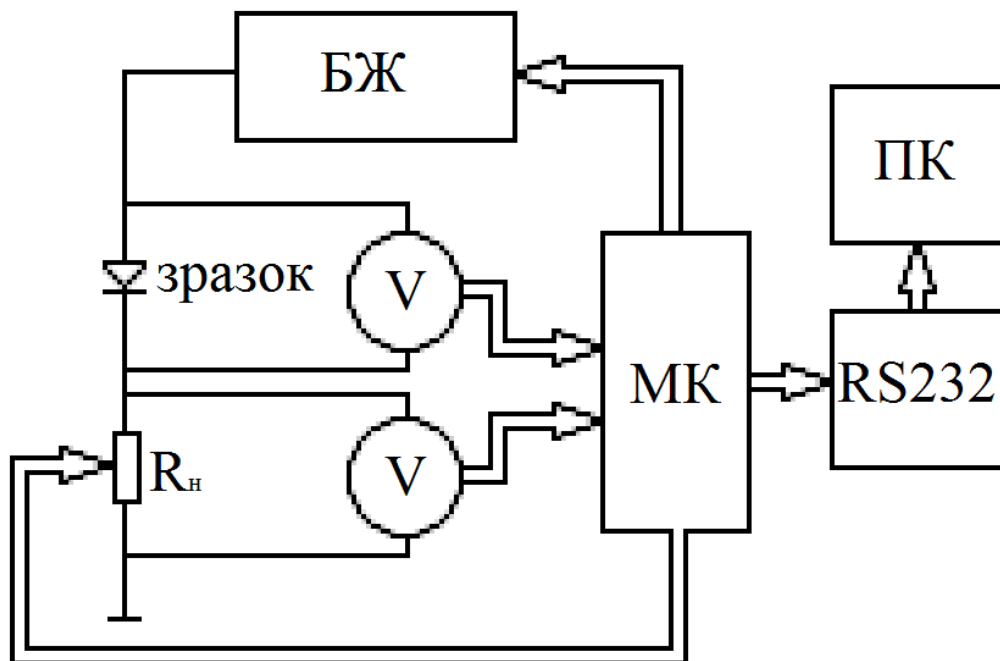


Рис. 2.2 Схема вимірювання вольт-амперних характеристик зразків

Керування пристроєм відбувається за допомогою програми, що працює на Windows. Мікроконтролер, змінюючи регульоване навантаження і керуючи блоком живлення, змінює величину струму і напруги, що прикладаються до зразка. Результати вимірювань зберігаються у вигляді текстового документи і на основі них будуються графіки за допомогою програм Excel та Origin.

2.4 Методика опромінення і відпал зразків

Опромінення електронами з $E = 2$ MeV відбувалося при кімнатній температурі на прискорювачі ИЛУ-6 в імпульсному режимі; нейтронами – на горизонтальному каналі дослідницького ядерного реактора ВВР-М.

Ізохронний відпал радіаційних дефектів проводився з періодом $T = 20$ хв в діапазоні температур $20 \div 300$ °С. Температура вимірювалася з точністю $\pm 2^\circ\text{C}$.

2.5. Ультразвукова обробка досліджуваних зразків

Установку для введення ультразвукових хвиль зображено на рис. 2.3. При кімнатній температурі УЗ обробка вихідних та опромінених світлодіодів на основі GaP та $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ здійснювалася впродовж багатьох циклів, інтервал між якими становив 12...15 год. Між циклами УЗО відбувався процес релаксації. У межах кожного циклу щогодини здійснювались вимірювання зміни інтенсивності свічення при пропусканні крізь зразок струму $I = 40$ мА як із введенням ультразвукової хвилі з частотою $\nu = 2,2$ МГц та потужністю $W \approx 0,5$ Вт / cm^2 , так і при відсутності ультразвукового навантаження.

Вимірювання залежності інтенсивності свічення світлодіодів від часу введення ультразвуку проводилося в діапазоні температур ($T = 77...300$ К) у автоматичному режимі пристроєм на базі монохроматора МДР-23. Цикл вимірювання становив декілька хвилин – до максимального падіння інтенсивності.

Для покращення УЗ-контакту між зразком і кварцовим елементом застосовувалося мастило типу ВК-2.

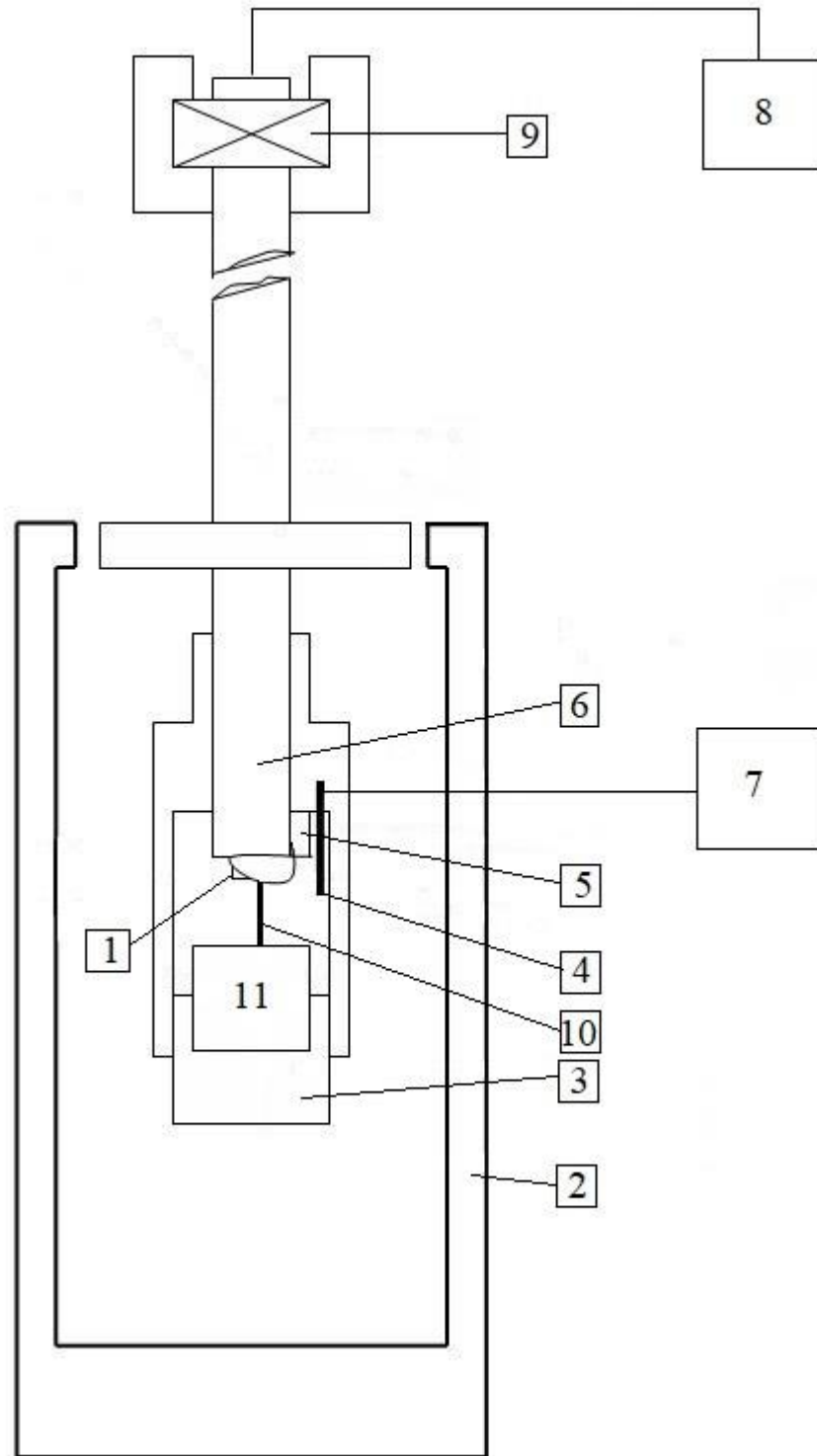


Рис. 2.3 Схема установки для введения ультразвуку в зразок
 1 – зразок, 2 – дюар, 3 – приймач сигналів, 4 – термопара, 5 – затискач, 6 – кварцевий звукопровід, 7 – вольтметр, 8 – генератор імпульсів, 9 – п'єзопретворювач, 10 – світлопровід, 11 – спектрометр з фотоелектронним помножувачем

РОЗДІЛ 3

ЕЛЕКТРООПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВИХІДНИХ СВІТЛОДІОДІВ GaP

Вступ

Відомо, що у GaP реалізуються різноманітні види механізмів випромінювальної рекомбінації – від міждомішкового до екситонного [2]. Внесок кожного в інтенсивність свічення залежить від струму, і при переході від номінальних величин ($I = 20$ мА) до вищих рівнів інжекції спектральний склад електролюмінесценції змінюється, що спричиняє небажані відхилення від режиму роботи всього оптоелектронного модуля.

Значного підвищення випромінювальної здатності діодів GaP досягнуто при легуванні азотом, що дозволило зняти принципове обмеження для квантового виходу непрямозонного напівпровідника, пов'язане з «ефектом зонної структури». Світлодіоди GaP (N) - один із простих і зручних об'єктів для перевірки фундаментального принципу невизначеності Гейзінберга. Позитивна роль атома азоту зводиться до локалізації електрона в координатному просторі, що, згідно з невизначеністю Гейзінберга, призводить до його делокалізації у просторі імпульсів; участь фонона в акті випромінювальної рекомбінації перестає бути обов'язковою. Оскільки хвильові функції електронів на ізоелектронних домішках сильно локалізовані у просторі, Δx – мале, то невизначеність величини квазіімпульса Δp – велика. Відповідно, невизначеність положення енергетичних рівнів стає також значною внаслідок чого зростає ймовірність випромінювальних переходів.

Зелений колір свічення світлодіодних структур GaP забезпечується легуванням азотом, ізоелектронним щодо фосфору. Завдяки його введенню формується екситон Ваньє-Мотта великого радіуса з рівнем основного стану, розташованим на глибині $E_c - 0,20$ меВ, що робить можливим при достатньому рівні збудження спостерігати висвічування цього центра навіть при кімнатній температурі (вузька зелена смуга $h\nu = 2.10$ еВ).

Максимум випромінювання *p-n*-структур, легованих азотом, співпадає з областю найвищої чутливості людського ока, що дозволяє широко використовувати їх для конструювання світлових екранів, цифрових показників, індикаторів, лічильників ядерних частинок тощо. Слід зауважити, що головна перевага ізоелектронної домішки *N* - це можливість її введення у кристал до 10^{20} см⁻³ без помітного збільшення концентрації вільних носіїв струму, які підвищують ймовірність безвипромінювальної Оже-рекомбінації [2]. Випромінювальний перехід через такий центр супроводжується передачею кванту всієї енергії рекомбінації.

Легуючи кристал GaP цинком і киснем одночасно, можна створити подібний до азотного випромінювальний центр. У такому разі, коли рівні легування обома елементами достатні, атом цинку та атом кисню, будучи ізовалентними домішками у підгратках галію і фосфору відповідно, розташовуються поряд і, деформуючи гратку, також відіграють роль екситонних пасток. Анігіляція екситона, зв'язаного на парі Zn-O, спричиняє випромінювання у червоній області спектру ($h\nu = 1.80$ eV) [13a, 119, 120]

Інформація про властивості дефектів структури у монокристалах фосфіду галію, наведена в оригінальній частині роботи, одержана на основі аналізу електричних та оптичних характеристик світлодіодних *p-n*-переходів. Детальні дослідження особливостей аномальних залежностей $I(U)$ (ВДО *S*- та *N*-типу) дозволили з'ясувати роль глибоких рівнів дефектів у формуванні негативного опору на ВАХ при низьких температурах.

3.1. Механізми випромінювальної рекомбінації у зелених світлодіодах GaP

Детальне вивчення спектрів світлодіодних структур [1a, 4a, 6a, 7a] дає можливість отримати інформацію про механізми випромінювання, про вплив неконтрольованих домішок на квантовий вихід свічення діодів і сприяє розробці методів підвищення їхньої ефективності та рівня монохроматичності свічення. Незважаючи на велику кількість робіт, присвячених вивченню

особливостей випромінювальної рекомбінації у фосфіді галію, ідентифікація багатьох ліній спектрів діодів досі залишається неоднозначною. Використання високочутливої методики дало змогу виявити в широкосмуговому спектрі випромінювання промислових зелених GaP-діодів тонку структуру, з'ясувати природу і походження спектральних ліній.

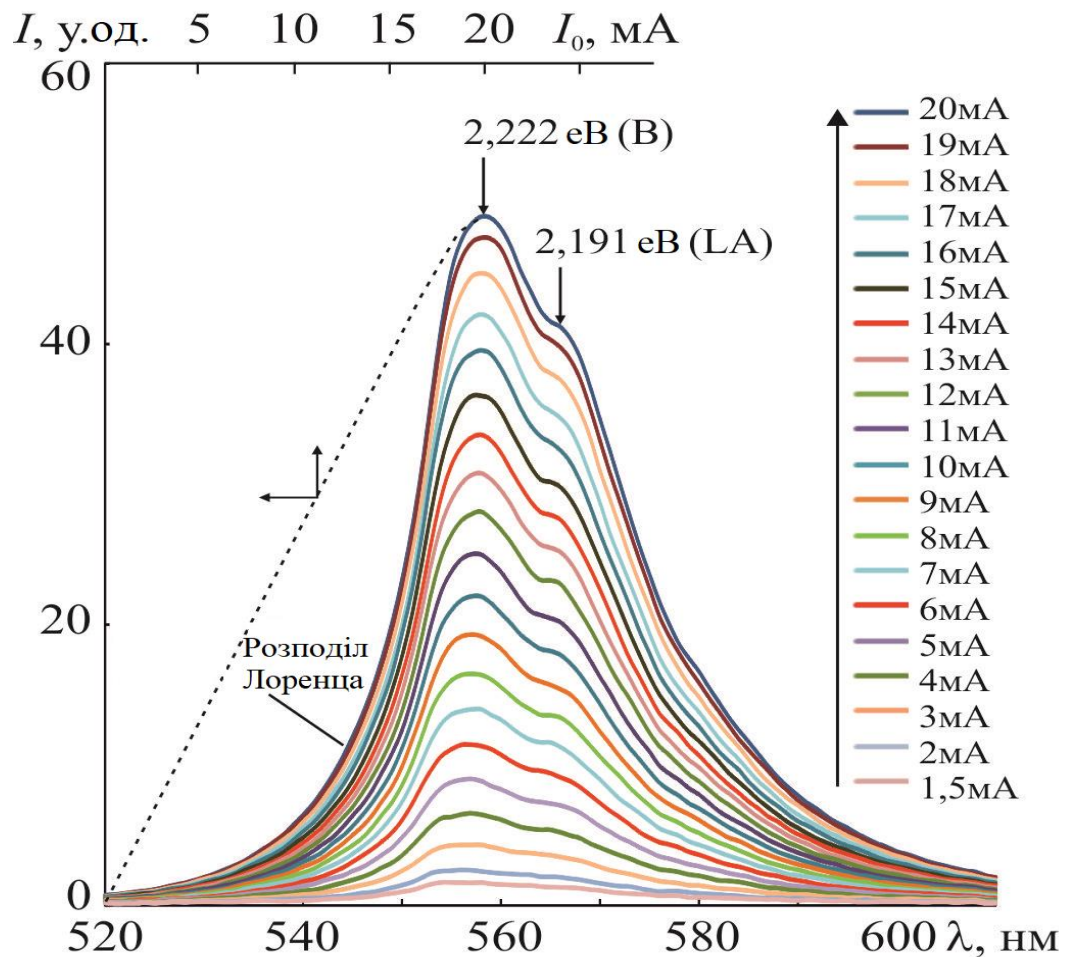


Рис. 3.1 Випромінювання GaP-світлодіода, легованого азотом, $T=300$ К при різних рівнях інжекції. По іншій осі показано залежність максимуму випромінювання від величини струму через зразок

Відомо, що ефективність використання оптоелектронної пари залежить від взаємного узгодження рекомбінаційного спектра світлодіода і кривої чутливості фотоприймача. При цьому для досліджуваних зразків співвідношення між інтенсивностями основних ліній випромінювання залежить від рівня інжекції неосновних носіїв заряду (ННЗ) через p - n -перехід. Тому виникла необхідність дослідження залежності інтенсивності свічення від

рівня інжекції для основних ліній спектру (N - і NN_I -ліній), які формують інтегральне випромінювання.

Виявлено, що на відміну від малих струмів ($i \leq 20$ мА), при $i > 40$ мА діод ще більше "зеленіє" - в спектрі починає переважати білякрайове випромінювання (лінія N). Така тенденція може досить істотно змінити режим роботи пари в разі входження діода в S -подібну область від'ємного опору, властиву діодам GaP. На рис. 3.1 та 3.2 наведено спектри зеленого світлодіода, виміряні при $T = 77$ К та $T = 300$ К. Величини струмів змінювалися в межах $I = 1,5 \dots 20$ мА. Вертикальними лініями показано положення основних ліній свічення.

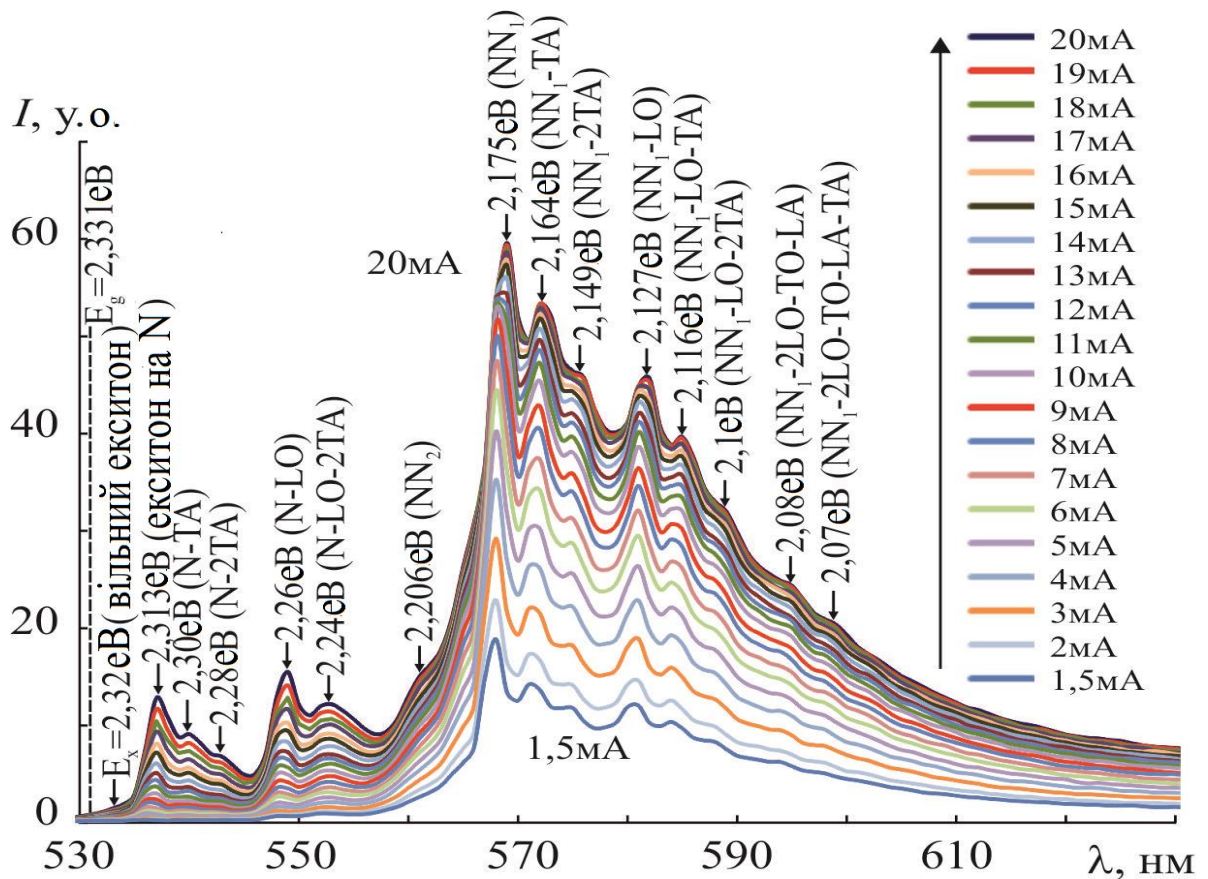


Рис. 3.2. Спектри випромінювання GaP-світлодіода, легованого азотом, отримані при $I = 1,5 \div 20$ мА, $T = 77$ К

Спектр GaP (N)-діода при кімнатній температурі має форму широкої двогорбої смуги з абсолютним максимумом $h\nu = 2,222$ еВ (рис. 3.1, лінія В) і лінією поздовжнього акустичного фонона $h\nu = 2,191$ еВ. Відносно абсолютного максимуму при $T = 77$ К (на рис. 3.2 – лінія NN₁) він дещо зсунутий у бік більших енергій, що, очевидно, є результатом внеску акустичних фононів, пов'язаних з лінією екситона на ізольованому атомі азоту, позаяк при кімнатній температурі концентрація акустичних фононів значно вища, ніж при азотній.

Розрахункова крива Лоренца отримана на основі використання параметрів спектрального розподілу при $I = 20$ мА. Незначна відмінність її форми від експериментальної кривої при $I = 20$ мА свідчить про те, що напівширина експериментального розподілу $\Delta\Gamma/2 = 0,018$ еВ зумовлена природним розширенням вихідного і кінцевого станів випромінювання. В області низьких температур (рис. 3.2), починаючи з незначного струму ($I = 1,5$ мА), проявляється структура, що добре відтворюється при збільшенні рівня інжекції неосновних носіїв заряду через *p-n*-перехід. Показано положення ширини забороненої зони $E_g = 2,331$ еВ і рівень вільного екситона у GaP $E_{Ex} = 2,32$ еВ з енергією зв'язку $\Delta E = 21$ меВ [121-123]. Нижче за шкалою енергій виділяється вузький максимум $2,313$ еВ рекомбінації екситона, зв'язаного на ізольованому атомі азоту. Два сусідніх піки слід ототожнювати з фононними репліками цієї лінії N-ТА, N-2ТА за участю одного і двох акустичних фононів відповідно.

Головною смугою досліджуваних зелених GaP-діодів слід вважати випромінювання $h\nu = 2,175$ еВ (NN₁) з фононними повтореннями. Воно зумовлене рекомбінацією екситона, зв'язаного на парі сусідніх атомів азоту, які ізоелектронно заміщують фосфор у ґратці GaP. Інтенсивність $h\nu = 2,175$ еВ при струмах $I = 1,5 \div 20$ мА значно вища, ніж лінії екситона, локалізованого на атомі N.

Очевидно, що пастка NN₁ має розташовуватись глибше, ніж потенціальна яма, утворена одним атомом домішки – два сусідніх атоми заміщення N сильніше деформують періодичний потенціал кристала. Інтенсивність

випромінювання екситона, зв'язаного на парі NN_1 значно вища, ніж інтенсивність ліній екситона, зв'язаного на ізолюваному атомі N , що зумовлено впливом двох обставин. Показок лінія NN_1 – парна, то число таких пар в елементарній кубічній ґратці має бути більше ніж число окремих атомів. Кількість близьких пар у кубі дорівнює числу ребер, тобто 12; окремих атомів – тільки 8. Також на інтенсивність випромінювання обох смуг впливає ефект самопоглинання в кристалі: для лінії N , як білякрайової, самопоглинання значно ефективніше, ніж для NN_1 .

Вниз по шкалі енергій у спектрі виділяються фононні повторення основної лінії $h\nu = 2,164$ еВ (NN_1 -TA), $h\nu = 2,149$ еВ (NN_1 -2TA), $h\nu = 2,127$ еВ (NN_1 -LO), $h\nu = 2,116$ еВ (NN_1 -LO-TA), $h\nu = 2,211$ еВ (NN_1 -LO-2TA), а також вигини на кривій випромінювання $h\nu = 2,08$ еВ (NN_1 -2LO-TO-LA), $h\nu = 2,07$ еВ (NN_1 -2LO-TO-LA-TA). Комбінації фононів в двох останніх випадках показані орієнтовно внаслідок малої точності визначення положення максимумів на різкому спаді інтенсивності світіння.

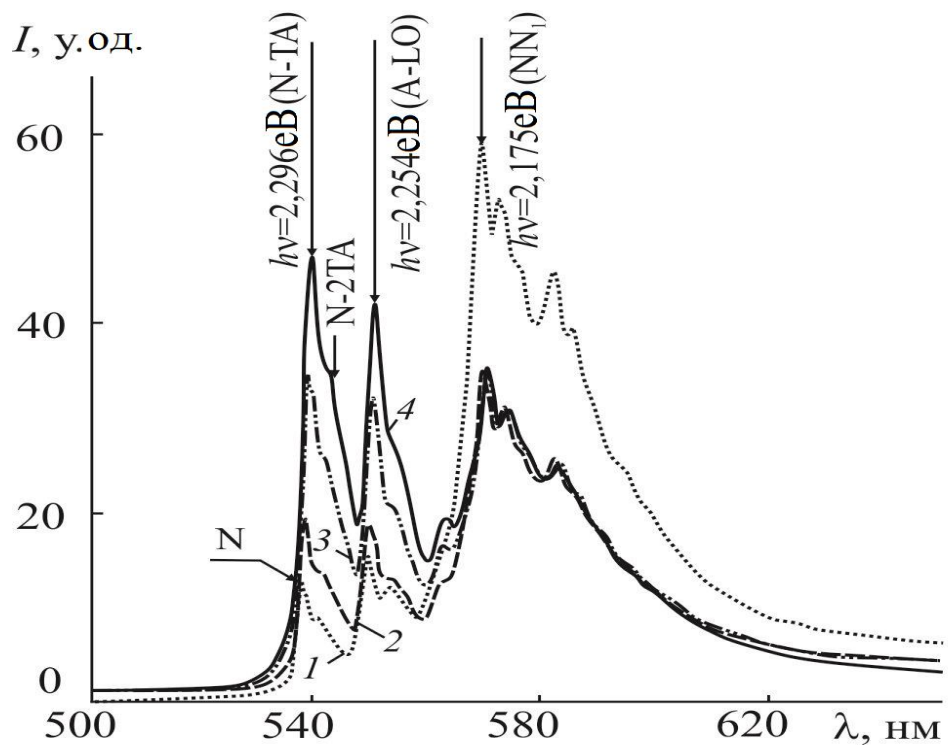


Рис. 3.3. Спектри випромінювання світлодіода GaP(N), одержані при великих струмах для $T = 77$ К (1 – 20 мА, 2 – 31 мА, 3 – 40 мА, 4 – 46 мА)

З'ясувалося, що в досліджуваних зразках співвідношення між інтенсивностями основних ліній випромінювання залежить від рівня інжекції неосновних носіїв заряду через p - n -перехід.

Біля крайового екситонного випромінювання характеризується набором вузьких ліній. Найближче до краю зони розташована лінія $h\nu = 2,313$ еВ, поява якої пов'язана з рекомбінацією екситона, зв'язаного на ізолюваному атомі азоту. Вслід за нею виділяються дві її фононні репліки $h\nu = 2,3$ еВ (N-ТА) та $h\nu = 2,28$ еВ (N-2ТА) за участі одного і двох акустичних фононів відповідно.

Максимум $h\nu = 2,254$ еВ в роботах [124-127] пов'язується з випромінюванням екситона, зв'язаного на парі NN_3 . Однак, залежність інтенсивності випромінювання основних ліній спектра від рівня інжекції носіїв, показана на рис. 3.3, свідчить, що максимум $h\nu = 2,254$ еВ генетично пов'язаний із лінією екситона, зв'язаного на ізолюваному атомі азоту: зростання інтенсивності лінії N при зростанні струму через p - n -перехід супроводжується збільшенням піку $h\nu = 2,254$ еВ. Така тенденція не корелює зі зміною величини максимуму NN_1 в процесі зростання збудження.

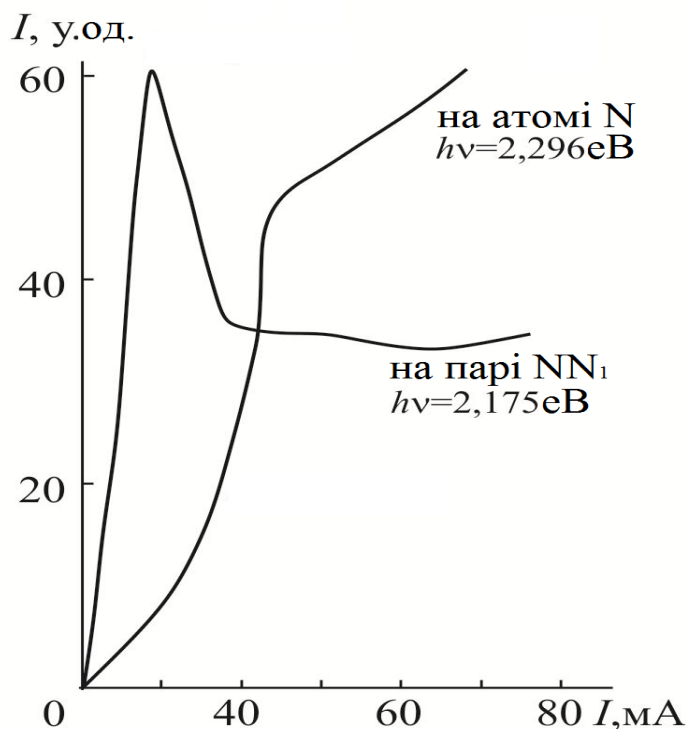


Рис. 3.4. Залежність інтенсивності ліній $h\nu = 2,296$ еВ і $h\nu = 2,175$ еВ від величини струму крізь діод GaP (N)

Зростання струму збудження викликає зменшення інтенсивності рекомбінації на парах NN_1 (рис. 3.4). Тому найімовірніше, що максимум $h\nu = 2,254$ еВ не пов'язаний з лінією парної рекомбінації і є фононним повторенням лінії N з участю оптичного фонуна, енергія якого близька до $h\nu = 0,053$ еВ. Із рисунка видно, що вже при струмі більше 20 мА інтенсивність випромінювання на парах NN_1 різко зменшується.

Неоднаковий характер змін інтенсивності двох смуг при зростанні рівня інжекції не може бути зумовленим нагріванням зразка при великих струмах. Вимірювання залежності інтенсивності свічення від величини струму крізь $p-n$ -перехід, проведенні в області $77 \div 300$ К, показали, що, наприклад, при високому рівні інжекції ($I = 60$ мА) інтенсивність випромінювання N-лінії відносно NN_1 значно вища, ніж при $I = 10$ мА. Якби на перерозподіл інтенсивностей свічення переважний вплив чинило нагрівання зразка великим струмом ($I = 60$ мА) – ефект був би протилежним, позаяк лінія N зобов'язана своїм існуванням екситону, зв'язаному на ізольованому атомі азота, глибина рівня залягання якого менша, ніж центра NN_1 . Причиною перерозподілу інтенсивностей ліній N і NN_1 може бути зміна перерізу захоплення неосновних носіїв заряду на відповідні центри у процесі зростання рівня інжекції.

Характерна особливість GaP-діода – існування області від'ємного диференційного опору на ВАХ в області низьких температур ($T \leq 90$ К). Якщо вимірювання здійснювати в режимі генератора напруги, зразок в області зриву стрибком переходить в низькоомний стан і крізь нього протікає струм, що у кілька разів перевищує номінальний. Навіть незначне подальше збільшення напруги призводить до виникнення майже вертикальної ділянки на ВАХ і зростання струму в сотні разів. Детальніше про цей ефект піде мова в розділі 3.3

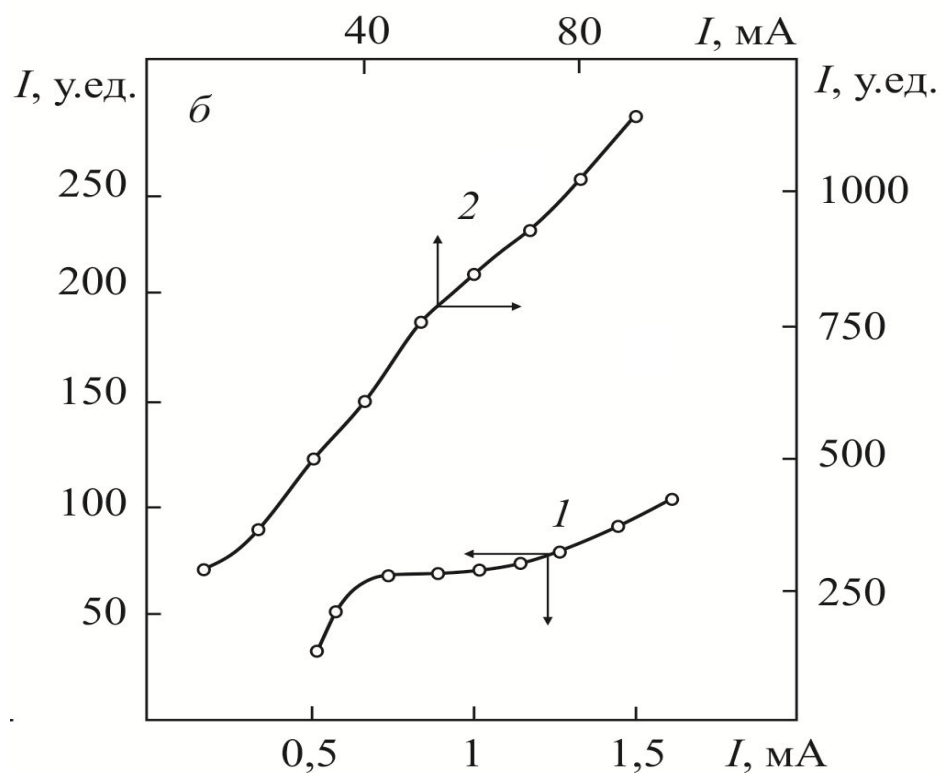


Рис. 3.5. Залежність інтенсивності інтегрального свічення GaP(N)-світлодіода від струму: 1 — малі струми після перемикання в низькоомний стан, 2 — великі струми

Процес перемикання зеленого діода супроводжується різким зростанням інтенсивності інтегрального зеленого свічення (рис. 3.5) за рахунок збільшення інтенсивності білякрайового екситонного випромінювання ($h\nu = 2,296$ eV). Для зелених діодів така тенденція зберігається і після переходу в режим від'ємного диференційного опору [128].

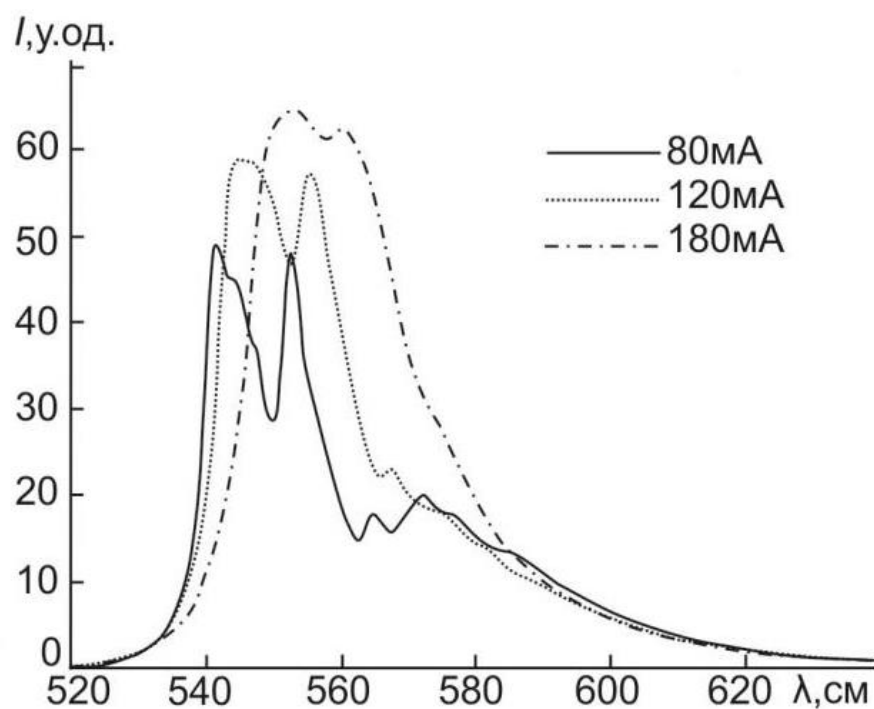
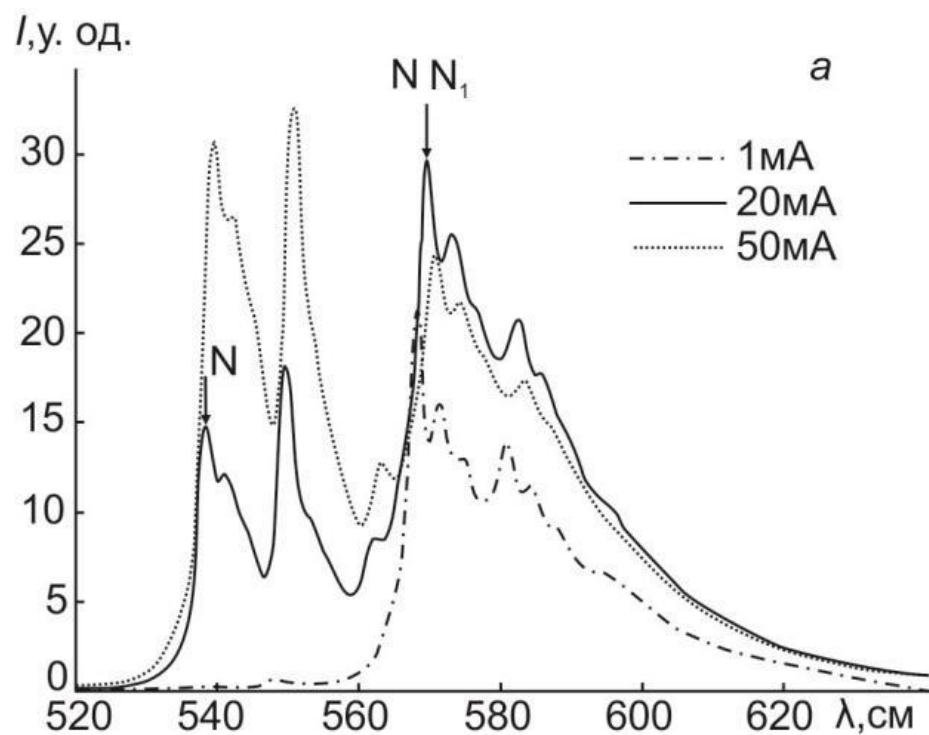


Рис. 3.6 Спектральні розподіли інтенсивності випромінювання зеленого діода GaP, виміряні при різних струмах при ($T = 77\text{ K}$)

На рис. 3.6 наведено спектри випромінювання зеленого діода, одержані при різних струмах, що містять лінії випромінювання екситонів, зв'язаних на ізольованих атомах азоту ($h\nu = 2,313\text{ eV}$) та на парах сусідніх атомів N (NN_1 ,

$h\nu = 2,175$ eВ), з відповідними фононними репліками. Лінія при струмі $I = 1$ мА слабка внаслідок незначної величини струму збудження.

Зростання струму до 20 мА супроводжується збільшенням інтенсивності обох ліній, причому швидкість зростання першої переважає. Зростання рівнів інжекції неосновних носіїв заряду через p - n -перехід до $I \approx 50$ мА призводить до вирівнювання ліній випромінювання зв'язаних на ізольованому атомі азоту та лінії екситона, зв'язаного на парах сусідніх атомах домішки. Коли ж струм перевищує 80 мА, інтенсивність лінії N вже значно вища, ніж NN_1 (рис. 3.6).

Це означає, що при $I = 20$ мА в умовах наростання рівня інжекції носіїв у збіднену область p - n -переходу частина електронів захоплюється NN_1 -центрами – порівняно з ізольованими атомами азоту вони розташовані глибше і, очевидно, володіють більшим поперечним перерізом захоплення носіїв. Струм, який у цей час тече через діод, має інжекційно-рекомбінаційну природу й супроводжується анігіляційним випромінюванням екситонів, зв'язаних на NN_1 -парах. Оскільки їхня концентрація у зразку значно менша, аніж концентрація окремих центрів N, збільшення струму через діод (при $I = 50$ мА) приводить до насичення NN_1 -рекомбінаційного каналу і до зростання інтенсивності лінії N.

Оцінки, проведені нами на основі температурного зміщення лінії N, показали, що при великих струмах ($I = 180$ мА) температура діода сягає ~ 345 К, що відповідає температурі переходу діода в режим ВДО [138].

Зростання струму через p - n -перехід в області ВАХ, яка відповідає режиму ВДО, призводить до насичення каналу NN_1 та зростання інтенсивності рекомбінації через канал анігіляції екситонів, зв'язаних на атомах N. Отже спостережуваний перерозподіл інтенсивності екситонної рекомбінації між рекомбінаційними каналами, пов'язаними з анігіляцією екситонів на ізольованих атомах азоту та на парах близько розташованих атомів NN_1 може бути одним із факторів, який супроводжує перехід діода у стан ВДО.

3.2 Механізми випромінювальної рекомбінації у червоних світлодіодах GaP [3а, 24а]

В основі принципу дії напівпровідникового пристрою з p - n -переходом лежить використання імпульсів, близьких за величиною до значення потенціального бар'єру на межі p - та n - областей. Застосування екситонних приладів дозволить зменшити цей поріг, принаймні, на порядок і, в перспективі, здійснити перехід на дискретні елементи електроніки нового покоління – екситонні транзистори, швидкодіючі комутатори, генератори та ін., які використовуватимуть значно менші потужності. На сьогодні сконструйовані і використовуються екситонні квантові генератори з коефіцієнтом корисної дії $\eta = 30\%$ [129].

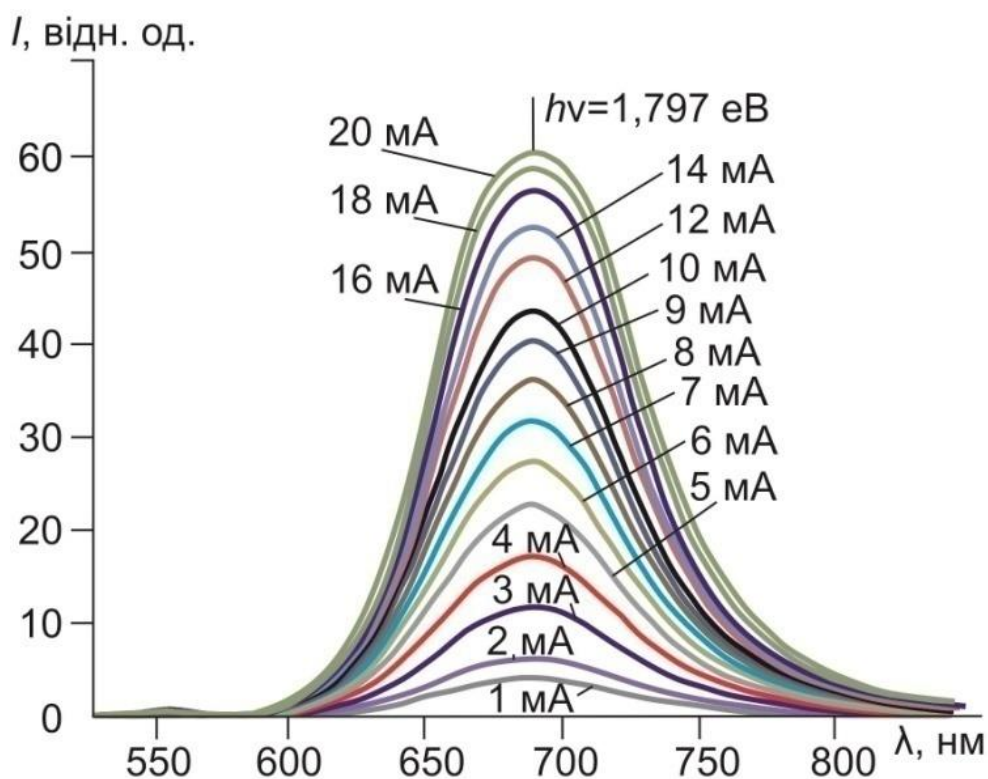


Рис. 3.7 Спектр випромінювання червоного GaP (Zn,O)-світлодіода в межах струмів $I = 1 \div 20$ мА, $T = 300$ К

Також стає можливим одержання екситонної речовини у трьох станах – газоподібному, рідкому і твердому з принципово іншими властивостями. Наприклад, якщо забезпечити умови, при яких носії струму стануть спареними, метал набуде властивостей діелектрика. Надтекучість екситонного газу

зумовить відсутність опору при переміщенні екситонних пакетів і відповідне зменшення втрат потужності в процесі обробки та передачі інформаційних потоків. Враховуючи, що у фосфіді галію реалізуються різні механізми випромінювальної рекомбінації, в т. ч. екситонний, – він є зручним об'єктом для дослідження екситонних станів.

При кімнатній температурі спектр діода GaP (Zn, O) має вигляд широкої асиметричної безструктурної смуги із максимумом $h\nu=1.797$ еВ (мал.3.7). У міру зниження температури зразка ($T=77$ К, рис. 3.8) зменшується ширина ліній випромінювання і в короткохвильовій частині спектру, окрім основної смуги $h\nu=1,845$ еВ, виникає додаткова смуга з максимумом $h\nu=2,206$ еВ. Пунктирною лінією показані розподіл Гауса (Γ) і розподіл Лоренца (Л), розраховані за параметрами кривої $I=20$ мА.

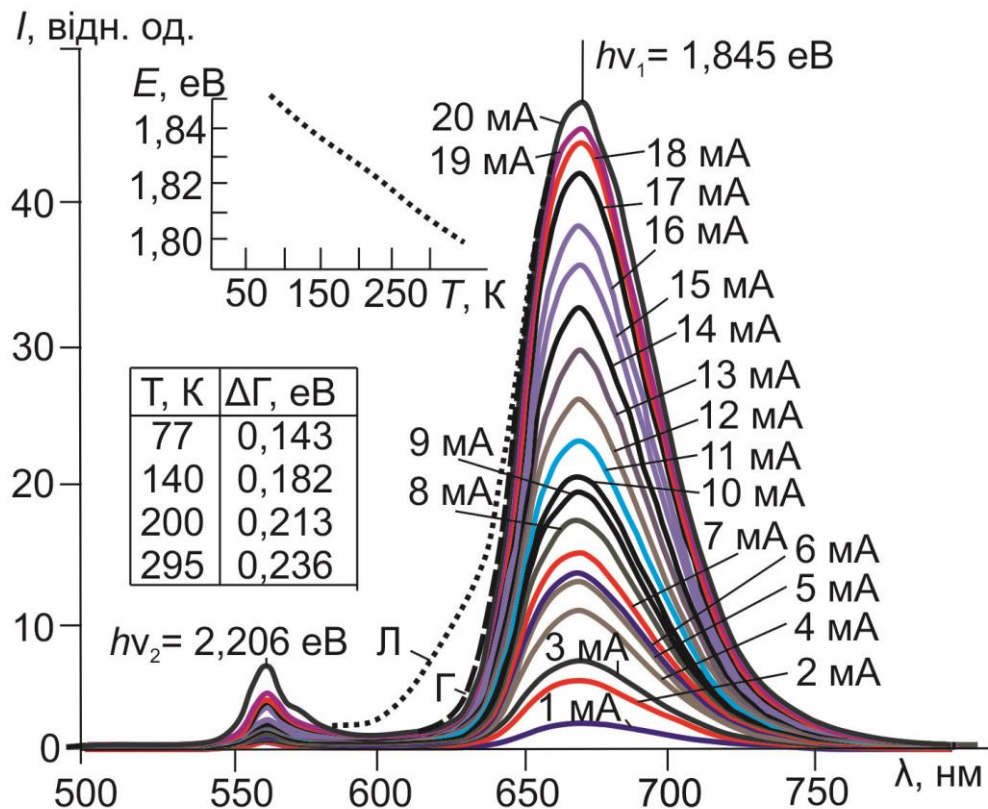


Рис. 3.8 Спектр випромінювання червоного GaP(Zn,O) світлодіода при $T=77$ К. У таблиці ліворуч внизу подано залежність ширини ліній від температури зразка. На вкладці ліворуч вгорі – залежність положення $h\nu_{\max}$ від температури зразка

Головну смугу пов'язують із випромінюванням екситона, зв'язаного на комплексі Zn-O [2]. Її ширина при $T = 77$ К становить $\Delta\Gamma = 0,143$ еВ. Оцінка рекомбінаційного часу життя, проведена згідно зі співвідношенням: $\Delta\Gamma \cdot \Delta\tau \sim h$ дає результат $\tau_{екс}^{pek} \approx 3 \cdot 10^{-14}$ с, який принаймні на чотири порядки менший від часу життя вільного екситона в напівпровідниках [130,131]} $\tau_{екс}^{pek} = 10^{-4} \div 10^{-10}$ с. При нагріванні зразка до кімнатної температури ширина лінії зростає, що тягне за собою зменшення часу життя до $1,7 \cdot 10^{-14}$ с.

Відомо, що на величину $\Delta\Gamma$ впливає ряд факторів, серед яких – внутрішньо-кристалічні поля, створені флуктуаціями розподілу дефектів і домішок, дислокації, теплові коливання ґратки та ін. У нашому випадку її аномально велика ширина не може бути зумовленою лише тепловим ефектом – зміна температури від 77 К до 300 К змінює $\Delta\Gamma$ лише в 1,7 рази. Для порівняння відзначимо, що попередньо визначена нами ширина лінії екситона, зв'язаного на азоті в діоді GaP при 300К, становить 0,064 еВ; у монокристалах GaP $\Delta\Gamma = 0.013$ еВ [132].

Таке велике розширення екситонної смуги у діодах GaP (Zn, O) не може бути лише наслідком впливу поля *p-n*-переходу. У зеленому діоді вона значно менша [133]. Очевидно, що пояснення слід шукати в різній природі центрів локалізації екситона. Зупинимось докладніше на цьому питанні.

Атом азоту в GaP – ізовалентна домішка відносно фосфору, тому він із однаковою ймовірністю займає вузол P, як у *n*-, так і в *p*-області, а також у збідненій частині *p-n*-переходу; розподіл пар Zn-O принципово інший. Насамперед, вони формуються лише в *p*-області структури, позаяк цинк – основна акцепторна домішка цієї частини діода. Тому на межі із *n*-областю концентрація комплексів Zn-O зменшується до нуля, внаслідок чого формується їхній градієнт.

Другий важливий фактор, що ефективно впливає на ширину лінії екситона, зв'язаного на Zn-O, – це структура комплексу. Його можна розглядати як окрему електронну пастку і, водночас, як симетричну дипольну молекулу, утворену йонізованим донором O та акцептором Zn. Тому, коли у

GaP (N) екситон локалізується лише на нейтральному центрі N, то у GaP (Zn, O) він утримується двома зарядженими атомами. Відтак в останньому випадку вноситься додаткова невизначеність у енергію зв'язку екситона, пов'язана з неоднаковими значеннями дипольних моментів. Дійсно, екситон, зв'язаний на двох найближчих атомах Zn та O, відстань між якими становить $\frac{1}{4}$ діагоналі куба, матиме більшу енергію зв'язку, ніж вона повинна бути для екситона на диполі з більшим плечем.

Суттєвий внесок у розширення лінії випромінювання повинні також давати коливання атомів Zn та O. Полярний комплекс Zn-O, на відміну від нейтрального N, у складі спектру фононних коливань, окрім акустичних гілок повинен містити оптичні коливання значно вищих енергій, що зумовить ще один додатковий внесок за рахунок невизначеності оптичних частот, який спричинить відповідне розширення лінії випромінювання.

Варто також відзначити, що в електричному полі р-n-переходу, окрім впливу ефекту Штарка, змінюється довжина плеча дипольної молекули Zn-O та відбувається модуляція коливальних частот. Дія обох факторів залежить від місця розташування диполя і є неоднаковою для різних відстаней від межі р-n переходу. Ця обставина також створює невизначеність енергії екситона і відбивається на розширенні лінії випромінювання.

Як видно з рис. 3.9, форма основної смуги випромінювання $h\nu = 1,845$ eV узгоджується з розподілом Гауса, властивим системам, де розширення кривих зумовлене доплерівським зсувом частот рухомих випромінювачів.

$$\Delta\nu_D = \nu_0 \cdot \sqrt{2 \ln 2 \frac{KT}{M}} \quad (3.1)$$

$$\nu_0 = \frac{2\nu_{атома}}{C}, \quad (3.2)$$

де M – маса частинки, ν_0 – розмірний коефіцієнт

Коливання зв'язаного екситона відбувається разом з рухом квазімолекули Zn-O. Проте велике значення маси зумовлює малу величину відносного зсуву частот $\frac{\Delta\nu}{\nu_0} \approx 10^{-6}$ і ефект виявляється доволі слабким порівняно з

експериментально визначеним нами ($\frac{\Delta\nu}{\nu_0} \approx 0,66$ з рис.3.2.2). Отже доплерівське розширення лінії, порівняно з перерахованими факторами впливу, істотно не впливає на ширину ліній.

У міру зниження температури діода в короткохвильовій частині спектру виникає додаткова смуга випромінювання $h\nu_2 = 2,206$ еВ ($I = 20$ мА). На рис. 3.10 показано її форму при різних значеннях струму через $p-n$ -перехід та зміну положення максимуму.

Видно, що зростання рівня інжекції супроводжується збільшенням інтенсивності свічення та зсувом $h\nu_{\max}$ у бік більших енергій до тих пір, поки він не перекриється тепловим ефектом, викликаним великими струмами (при $I > 90$ мА).

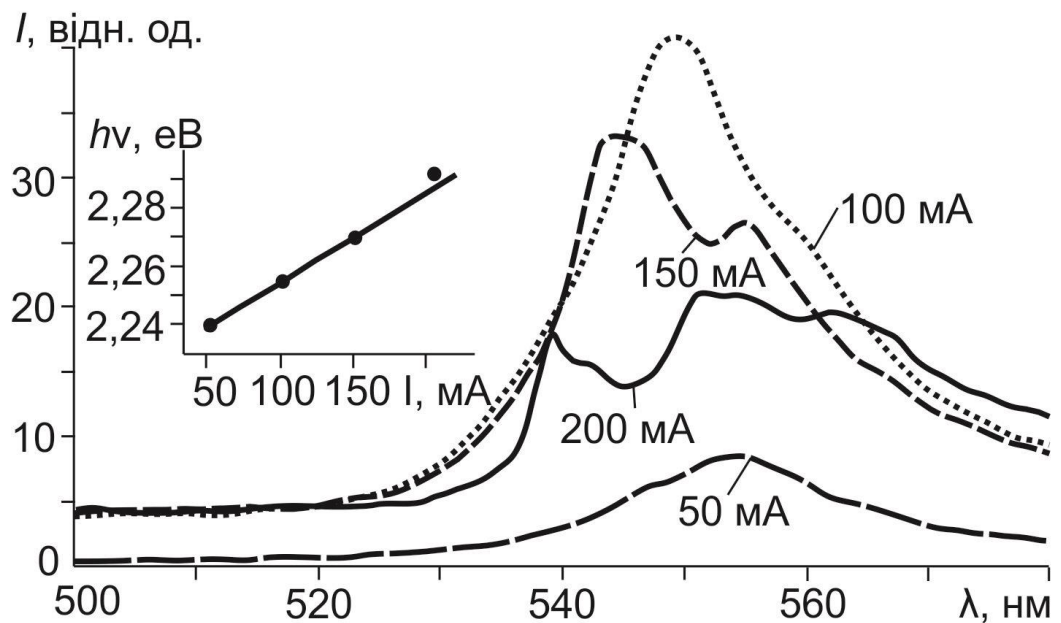


Рис. 3.9. Спектри випромінювання діода в межах короткохвильової смуги . На вставці – залежність положення її максимуму від величини струму

Для оцінки впливу нагрівання діода на положення ліній випромінювання скористаємось залежністю ширини забороненої зони від температури [134-135]:

$$E_g = (2.925 \pm 0,003 - 1.17 \cdot 10^{-6} T^2) \quad (3.3)$$

$$\left(\frac{dE_g}{dT}\right)_{77K}^{GaP} = 1,8 \cdot 10^{-4} \frac{eB}{град} \quad (3.4)$$

Згідно з нашими даними для основної смуги $h\nu = 1,845$ еВ:

$$\frac{dE_{\max}}{dT} = 2,2 \cdot 10^{-4} \frac{eB}{град} \quad (3.5)$$

Зробити точні оцінки температурного зсуву смуги $h\nu = 2.206$ еВ виявилось неможливим через її малу інтенсивність та велику ширину максимуму. Проте зміщення у протилежний бік відносно зсуву основної лінії $h\nu = 1,845$ еВ при зростанні струму до $I = 90$ мА дозволяє висунути одну з можливих версій її походження. А саме, порівнюючи одержаний результат із даними робіт [135-137], де зміщення спектральних ліній кристалів GaAs та GaP у бік вищих енергій було зумовленим рекомбінацією на донорно-акцепторних парах, можна припустити, що смуга $h\nu = 2,206$ еВ, присутня у досліджуваних зразках, пов'язана з донорно-акцепторним механізмом рекомбінації. Найімовірнішими кандидатами для утворення такої пари можуть бути акцептор Zn ($E_a = 61,7$ еВ) та неконтрольований донор Sn ($E_d = 69$ меВ), який може проникати з приконтатної області приладу.

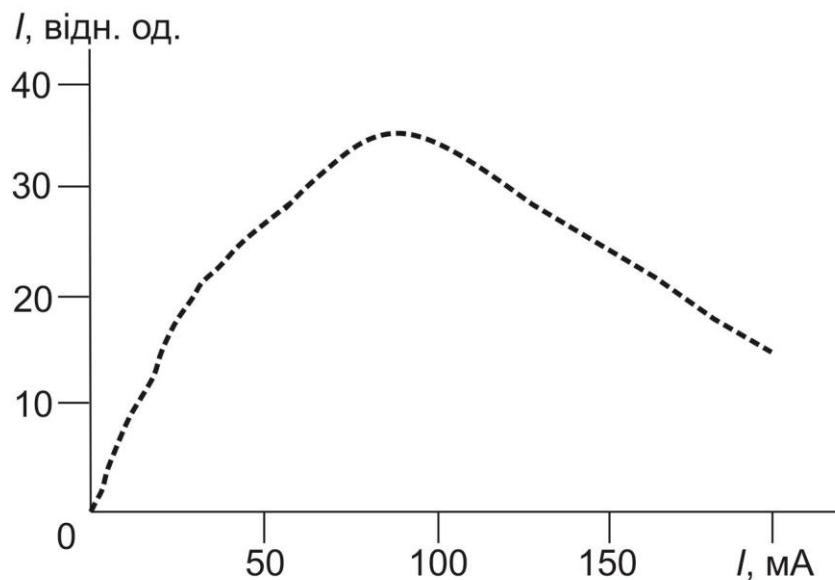


Рис. 3.10. Залежність інтенсивності випромінювання червоного діода GaP від струму збудження

Із погляду практичного використання діодів GaP важливе значення може мати залежність світлової ефективності від струму. Подібна залежність, знята при 300К, має вигляд кривої з максимумом при $I = 80 \div 90$ мА (рис. 3.10).

Падіння інтенсивності свічення в області великих струмів зумовлене зростанням температури діода внаслідок виділення Ленц-Джоулевого тепла. Зміна положення рівня Фермі зумовлює зміну зарядового стану пари Zn-O, а відтак і зменшення ймовірності зв'язування екситона на цьому комплексі.

3.3. Особливості електрофізичних характеристик світлодіодів GaP

Механізм виникнення ВДО у кристалах GaP

Світлодіодні джерела світла завдяки своїм незаперечним перевагам над випромінювачами інших видів, а саме мініатюрності, швидкодії, високій спектральній чистоті та економічності, є незамінними елементами оптоелектронних ліній зв'язку, засобів відображення інформації, пристроїв керування та ін. Водночас їхні малі розміри накладають обмеження на величину розсіюваної потужності, а відтак і на здатність пропускати потужні імпульси прямого струму. Використання діода в умовах значних густин струмів зумовлює прискорену деградацію свічення, особливо актуальну для широкозонного фосфіду галію. Виявляється, що достатньо лише двох актів безвипромінювальної рекомбінації на одному центрі, щоб за час релаксації збудженого атома ($\sim 10^{-3}$ с) виник дефект Френкеля [138].

Проблема поліпшення якості приладу разом із підвищенням його експлуатаційного ресурсу пов'язана з наявністю інформації про особливості електрооптичних характеристик діода та даними про механізм їхнього виникнення. Тому у наведеному нижче розділі роботи ми основну увагу зосередили на з'ясуванні причин появи нестабільностей, що різко змінюють спектральний склад свічення.

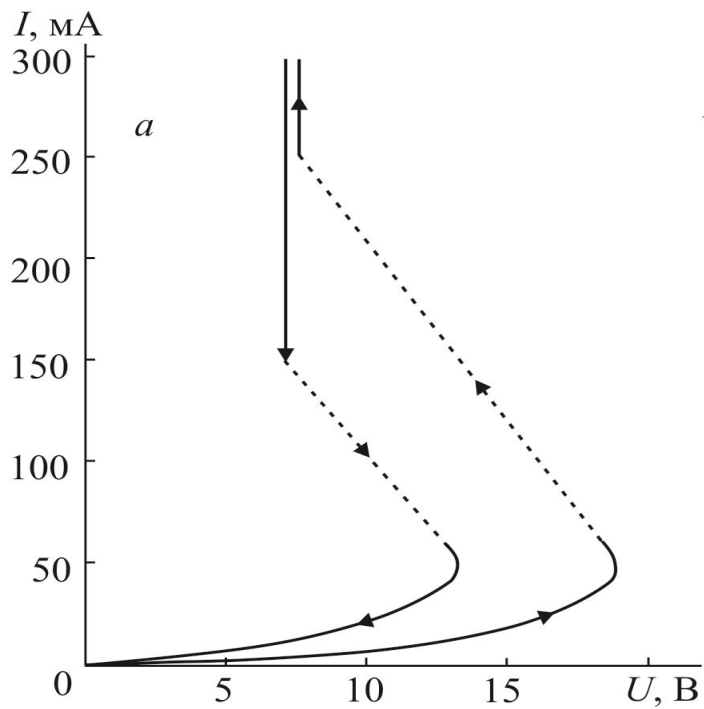


Рис. 3.11. Вольт-амперна характеристика зеленого світлодіода в режимі генератора напруги GaP при $T = 77$ К, штрихові лінії — області перемикання діода з високоомного стану в низькоомний і навпаки; стрілки показують напрям перемикання.

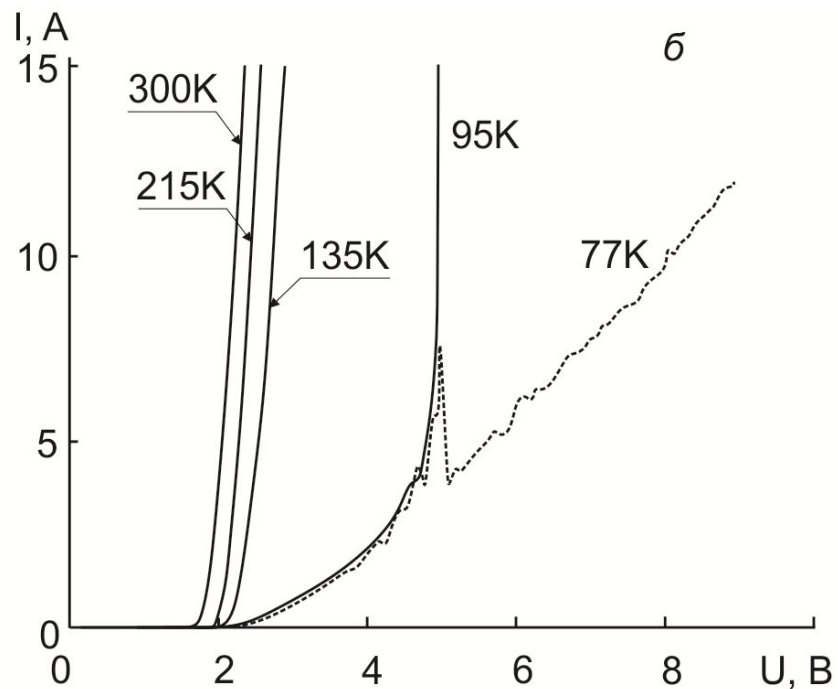


Рис. 3.12 Вольт-амперна характеристики червоного світлодіода GaP (Zn,O), зняті при різних температурах у режимі генератора напруги

Як вже згадувалося [розділ 3.1], при низьких температурах, у світлодіодів на основі фосфіду галія виникає ділянка ВДО на ВАХ. На рис. наведено типові ВАХ GaP-світлодіодів, зняті при різних струмах у режимах генератора напруги (рис. 3.11, 3.12) та генератора струму (рис. 3.13, 3.14).

Природа подібних відхилень ВАХ від монотонної поведінки розглядалася у роботах [53,54,155] Видно, що охолодження зразка до $T \leq 90$ К призводить до виникнення *S*- та *N*-подібних ділянок від'ємного диференційного опору (ВДО), механізм формування якого обговорювався в роботах [53-56], проте природу центрів, завдяки яким вона виникає, досі остаточно не з'ясовано

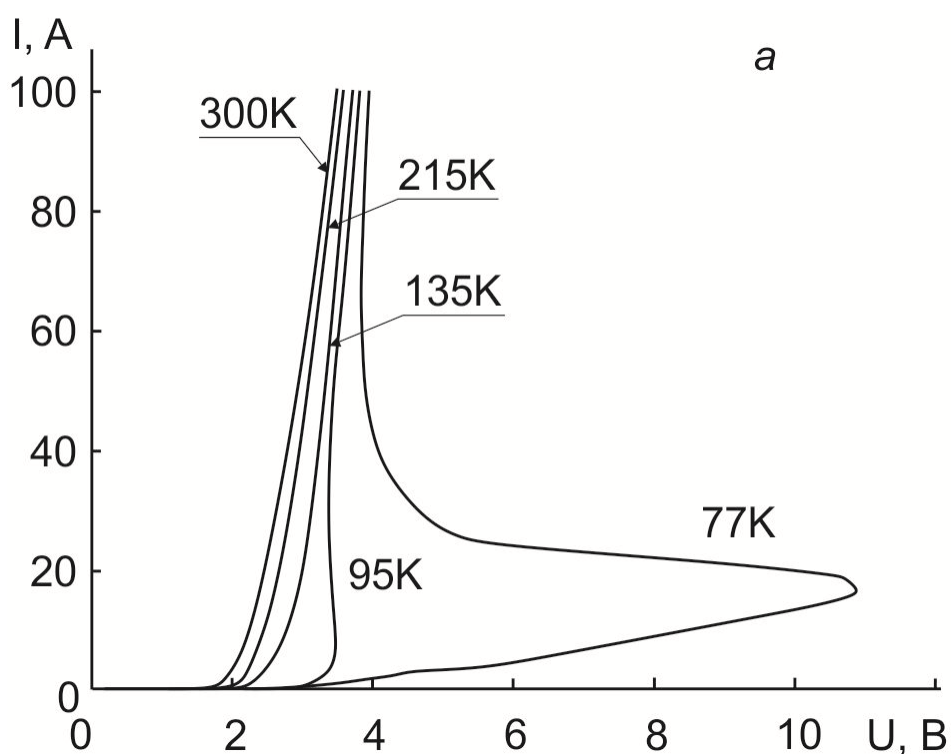


Рис. 3.13. Вольт-амперні характеристики червоного світлодіода GaP (Zn,O), зняті при різних температурах у режимі генератора струму

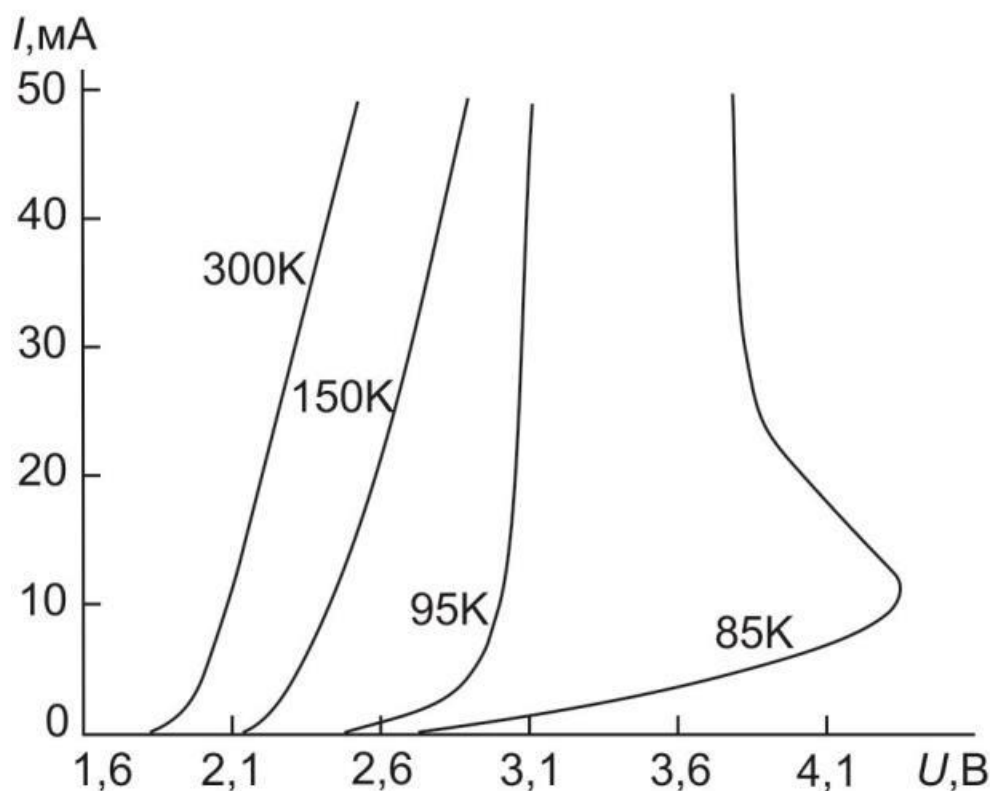


Рис. 3.14 ВАХ зеленого світлодіода GaP (N), виміряні при різних температурах в режимі генератора струму

У ранній роботі Бхаргави [53] висловлювалась думка, що глибоким рівнем, який діє як рекомбінаційний центр і забезпечує появу *S*-подібності на ВАХ GaP-діодів, є кисень – основна домішка легування в *p*-GaP та неконтрольований донор у *n*-GaP. Пізніше Маєда [54] пов’язав ВДО *S*-типу в обох видах світлодіодів із подвійною інжекцією носіїв в *i*-область *p-n*-структури та її нагріванням (майже до 50 °С).

Обидві точки зору на механізм виникнення ВДО [53,54] породжують певні сумніви. У разі справедливості першої [53] велика концентрація неконтрольованого домішкового кисню в біляконтактній *p*-області зеленого діода, де омичний контакт створюється на основі сплаву Zn + In, спричиняла б виникнення бодай незначного червоного свічення, що не зафіксовано в жодній з експериментальних робіт, виконаних на зелених діодах GaP.

Якщо посылатись на механізм, запропонований у [54], стає незрозумілим, чому ділянка ВДО не виникає на ВАХ діода, нагрітого до кімнатної температури.

З метою одержання додаткової інформації стосовно причини виникнення ділянки ВДО на ВАХ зелених діодів GaP в області «зриву» нами проведено [16а, 22а, 27а] вимірювання спектрів електролюмінесценції методом неперервної зміни напруги (рис. 3.11). Області переходу діода з високоомного в низькоомний стан відповідає ділянці ВДО на характеристиці на рис. 3.14.

Прилади з від'ємним диференційним опором (ВДО) на ВАХ використовуються як активні елементи у радіофізичних та радіотехнічних системах у вигляді генераторів коливань, підсилювачів, швидкодіючих перемикачів та ін. Діод із ВДО, ввімкнений у коло послідовно, компенсує частину втрат, якщо його абсолютна величина менша активного опору кола. У протилежному випадку можливе виникнення нестійкої рівноваги, яке завершується швидким перемиканням струму чи напруги у інший стан. S-подібна область на ВДО проявляється як результат шнурування струму у зразку, N-подібна є наслідком утворення доменів сильного та слабого поля [139]. Доменна нестійкість успішно реалізовується в GaAs та InP при виготовленні високоефективних діодів Ганна [140].

Робота приладів із ВДО ґрунтується на використанні позитивного зворотного зв'язку; у напівпровідниках він – внутрішній. Для таких елементів існує теорема про залежність виду ВАХ від типу оберненого зв'язку: прилади з від'ємним опором, що володіють внутрішнім позитивним зворотним зв'язком за напругою мають на статичній ВАХ ділянку від'ємної диференційної провідності (ВДП) та ємнісний характер реактивності; прилади з позитивним внутрішнім зв'язком за струмом мають на статичній ВАХ ділянку ВДО та індуктивний характер реактивності. Отже, за виглядом ВАХ можна визначити тип позитивного зворотнього зв'язку, який формує на ній ділянку перемикання, а також встановити вид зв'язку – зв'язок, керований струмом чи напругою [139,141].

Стабільність і надійність роботи оптоелектронного пристрою може бути забезпечена лише при відсутності на його характеристиці певних особливостей - стрибків напруги чи струму, коливань на окремих ділянках вольт-амперних

характеристик (ВАХ) тощо. З'ясування природи подібних відхилень допомагає розробці методів їхнього усунення або обмеження впливу на роботу схеми.

Основний акцент у даному розділі зроблено на розгляді особливостей S -типу, які виникають на ВАХ досліджуваних об'єктів при низьких температурах. Обидві версії виникнення ВДО [53,54] не вносять остаточної визначеності у механізм утворення S -ділянки на ВАХ. Стосовно першої, то відкритим залишається питання про участь саме яких глибоких центрів захоплення може йти мова. S -область ВДО однаково властива як зеленим, так і червоним діодам, однак пов'язувати її існування з рівнями основних домішок легування Te чи Zn не доводиться через їхню незначну глибину залягання ($E_{Te} = 0,089$ eВ, $E_{Zn} = 0,064$ eВ). Вплив неконтрольованих домішок також сумнівний – у всіх досліджуваних зразках різних серій і різних виробників S -ділянка незмінно присутня.

В основі другої – теплової моделі виникнення S -подібності, лежить існування шару власної провідності в межах збідненої області. Її також не можна вважати цілком переконливою, оскільки перекомпенсована i -частина переходу не містить заповнених мілких рівнів, теплова йонізація яких могла б на порядки збільшити провідність діода. Окрім цього експеримент свідчить, що S -подібний вигляд ВАХ спостерігається лише при низьких температурах ($T \leq 90K$).

Внаслідок того, що розглянута особливість на ВАХ GaP-світлодіодів є спільною для всіх без винятку видів і партій зразків, а також оскільки вона добре відтворюється і на її існування не впливає присутність домішок різного виду, можна висловити гіпотезу про зв'язок фундаментальних властивостей кристала, а саме його зонної структури з виявленими аномаліями на ВАХ.

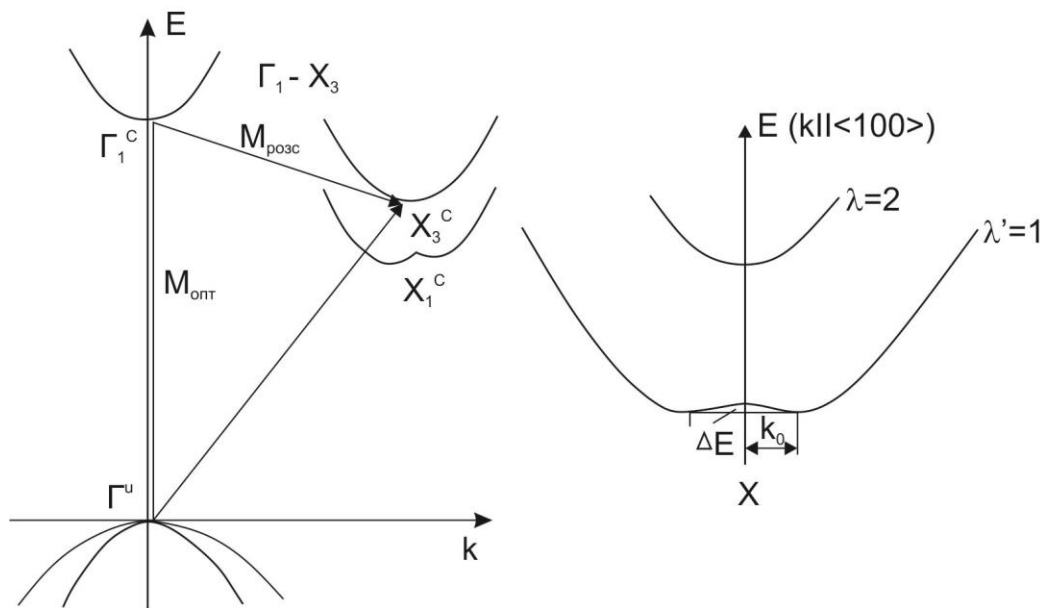


рис. 3.15 Зонна структура GaP: ліворуч - залежність $E^C(k)$, праворуч – двогорба крива залежності $E^C(k)$ при розщепленні

Як відомо, фосфід галію відноситься до непрямозонних напівпровідників, абсолютний мінімум C -зони якого розташований майже на краю зони Брілюена у напрямку $\langle 100 \rangle$ (рис. 3.15). Відсутність центра симетрії в сполуках $A^{III}B^V$ зумовлює розщеплення гілки $E^C(k)$ в області абсолютного мінімуму на X_1^C та X_3^C стани, взаємно віддалені між собою на 0,35 еВ. Стан X_1^C є нижчим і розташований на відстані $\sim 0,08 \cdot \frac{2\pi}{a}$ від точки $\frac{2\pi}{a}$. В результаті взаємодії обох станів зона провідності в околі абсолютного мінімуму стає суттєво непараболічною і залежність $E^C(k)$ приймає вигляд двогорбої кривої (camel's back) [142-144] (рис. 3.15). Точна форма зони E_3^C поблизу мінімуму – невідома, тому відновлення напруги після перемикання в низькоомний стан може бути пов'язане зі зміною кривизни $E(k)$ в міру її заповнення та зростанням m_e^* .

Величини ефективних мас електронів m_e^* у GaP, одержані різними авторами, погано корелюють. Наприклад, якщо експериментальне значення, одержане методом циклотронного резонансу, становить $5m_e$ [143], то теоретичні величини $m_e^*=0,102m_e$ [144], $m_e^*=0,13m_e$ [145] $m_e^*=0,82m_e$ [135].

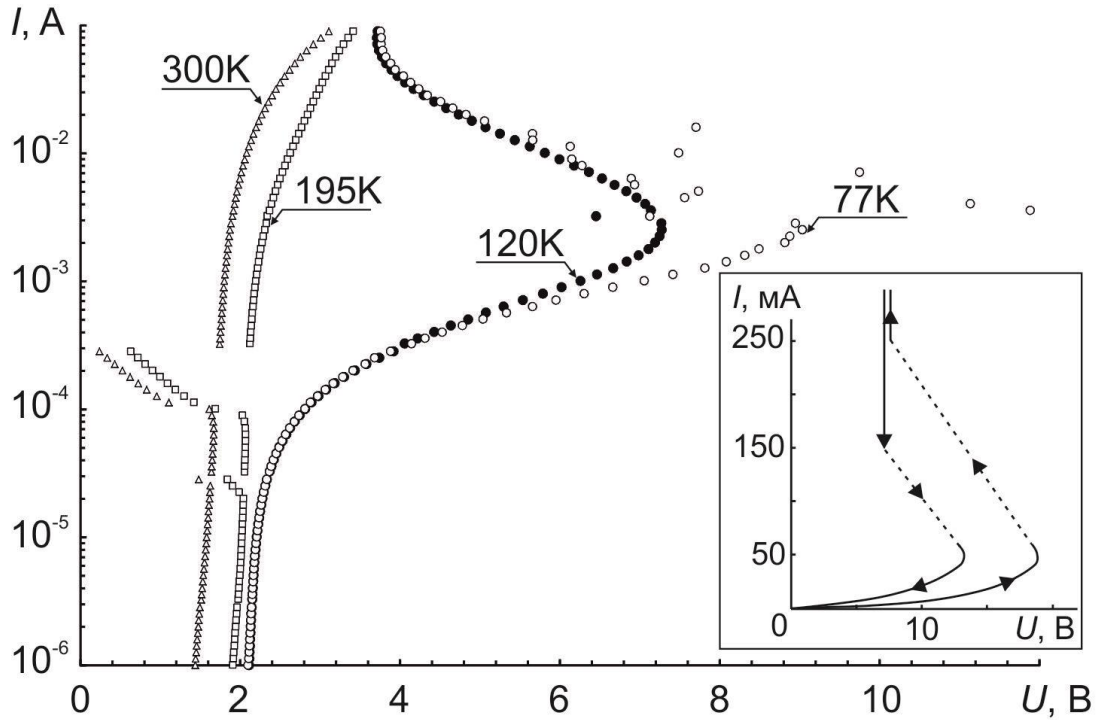


Рис. 3.16 ВАХ світлодіода GaP, зняті при різних температурах в імпульсному режимі. На вставці показано ВАХ при $T = 77\text{ K}$, знята в режимі генератора напруги в умовах відсутності обмежень на величину струму

Як відомо, величина ефективної маси становить:

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}} \quad (3.6)$$

Співвідношення $\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}$ визначає кривизну зони. Отже внаслідок можливої меншої кривизни зони E_3^C порівняно з дном E_1^C носії, перекинуті полем із X_1^C -мінімуму в X_3^C мають більшу величину m_e^* ; провідність зменшується внаслідок меншої рухливості і формується N -подібний стрибок при вимірюванні у режимі генератора напруги (рис. 3.12). Подальше підвищення напруги призводить до перенесення носіїв у Γ_1^C -мінімум, де їхня маса – менша. Носії з меншою масою матимуть більшу рухливість, а отже додатковим підтвердженням зменшення

ефективної маси носіїв може бути різке зростання їхньої рухливості у цьому мінімумі. Рухливість носіїв у Γ_1^c -мінімумі становить близько $\mu = 8000 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ при $\mu = 80\dots 120 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ у X_1^c -мінімумі [146]. Отже зростання рухливості μ призводить до збільшення провідності σ .

Відомо також, що в арсеніді галію структура C -зони подібна до її будови в GaP. Величина критичного поля для GaAs, при якому розпочинається міждолинне перенесення носіїв, порядку $E_{кр} = 3 \cdot 10^3 \text{ В/см}$ при відстані між долинами $\Delta_{Гх} = 0,36 \text{ еВ}$. Поле потрібної величини для GaP при товщині p - n -переходу $\sim 3 \text{ мкм}$ – порядку 10^4 В/см , тому ефект міждолинного розсіяння електронів видається також цілком можливим. Ймовірність лавинного пробою у GaP навіть менша ніж у GaAs внаслідок більшої ширини зони у першому напівпровіднику.

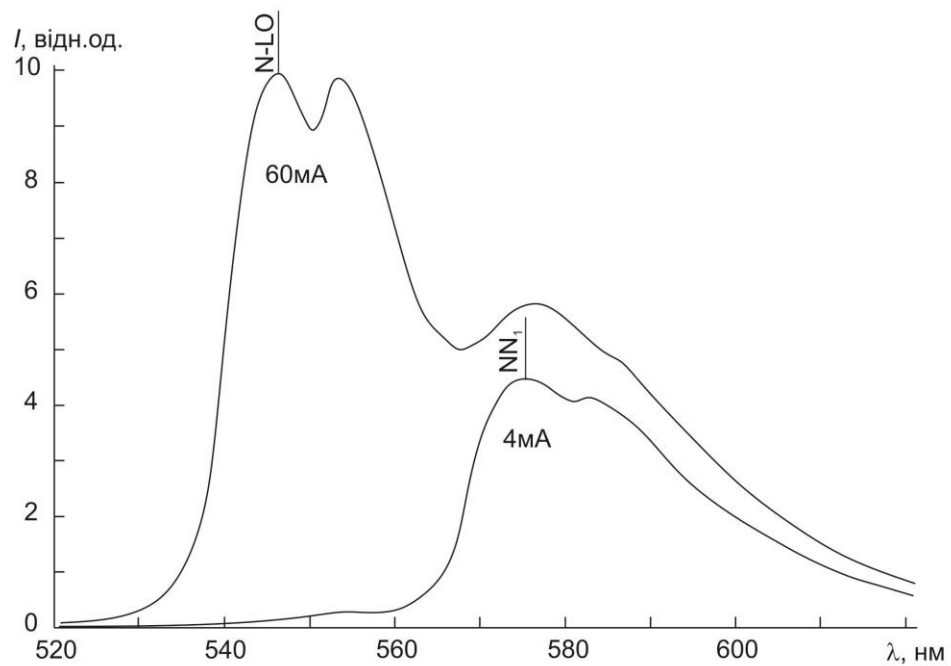


Рис. 3.17 Спектри електролюмінесценції зеленого світлодіода для $I = 4 \text{ мА}$ та $I = 60 \text{ мА}$, $T = 77 \text{ К}$

Коли ж після перемикавання прикладену до зразка напругу зменшувати – зворотня крива проходить іншим шляхом, утворюючи «петлю гістерезису» (рис. 3.16). Очевидно, що подібна «пам'ять» діода зумовлена певною кількістю носіїв, які ще залишилися у Γ_1^c -мінімумі. В об'ємі зразка ділянки перемикавання відповідає виникнення струмового шнура. Тому коли при вимірюванні ВАХ не

застосовувати обмежень на зростання струму – спостерігатимемо майже вертикальне його зростання при досягненні напруги перемикавання.

Перехід діода у низькоомний стан супроводжується зміною спектрального розподілу інтенсивності свічення (рис. 3.17). Якщо до входу діода у режим ВДО в спектрі переважає інтенсивність випромінювання екситонів, зв'язаних на парах NN_1 , то перехід до області S -подібності супроводжується зростанням випромінювання екситонів, зв'язаних на окремих атомах N .

Встановлено [147-148], що пастка з глибиною залягання 0,008 eВ «прив'язана» до дна зони провідності в точці X . В умовах зростання електричного поля у межах S -ділянки, екситон на пастці N йонізується раніше від екситона на глибшій пастці NN_1 . Процес зворотнього переходу електрона з Γ_{C_1} -долини на рівень N стає вірогіднішим ніж перехід на рівень NN_1 . Як видно з рис. 3.17, експеримент підтверджує зроблений висновок – збільшення рівня інжекції в режимі ВДО супроводжується зростанням інтенсивності лінії N за рахунок зменшення випромінювання NN_1 -лінії.

Висновки до розділу 3

Ідентифіковано лінії спектру випромінювання зелених промислових світлодіодів. Встановлено, що основна смуга свічення зумовлена рекомбінацією екситона, зв'язаного на домішкових атомах азоту, які займають сусідні місця в підгратці фосфору (NN_1 -лінія). Лінія меншої інтенсивності, розташована в білякрайовій області спектра, виникає в результаті анігіляції екситона, локалізованого на ізольованому атомі N . У спектрі присутні також фононні репліки обох ліній. При збільшенні величини струму через p - n -перехід інтенсивність лінії, зумовленої анігіляцією екситона на окремому атомі азоту, безперервно зростає, а основної (NN_1) - зменшується. Найімовірніша причина перерозподілу інтенсивностей – зміна перерізу захоплення NN_3 на кожен із центрів при зростанні рівня інжекції.

Спектр червоних діодів крім відомої червоної смуги $h\nu_{\max}=1,845$ еВ, пов'язаної з анігіляцією екситона, зв'язаного на комплексі Zn-O, містить білякрайову смугу випромінювання з максимумом $h\nu_{\max}=2,206$ еВ при $I = 20$ мА. У її формуванні можуть приймати участь донорно-акцепторні переходи між неконтрольованою домішкою – оловом та основною легуючою – цинком. Головною особливістю цієї лінії є зростання інтенсивності – при малих струмах (до ~ 50 мА) та, зумовлене тепловим ефектом падіння – при великих ($I > 90$ мА).

Основна смуга випромінювання червоних фосфідо-галієвих світлодіодів характеризується аномально великою шириною, що може бути зумовлено внутрішньою структурою пастки Zn-O, на якій зв'язується екситон. В основі механізму випромінювання додаткової смуги можуть бути донорно-акцепторні переходи між основною домішкою легування Zn та неконтрольованим донором Sn.

Форма ВАХ світлодіодів фосфіду галію при низьких температурах свідчить, що розвиток ВДО зумовлений дією внутрішнього позитивного зв'язку, керованого струмом. Різке зменшення провідності діода на N -ділянці ВДО може бути зумовлене міждолинним перенесенням електронів із долини χ_1^c у розташовану вище долину χ_3^c , в якій ефективна маса носіїв більша. Підвищення прикладеної до зразка напруги призводить до перенесення носіїв струму з бічної долини χ_3^c в центральну Γ_1^c , де ефективна маса m_e^* стає суттєво меншою, внаслідок чого розвивається S -ділянка ВДО.

РОЗДІЛ 4

ВПЛИВ ОПРОМІНЕННЯ ЕЛЕКТРОНАМИ І НЕЙТРОНАМИ НА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СВІТЛОДІОДІВ GaP

Вступ

Сучасні світлодіодні джерела світла придатні до використання в широкому спектральному діапазоні – від інфрачервоної до ультрафіолетової ділянок [12а]. Область застосування цих виробів постійно розширюється. Наразі можна говорити про їхнє ефективне використання як у галузі точного приладобудування, так і у виробництві побутової техніки. Водночас, перебуваючи під впливом зовнішніх екстремальних факторів – пучків проникної радіації, температури та ін., діод, змінюючи свої характеристики, виходить з робочого режиму; часто цей процес стає неконтрольованим та незворотнім, що призводить до збоїв у роботі систем керування. Особливо шкідливими є подібні відхилення у роботі оптоелектронних схем, які входять до складу контрольних-регулювальних пристроїв АЕС, чи комунікаційних ліній Земля-Космос. Тому особливо актуальними є дослідження впливу пучків радіації на фізичні параметри даних зразків.

Одна з проблем на шляху подальшого підвищення квантового виходу діодів GaP – зниження концентрації безвипромінювальних рівнів у кристалі. Її розв'язання неможливе без накопичення інформації про властивості структури.

Головна особливість кристала GaP – наявність усіх трьох основних видів рекомбінаційних процесів, в основі яких лежить анігіляція вільних екситонів, екситонів, зв'язаних на ізоелектронних домішках та випромінювання, зумовленого переходами між донорно-акцепторними парами [2, 122]. Наразі всі вони достатньо вивчені. Відтак, кристал і прилади, виготовлені з нього, можна вважати модельними об'єктами для дослідження впливу опромінення швидкими частинками на оптоелектронні та вольт-амперні характеристики. Пучки прискорених часток – зручний інструмент для контрольованого введення, зміни виду та концентрації безвипромінювальних рівнів у кристалі.

За допомогою проникного випромінювання можна коригувати й уніфікувати характеристики приладів; про окремі напрямки такого застосування йтиметься нижче.

У наведеному розділі проаналізовано результати досліджень серійних зелених та червоних діодів, опромінених електронами з $E = 2$ MeV та нейтронами. Показано, що введення радіаційних дефектів у базу діода супроводжується незворотніми при кімнатній температурі змінами – компенсацією електропровідності глибокими рівнями точкових дефектів, внаслідок чого відбувається зростання диференційного опору та збільшення пробійної напруги зворотно-зміщеного діода. Особливо вразливим до присутності глибоких рівнів дефектів у діоді є час життя неосновних носіїв заряду. Порушення структури подібного типу здатні підвищувати інтенсивність рекомбінаційних процесів, що спричиняє зростання струму в області малих зміщень на ВАХ.

Проведені дослідження дозволили також встановити особливу роль дефектів у формуванні механізму лавинного пробію діодів. Будучи додатковими центрами розсіяння носіїв струму, РД здатні змещувати довжину їхнього вільного пробігу. Дефекти радіаційного походження зумовлюють падіння безвипромінювального часу життя ННЗ, руйнують вільні та зв'язані на ізоелектронних центрах заміщення екситони і служать, таким чином, центрами гасіння люмінесценції.

У даному розділі наведено результати досліджень деградаційних процесів, спричинених як введенням РД, так і відпалом дефектів різних видів. Особлива роль у радіаційній модифікації параметрів кристалів належить системі глибоких рівнів специфічних дефектів – областей розупорядкування, введених нейтронами та важкими зарядженими частинками.

4.1 Електрофізичні та оптичні характеристики фосфідо-галієвих світлодіодів, опромінених електронами з енергією $E = 2\text{MeV}$

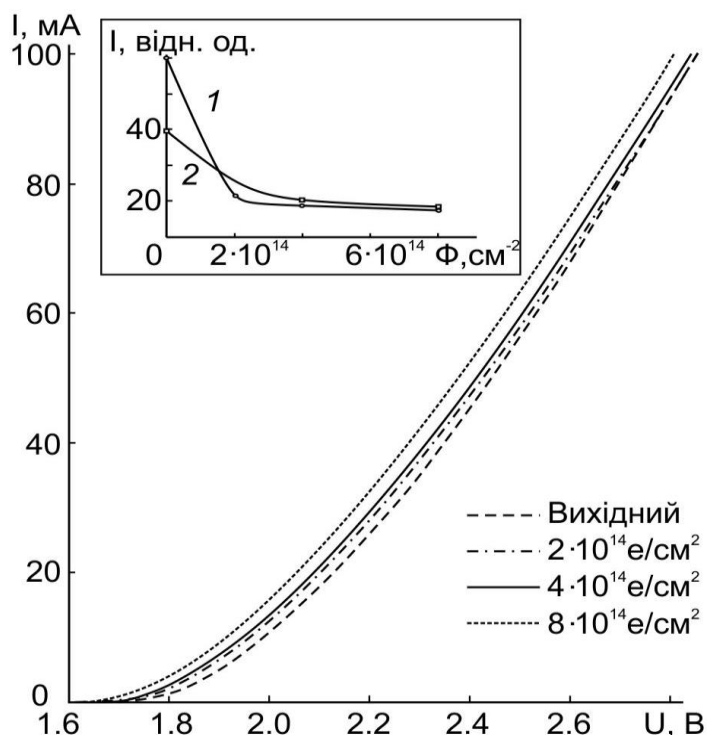


Рис. 4.1 ВАХ світлодіода GaP:N при $T = 300\text{ K}$ після опромінення електронами. На вставці наведено дозові залежності інтенсивності випромінювання двох діодів з різними вихідними значеннями яскравості

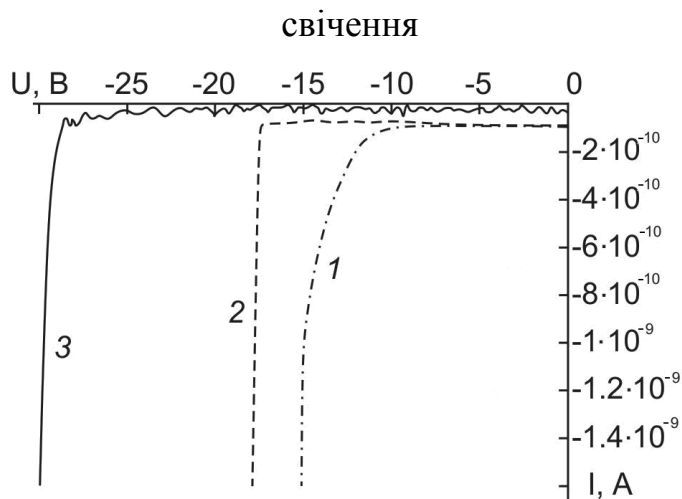


Рис. 4.2. Зворотні гілки ВАХ світлодіода GaP:N, опроміненого різними дозами:

1 - $8 \cdot 10^{14} \text{ e/cm}^2$; 2 - $1,2 \cdot 10^{15} \text{ e/cm}^2$; 3 - $8 \cdot 10^{16} \text{ e/cm}^2$

Деградація характеристик світлодіодів GaP під дією проникної радіації досліджувалась у роботах [102, 149-151], проте до сьогодні існує ряд

нез'ясованих питань, які стосуються природи безвипромінювальних рівнів, створених швидкими частинками, величин коефіцієнтів пошкодження свічення, положення основних стадій відновлення, зміни прозорості лінзового покриття та ін.

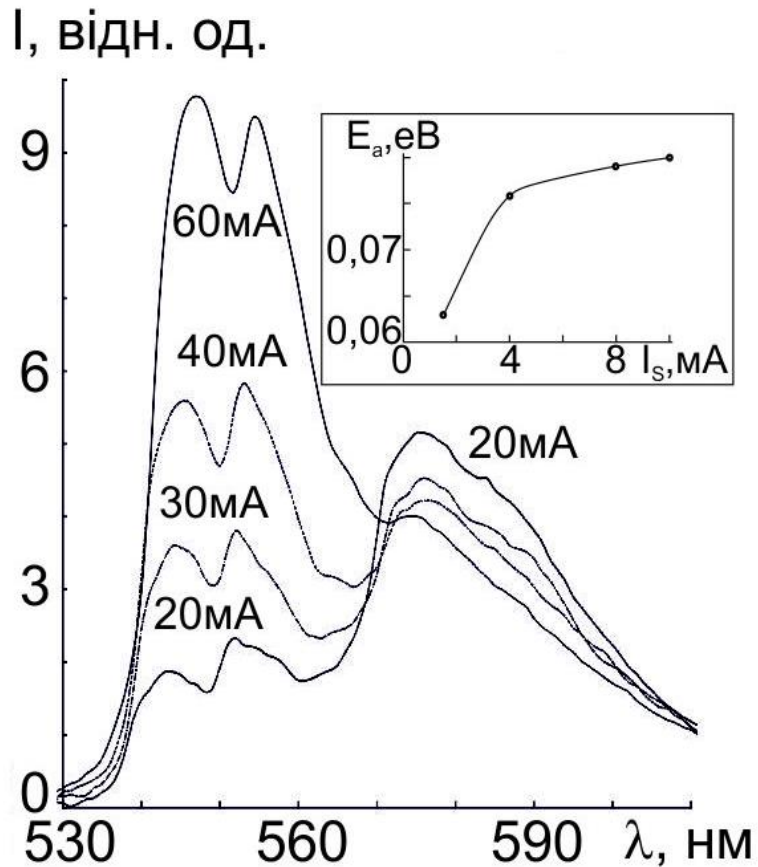


рис. 4.3 Спектр електролюмінесценції GaP-світлодіода, легованого азотом, при $T = 77$ К і різних інтенсивностях збудження. На вставці показано залежність енергії термічної активації основної смуги NN_1 від величини струму через діод

У виконаній роботі [12a] виявлено, що при малих дозах опромінення електронами ($\Phi = 10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-2}$) в області невеликих додатних зміщень діодів (\sim до 3 В) прямий струм через p - n -перехід зростає (рис. 4.1). Величини зворотних струмів насичення I_s як червоних, так і зелених діодів близькі до 10^{-10} А; електронне опромінення частково стабілізує цю гілку ВАХ, зсовуючи пробійну частину в область більших від'ємних напруг (рис. 4.2).

Очевидно, що подібне «поліпшення» ВАХ під дією радіації зумовлене зменшенням часу життя носіїв струму в опромінених зразках, яке призводить

до зменшення довжини вільного пробігу [152]. Нестабільності, характерні для більших доз (див. рис. 4.2, крива 3), породжуються мікроплазмовими пробоями.

Спектри електролюмінісценції червоних та зелених зразків при $T = 77$ К показано на рис. 4.3. Широка безструктурна смуга $\lambda_{\max} = 670$ нм червоних діодів зумовлена рекомбінацією екситона, зв'язаного на парі атомів цинку та кисню, розташованих у сусідніх вузлах ґратки. У спектрі зеленого діода найінтенсивніша лінія екситона, зв'язаного на парі сусідніх атомів азоту, які заміщують фосфор ($\lambda_{\max} = 547$ нм, 77 К). Її енергія активації, одержана з температурних залежностей інтенсивності випромінювання, залежить від рівня збудження (рис. 4.3), що, ймовірно, є наслідком присутності в широкій смузі $\lambda_{\max} = 547$ нм випромінювання пар NN із більшими відстанями і перенесенням рекомбінаційних потоків до ближчих пар, глибина залягання рівнів яких більша.

Дозова залежність інтенсивності свічення діода має вигляд кривої з ділянками швидкої та повільної деградації [13а] (рис. 4.4). Очевидно, що перша швидка пов'язана з руйнуванням екситонів полями радіаційних дефектів; друга може бути результатом впливу процесу накопичення безвипромінювальних рівнів у кристалі.

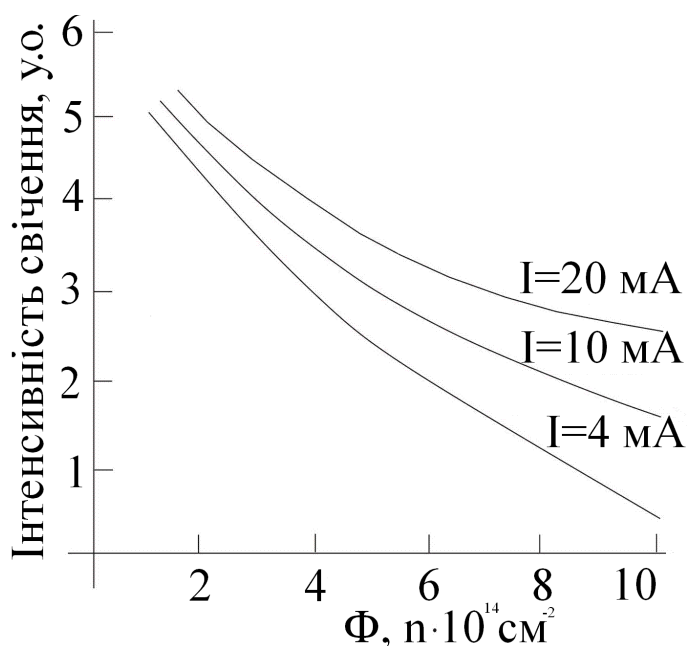


рис. 4.4 Дозові залежності інтенсивності свічення світлодіодів GaP для різних величин струмів при опроміненні електронами ($E = 2$ МеВ, $T = 300$ К)

Відновлення інтенсивності свічення опромінених діодів протікає протягом двох стадій із центрами $T = 140 \text{ }^\circ\text{C}$ та $T = 230 - 290 \text{ }^\circ\text{C}$. Основною для червоних діодів є друга стадія, на якій відпалюються вакансії фосфору в p -області переходу [153, 154]. Високотемпературна деградація інтенсивності випромінювання зумовлена порушенням однорідності p -GaP [153].

Як вже раніше згадувалось, головною особливістю ВАХ діодів GaP є існування ділянки від'ємного диференційного опору (ВДО) при низьких температурах (рис. 4.1.5). Її виявлення можливе, коли джерело живлення працює у режимі генератора струму.

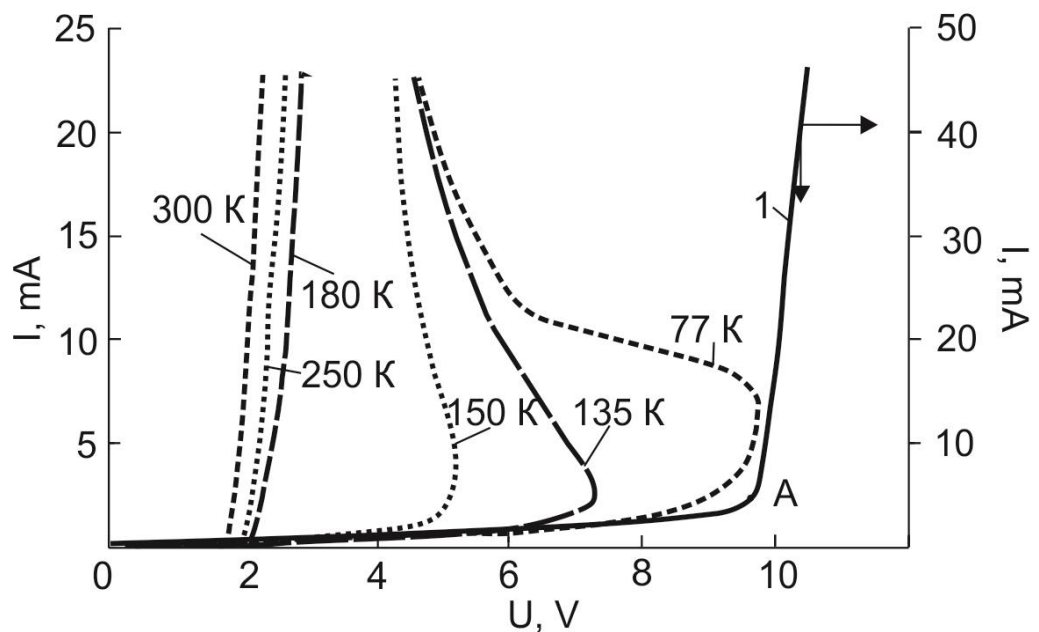


рис. 4.5 Вольт-амперні характеристики вихідних світлодіодів GaP, одержані у режимі генератора струму та генератора напруги (1)

При виконанні співвідношень $|R_3^-| < R_H, R_H > \frac{L}{|R_3^-|C}$, де R_3^- – опір зразка, R_H –

опір навантаження, L, C – параметри вимірювальної схеми, S -подібна ділянка ВДО розпадається на ряд осциляцій з частотою коливань порядку декількох кілогерц [151].

У режимі генератора напруги замість S -подібної ділянки ВДО реєструється область різкого вертикального зростання струму (рис. 4.5, т. А). Для типового діода, згідно із співвідношенням Шоклі [155] $I(U_{p-n})$ має вигляд:

$$I = I_s \left(e^{\frac{qU_{p-n}}{mkT}} - 1 \right) \quad (1)$$

де I_s – зворотній струм насичення, m – постійна ($m = 1 \dots 2$)

При невеликому рівні інжекції неосновних носіїв через p - n -перехід, коли ще відсутня модуляція опору бази, $R_\delta = \text{const}$, спад напруги на збідненій області

$$U_{p-n} = \frac{mkT}{q} \ln \frac{I + I_s}{I_s} \quad (2)$$

Опір p - n -переходу

$$R_{p-n} = \frac{dU_{p-n}}{dI} = \frac{mkT}{q} \frac{1}{I + I_s} \quad (3)$$

Видно, що R_{p-n} зменшується зі зростанням струму.

Падіння напруги на діоді складається зі спаду напруги на базі та p - n -переході.

$$U = U_\delta + U_{p-n} = IR_\delta + \frac{mkT}{q} \ln \frac{1}{I + I_s} \quad (4)$$

Водночас експеримент свідчить, що у точці переходу у режим ВДО (рис.4.1.6, т.А) $\frac{dU}{dI} = 0$. Отже при досягненні напруги на діоді $U = U_A$ струм зростає до нескінченності і співвідношення Шоклі (1) стає незастосовним.

Зміна механізму перенесення заряду через зразок розпочинається при зміщеннях, коли експоненційна залежність $I(V)$, справедлива для малих струмів ($I \sim < 10^{-5} \text{ А}$), порушується. Подальше наростання рівня інжекції неосновних носіїв заряду через p - n -перехід зумовлює виникнення внутрішнього позитивного зворотного зв'язку в діоді та формування S-подібної, керованої струмом, ділянки ВДО на ВАХ.

Як згадувалось раніше [розділ 3], спектри електролюмінесценції червоного і зеленого діодів при кімнатній температурі мають вигляд асиметричних безструктурних смуг із максимумами $h\nu_1 = 1,797 \text{ еВ}$ та $h\nu_2 = 2,22 \text{ еВ}$ відповідно (рис. 3.1.1, рис. 3.2.1), при азотній температурі – $h\nu_1 = 2,275 \text{ еВ}$ для червоного та $h\nu_2 = 1,85 \text{ еВ}$ для зеленого зразка (рис. 3.1.2, рис. 3.2.2). Опромінення електронами призводить до монотонного падіння інтенсивності

свічення у результаті введення глибоких безвипромінювальних рівнів радіаційних дефектів.

Відомо [155], що величина дифузійного струму через p - n -перехід визначається, окрім всіх інших величин, також часом життя неосновних носіїв τ .

$$I \sim \tau^{-\frac{1}{2}} e^{\frac{qU}{mkT}} \quad (5)$$

З іншого боку, інтенсивність свічення

$$L \sim \tau e^{\frac{qU}{mkT}} \quad (6)$$

Отже

$$L_0 = A \tau_0^{\frac{3}{2}} I \quad (7)$$

A – коефіцієнт пропорційності, τ_0 – час життя неосновних носіїв вихідного діода.

Для опроміненого:

$$L = A \tau_\Phi^{\frac{3}{2}} I \quad (8)$$

Тоді

$$\frac{L}{L_0} = \left(\frac{\tau_\Phi}{\tau_0} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (9)$$

Величину τ_0 прийнято виразити через коефіцієнт пошкодження часу життя носіїв $\frac{1}{\tau_\Phi} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{\Phi}{k_\tau}$ [13]:

$$\tau_\Phi = \frac{\tau_0 k_\tau}{k_\tau + \tau_0 \Phi} \quad (10)$$

Підставивши τ_Φ у (9), одержимо

$$L = L_0 \left(\frac{k_\tau}{k_\tau + \tau_0 \Phi} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (11)$$

$$\left(\frac{L_0}{L} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 = \frac{\tau_0}{k_\tau} \Phi \quad (12)$$

що аналогічно співвідношенню, приведеному у [156] для квантової ефективності. Тоді

$$\frac{L_0}{L} = \left(\frac{\tau_0 \Phi}{k_\tau} + 1 \right)^{\frac{2}{3}} \quad (13)$$

$$L = \frac{L_0}{\left(\frac{\tau_0 \Phi}{k_\tau} + 1 \right)^{\frac{2}{3}}} \quad (14)$$

Експериментальні дані [17a], приведені на рис. 4.6 свідчать, що лінійна залежність для зелених GaP-діодів між дозою електронів Φ та $\left(\frac{L_0}{L} \right)^{\frac{2}{3}} - 1$ (рівн. 12) добре виконується до $\Phi \approx 6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

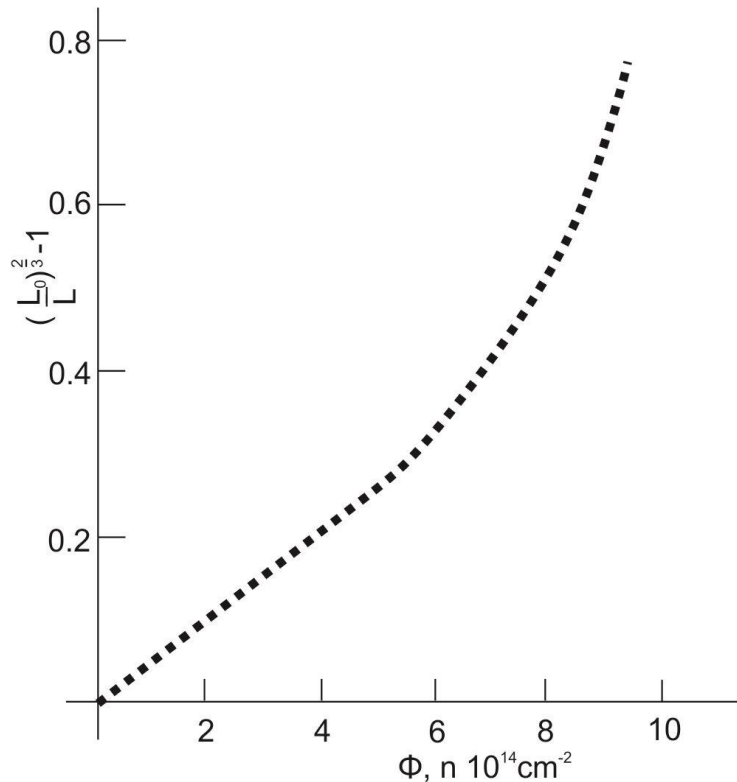


Рис. 4.6 Залежність величини $\left(\frac{L_0}{L} \right)^{\frac{2}{3}} - 1$ від дози опромінення для світлодіода GaP

Нахил кривої дає можливість визначити початковий коефіцієнт радіаційного пошкодження часу життя неосновних носіїв k_τ для даного виду опромінення. Якщо величину τ_0 прийняти рівною 10^{-8} с, то коефіцієнт

пошкодження часу життя при електронному опроміненні становить $k_{\tau} \cong 1.5 \cdot 10^7 \text{ с} \cdot \text{см}^{-2}$.

На рис. 4.7 показано криву ізохронного відпалу червоного діода GaP:Zn,O, опроміненого електронами з $E = 2 \text{ MeV}$, $\Phi = 4,12 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Видно, що відновлення свічення відбувається протягом двох стадій: $150 \div 200 \text{ }^\circ\text{C}$ та $275 \div 325 \text{ }^\circ\text{C}$. Перша з них є основною для n -GaP, де відпалюються V_p ; на другій відпалюються V_{Ga} у p -області зразка [157]. У червоних діодах вона є основною, позаяк червоне випромінювання виникає саме у p -області структури.

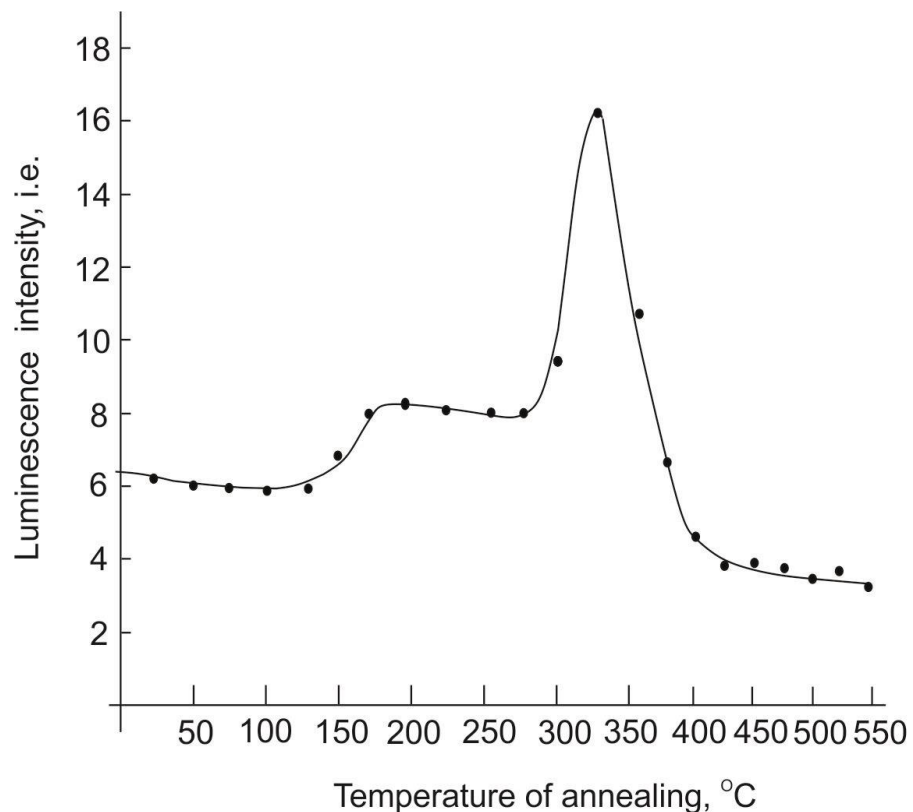


Рис. 4.7. Відновлення інтенсивності свічення червоного світлодіода GaP, опроміненого електронами ($E = 2 \text{ MeV}$, $\Phi = 8,2 \cdot 10^{16} \text{ e/cm}^2$) у процесі ізохронного відпалу

Падіння інтенсивності свічення після $T_{відн} > 350 \text{ }^\circ\text{C}$ зумовлене впливом двох факторів – зменшенням оптичного пропускання лінзи діода та погіршенням однорідності p -провідної частини бази, виявлене ще у роботі [157]. Слід відзначити також, що зміна прозорості матеріалу покриття супроводжується його "фарбуванням" – лінза поступово стає коричневою.

4.2. Деградація електрофізичних параметрів GaP-світлодіодів під дією електронного та нейтронного опромінення

У реальних кристалах головним деструктивним фактором, що істотно зменшує квантовий вихід свічення, є наявність різноманітних дефектів ґратки, особливо складних порушень структури, які здебільшого відіграють роль як безвипромінювальних центрів, так і великомасштабних неоднорідностей, які різко зменшують рухливість носіїв струму.

Надійність роботи окремого модуля радіоелектронного пристрою, до складу якого входить світлодіод, залежить від стабільності його електричних параметрів – зміна рівня інжекції носіїв через *p-n*-перехід спричиняє відхилення від номінального значення інтенсивності свічення діода. Аналіз нетипової поведінки ВАХ дає можливість з'ясувати причини аномалій, розробити методи впливу на джерела і механізми їхнього виникнення [155].

Неконтрольоване опромінення швидкими частинками напівпровідникових матеріалів і приладів також згубно діє на їхні вихідні показники внаслідок руйнування *p-n*-переходу, зменшення провідності базових частин, падіння часу життя неосновних носіїв струму та ін. [158,159].

У біполярних транзисторах, наприклад, розширення області просторового заряду колектора та емітера призводить до їхнього перекривання; у роботі мікросхем спостерігається ефект “защеплювання” паразитних 4-х шарових структур, які, переходячи у низькоомний стан, подібно тиристорам, провокують виникнення лавинного пробоя у разі потужного джерела живлення. Водночас проникну радіацію можна використовувати як інструмент для керування властивостями матеріалів та характеристиками приладів [160].

“Поліпшення” параметрів готових виробів може стосуватися зменшення часу життя неосновних носіїв при малих дозах γ - чи електронного опромінення і підвищення швидкодії імпульсних діодів, зниження внутрішніх напруг у міжфазних областях, зменшення поверхневих струмів обтікання та ін. [161-163].

У наступному розділі [20a] проаналізовано результати впливу опромінення на ВАХ GaP-світлодіодів і виявлено причини, які зумовлюють зростання струму крізь p - n -перехід у зразках, опромінені малими дозами електронів, а також розглянуто особливості дефектоутворення у випадку бомбардування важкими зарядженими частинками.

. З рис. 4.8 видно, що у межах доз до $\Phi \approx 10^{15}$ см⁻² та невеликих прямих зміщень ($U \leq 2 \div 3$ В) спостерігається зростання струму, причому точка перетину ВАХ вихідного та опроміненого діода при зростанні дози опромінення спадає вниз вздовж осі струмів.

Падіння напруги на діоді можна подати у вигляді падіння напруги на базі U_{δ} та на p - n -переході U_{p-n} . Напруга на базі:

$$U_{\delta} = \frac{IW\rho}{S}, \quad (4.15)$$

де W – товщина переходу, S – його площа, ρ – питомий опір напівпровідника.

Позаяк, $\rho = \rho_0 e^{k_n \Phi}$, $k_n = \frac{1}{n_0} \left(\frac{dn}{d\Phi} \right)$ – відносна швидкість видалення носіїв, знехтувавши зміною їхньої рухливості внаслідок опромінення, одержуємо:

$$U_{\delta} = \frac{IW\rho_0 e^{k_n \Phi}}{S}, \quad (4.16)$$

$$\frac{dU_{\delta}}{d\Phi} = U_{\delta_0} k_n e^{k_n \Phi}. \quad (4.17)$$

Отже, опір базової частини прилада при опроміненні зростає експоненційно. Радіаційна зміна напруги на p - n -переході одиничної площі наведена у роботі [161]:

$$\frac{dU_{p-n}}{d\Phi} = -\frac{mkT}{q} \left\{ k_n + \frac{1}{2} \frac{\tau_0}{k_{\tau} + \tau_0 \Phi} \right\}, \quad (4.18)$$

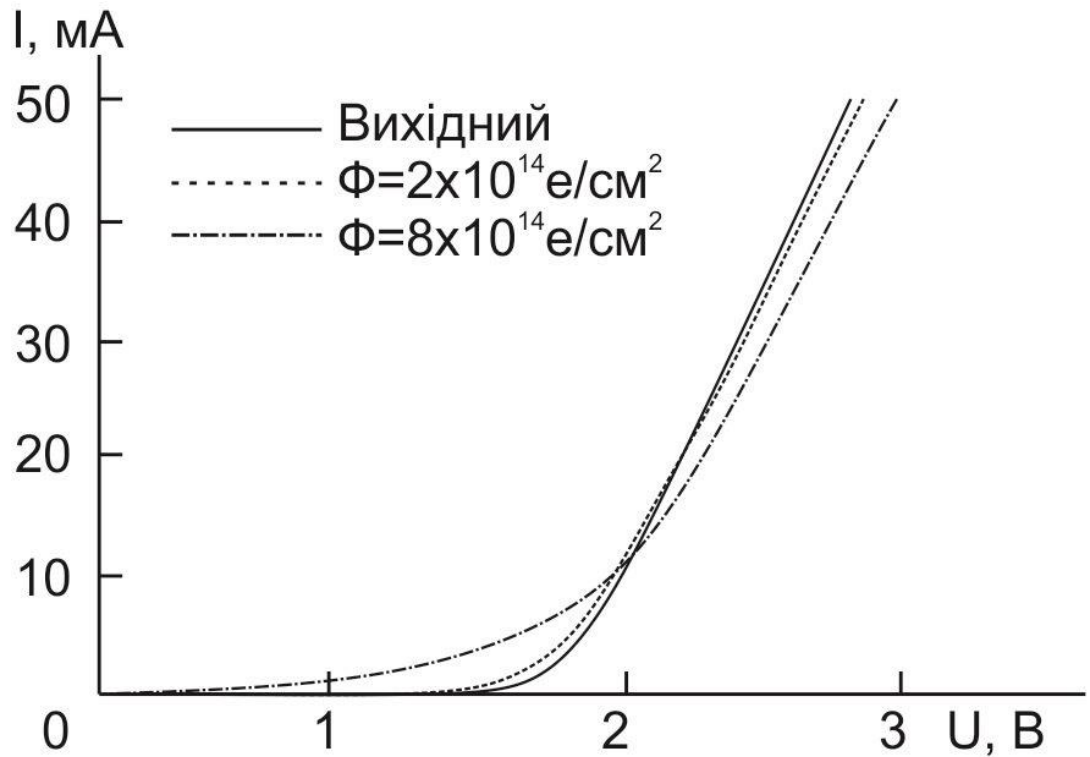


Рис. 4.8. Вольт-амперні характеристики світлодіода GaP(Zn,O) ($T= 300$ K), опроміненого електронами

де k_τ – коефіцієнт пошкодження часу життя носіїв, що визначається згідно співвідношення $\frac{1}{\tau_\Phi} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{\Phi}{k_\tau}$. Тоді сумарна зміна напруги на діоді становитиме

$$\frac{dU}{d\Phi} = IWk_n\rho_0 e^{k_n\Phi} - \frac{mkT}{q} \left\{ k_n + \frac{1}{2} \frac{\tau_0}{k_\tau + \tau_0\Phi} \right\} \quad (4.19)$$

При досягненні деякого значення Φ , у результаті взаємної компенсації радіаційних змін $\Delta U_\delta = -\Delta U_{p-n}$ опромінений зразок не відрізнятиметься від вихідного, напруга на ньому така ж, як на неопроміненому; оскільки зразки ідентичні – струми через вихідний та опромінений діоди при цій напрузі будуть рівними. Це означає, що ВАХ вихідного та опроміненого діода повинні перетнутися в точці, координата якої визначається з умови (5) $\frac{dU}{d\Phi} = 0$.

$$I_0 = \frac{mkT}{qW\rho_0k_n} \left\{ k_n + \frac{\tau_0}{2(k_\tau + \tau_0\Phi)} \right\} e^{-k_n\Phi} \quad (4.20)$$

Зростання дози опромінення призводить до зменшення I_0 , що співпадає з даними експерименту (рис. 4.3.3). Збільшення прямого струму при опроміненні можна розглядати як “позитивний” ефект впливу радіації, при якому потрібна величина струму досягається при менших напругах. Як видно, він є наслідком зменшення величини бар’єрного потенціалу U_{p-n} – при малих дозах опромінення, коли падіння напруги на базі незначне; і переважанням U_δ над U_{p-n} – при більших дозах і великих струмах.

Залежність величини струму I , що протікає через $p-n$ -перехід від напруги U_{p-n} описується формулою Шоклі [155]:

$$I = I_S \left(e^{\frac{qU_{p-n}}{mKT}} - 1 \right), \quad (4.21)$$

де $m = 1 \div 2$

Струм насичення:

$$I_S = \frac{qD_p p_n}{L_p} + \frac{qD_n n_p}{L_n} \quad (4.22)$$

Для асиметричного $p-n$ -переходу ($\sigma_p \gg \sigma_n$):

$$I_S = \frac{q \sqrt{\frac{D_p}{\tau_p}} n_i^2}{n_n}, \quad (4.23)$$

$$n_n \cdot p_p = n_i^2, \quad (4.24)$$

$$n_n = n_0 e^{-k_n \Phi}, \quad (4.25)$$

де n_0 – концентрація носіїв струму у вихідному зразку.

$$I_S = \frac{q \sqrt{\frac{D_p}{\tau_p}} n_i^2}{n_0 e^{-k_n \Phi}}. \quad (4.26)$$

Враховуючи значно крутішу експериментальну залежність від дози $n_n(\Phi)$ порівняно з гіперболічною, $\tau_p(\Phi)$, можна вважати, що $I_S(\Phi) = I_S(0) e^{k_n \Phi}$. Порівнюючи експериментально виявлене зростання струму насичення опроміненого діода із $I_S(0)$ для вихідного можна оцінити величину відносної

швидкості видалення носіїв струму при опроміненні, а відтак і значення початкової швидкості видалення носіїв $\left(\frac{dn}{d\Phi}\right)_{\Phi \rightarrow 0}$ у разі, коли цей важливий параметр складно одержати іншим способом.

Числові значення $\frac{dn}{d\Phi}$ зразків, опромінених нейтронами реактора та електронами з $E = 2 \text{ MeV}$ виявилися близькими $3 \div 10 \text{ см}^{-1}$, проте для α^{++} -частинок вони були майже на три порядки вищими. Висока ефективність дефектоутворення α^{++} -часток, очевидно, зумовлена впливом йонізаційного чинника, властивого важким зарядженим частинкам і здатного збільшувати ймовірність виходу атома із вузла ґратки в результаті часткового руйнування міжатомних зв'язків.

Інтенсивність випромінювальної рекомбінації обмежується формою зони провідності зразка та концентрацією глибоких безвипромінювальних рівнів [15a]. Контроль за числом введених дефектів можна здійснювати, користуючись величиною швидкості видалення носіїв $\frac{dn}{d\Phi}$. Значення цього параметра у неявному вигляді входить у вираз Шоклі для ВАХ несиметричного діода.

$$I = \frac{q \sqrt{\frac{D_p}{\tau_p} \cdot n_i^2}}{n_n} \left(e^{\frac{qU}{m k T}} - 1 \right) \quad (4.27)$$

Дозна залежність часу життя неосновних носіїв заряду $\frac{1}{\tau_\Phi} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{\Phi}{k_\tau}$ значно слабша ніж експоненційна $n_n = n_o e^{-k_n \Phi}$ для концентрації вільних носіїв, тому для оцінки $\frac{dn}{d\Phi}$ її можна не враховувати.

Швидкість видалення носіїв $\frac{dn}{d\Phi}$ при кімнатній температурі можна одержати шляхом порівняння ВАХ вихідного та опроміненого зразків,

використовуючи вираз (1). Подібним чином можна одержати також значення коефіцієнта пошкодження концентрації носіїв струму k_n .

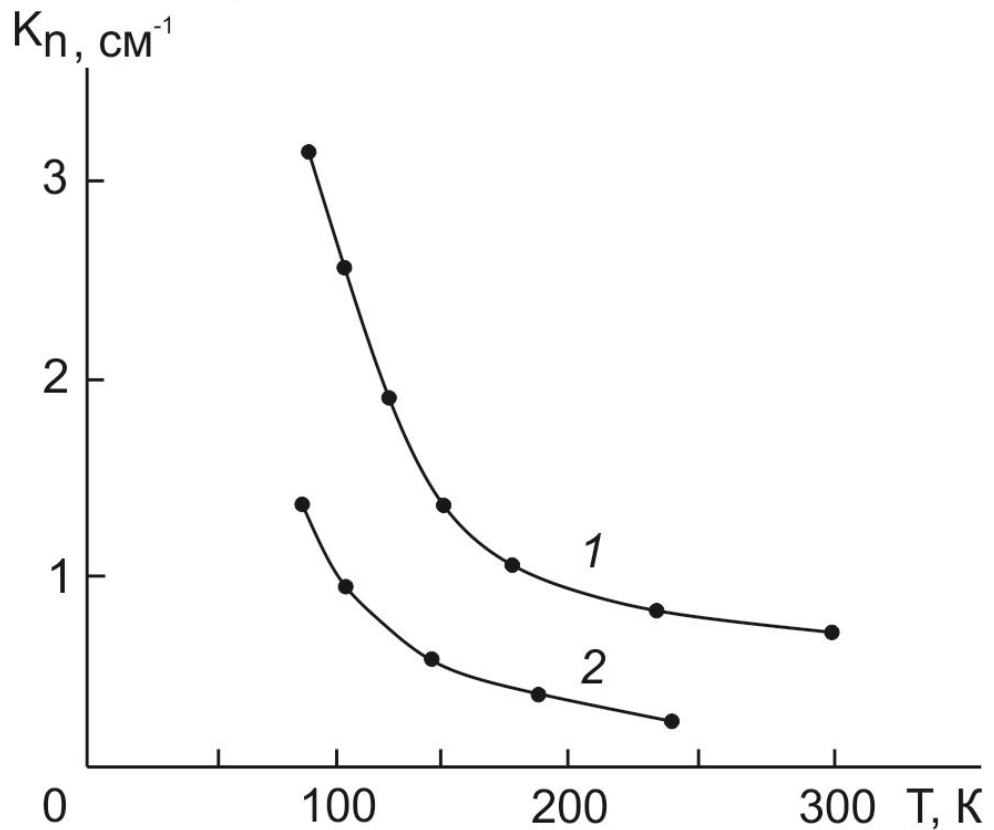


Рис. 4.9. Температурна залежність коефіцієнта пошкоджуваності носіїв для діодів GaP (N) – 1 та GaP (Zn, O) – 2 після нейтронного опромінення, $\Phi = 4,5 \cdot 10^{16}$ н/см²

Для діодів, опромінених нейтронами, ця величина є функцією температури вимірювання і проявляє тенденцію до зростання при охолодженні (рис. 4.9). Очевидно, що така поведінка k_n зумовлена температурною зміною положення рівня Фермі – зміщення E_F до середини E_g активізує вплив компенсації акцепторними центрами електропровідності n -області та донорними p -області. Числові значення $\frac{dn}{d\Phi}$ зразків, опромінених нейтронами та електронами з $E = 2$ MeV, були одного порядку ($\sim 1...8$ см⁻¹), але при опроміненні α^{++} -частинками вони виявилися майже на три порядки вищими. Така велика ефективність дефектоутворення зумовлена, вочевидь, у першу

чергу впливом йонізаційного чинника, властивого важким зарядженим частинкам, про який згадувалось вище.

В області невеликих додатних зміщень ($U < 3$ В) для невеликих густин потоку частинок ($\Phi < 10^{16}$ см⁻²) виявлено також зростання прямих струмів, пов'язане зі зменшенням величини потенціального бар'єру *p-n*-переходу (рис. 4.8). Для густин потоку $\Phi > 10^{16}$ см⁻² стає помітним збільшення пробійної напруги діода внаслідок зменшення довжини вільного пробігу носіїв струму.

Післярадіаційні зміни ВАХ діодів у обох випадках можна трактувати як позитивні ефекти і використовувати з метою зменшення розсіюваної потужності – у прямому ввімкненні та розширення області робочих напруг – у зворотному.

4.3 Вплив радіаційних дефектів на зворотні струми світлодіодів GaP

Генерація світлових потужностей – основна функція світлодіодів. Однак, приймаючи участь у формуванні, обробці, та передачі інформаційних потоків, вони можуть піддаватися впливу значних зворотних напруг. Відомо [164], що у діодах GaP при такому зміщенні виникають мікроплазми – точкові джерела випромінювання у широкому спектральному діапазоні, які збільшують рівень шумів приладу і можуть бути причетними до формування паразитних сигналів, збоїв у роботі, відмов та хибних спрацьовувань контрольно-регулювальної апаратури [165]. Не меншою загрозою для нормальної роботи електронних модулів та оптоелектронних схем є випадок, коли в результаті сукупної взаємодії численних мікроплазм на ВАХ виникає різка ділянка лавинного множення носіїв; при цьому струм зростає на декілька порядків і виникає небезпека короткого замикання. При зворотному зміщенні одночасно з лавинним механізмом може також проявлятися вплив тунелювання носіїв, особливо небажаний у високочастотних колах, позаяк середній час розвитку останнього процесу близький до максвелового ($\tau = 10^{-14} \div 10^{-15}$ с).

Важливість дослідження механізмів формування зворотних гілок ВАХ зумовлена також можливістю використання одержаних результатів при

конструюванні фотоприймачів, що працюють на основі внутрішнього підсилення струму в області лавинного пробою – лавинних фотодіодів і транзисторів, лавино-пролітних діодів, стабілітронів та ін. [164,166]. Аналіз відхилень ВАХ від типових залежностей $I(U)$ дає можливість виявити причини аномалій, розробити засоби неруйнівного впливу на фактори, що сприяють їхньому виникненню, запропонувати способи уніфікації та модифікації характеристик промислових виробів.

Сучасні контрольно-регулювальні пристрої з оптоелектронними розв'язками можуть працювати у полі дії проникного опромінення. Актуальною задачею в цих умовах стає прогнозування їхньої радіаційної стійкості та технологічного використання пучків швидких частинок з метою корекції параметрів приладів у потрібному напрямку.

Головна мета проведених досліджень [18а, 19а] – з'ясування механізмів протікання струмів у світлодіодах GaP при зворотньому зміщенні та впливу радіаційних дефектів на формування зворотних гілок ВАХ [18а].

Типовий вигляд зворотної гілки вольт-амперної характеристики червоного діода при кімнатній та азотній температурах показано на рис. 4.10. Охолодження зразка до 77 К призводить до зсуву кривої у бік менших напруг; при цьому на залежності $I(U)$ виділяється область різкого зростання струму до $I = -3 \cdot 10^{-2}$ А та пологіша ділянка при більших зміщеннях.

Відомо, що при нарузі $U_1 > \frac{6E_g}{q}$ основним механізмом пробою є процес лавинного множення носіїв; якщо $U_2 < \frac{4E_g}{q}$ – протікання струму зумовлюється тунелюванням [167]. Для фосфіду галію ($E_g^{300K} = 2,24$ еВ) $U_1 \approx 13$ В, $U_2 \approx 9$ В; отже ділянка в межах $I = 10^{-3} \div 3 \cdot 10^{-2}$ А найімовірніше пов'язана із формуванням лавини. Додатковим підтвердженням існування лавинного механізму пробою є як температурний зсув цієї ділянки, так і різке зменшення її величини при 300 К (рис.4.4.1, вставка). Коли температура сягає кімнатної, в

області лавинного пробою залежність струму через $p-n$ -перехід від напруги на ньому задається співвідношенням Міллера [164]

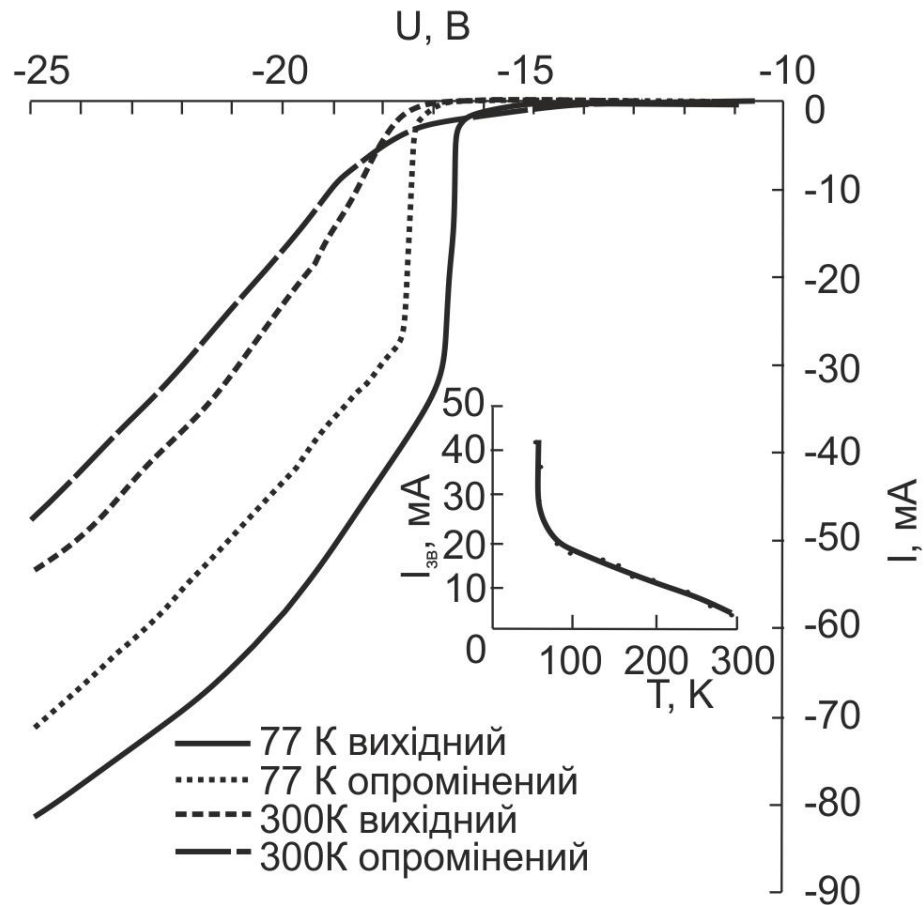


Рис. 4.10 Зворотні гілки ВАХ вихідного та опроміненого електронами ($E = 2 \text{ MeV}$, $\Phi = 8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$) червоного GaP-діода при кімнатній та азотній температурах для інтервалу струмів $I = 0 \div -90 \text{ mA}$. На вкладці показано температурну залежність зворотного струму на ділянці лавинного пробою.

$$I = \frac{I_0}{1 - \left(\frac{U}{U_l}\right)^n}, \quad (4.28)$$

де U_l – напруга лавинного пробою, при якій коефіцієнт множення носіїв $\mu = \frac{I}{I_0}$ наближається до нескінченності; I_0 – вхідний струм в область просторового заряду. Числовий показник $n = 5$ властивий електронам, $n = 3$ – діркам.

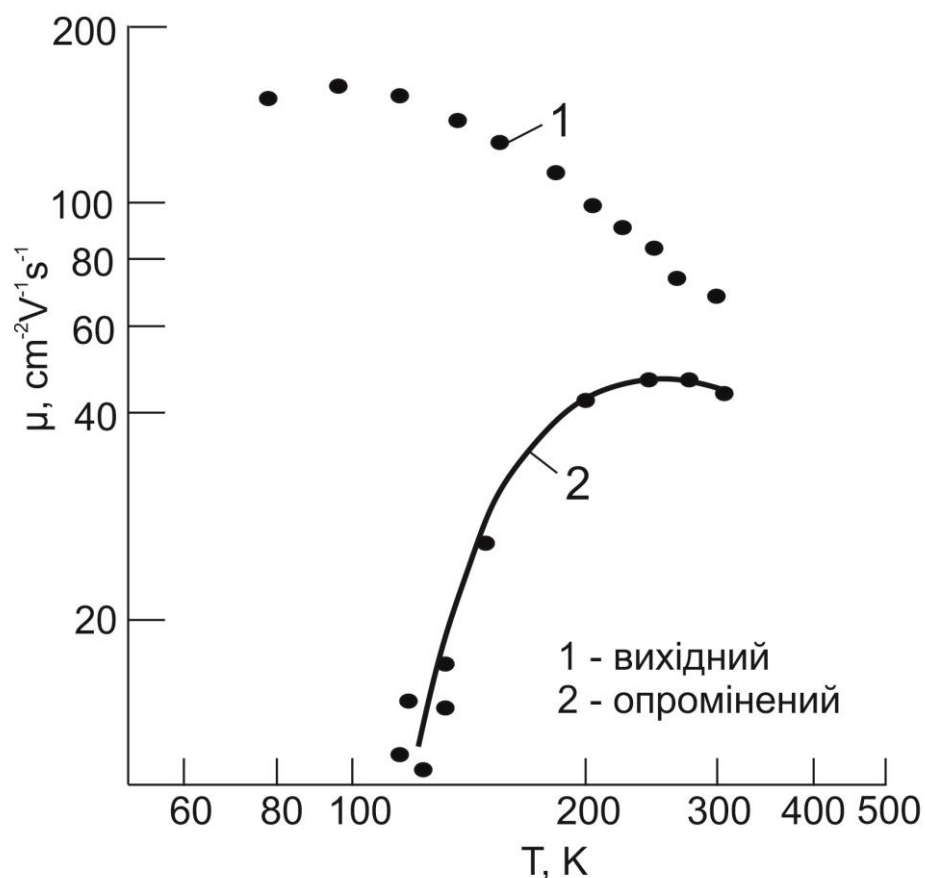


Рис. 4.11 Залежність рухливості носіїв від температури вихідного та опроміненого зразків GaP.

Оцінки показують, що коли $n = 5$, величина струму I наприкінці пробійної ділянки становить $2,58 \cdot 10^{-2}$ А; якщо ж $n = 3$, то $I = 4,24 \cdot 10^{-2}$ А. Отже пробій у межах $I \approx 0,1 \div 3 \cdot 10^{-2}$ А забезпечується обома видами носіїв, причому електронна компонента переважає. Полога частина кривої $I_{зв}(U)$ ($I = 3 \cdot 10^{-2} \div 7 \cdot 10^{-2}$) може бути поданою у вигляді лінійної функції $I = 10^{-2}(-10,54 + 0,61U)$ із нахилом $R_0 = 162$ Ом. Виконання закону Ома незаперечно свідчить про вирішальний вплив опору бази на проходження струму.

Опромінення діода електронами з $E = 2$ МеВ, $\Phi = 8 \cdot 10^{14}$ см⁻² призводить до зсуву кривої $I_{зв}(U_{зв})$ у бік більших напруг, що значною мірою проявляється у низькотемпературній області (рис.4.10); в інтервалі 100 ÷ 300 К температурна залежність величини зворотнього струму – лінійна. У межах 77 – 300 К $I_{зв}$ зменшується лише вдвічі, що зумовлено невеликою дозою опромінення. Тенденція до зменшення величини $I_{зв}$ внаслідок опромінення, очевидно, є наслідком впливу радіаційних дефектів на рухливість носіїв. Останнє можна

простежити на прикладі монокристалічного зразка GaP, опроміненого електронами з $E = 1 \text{ MeV}$ (рис. 4.11).

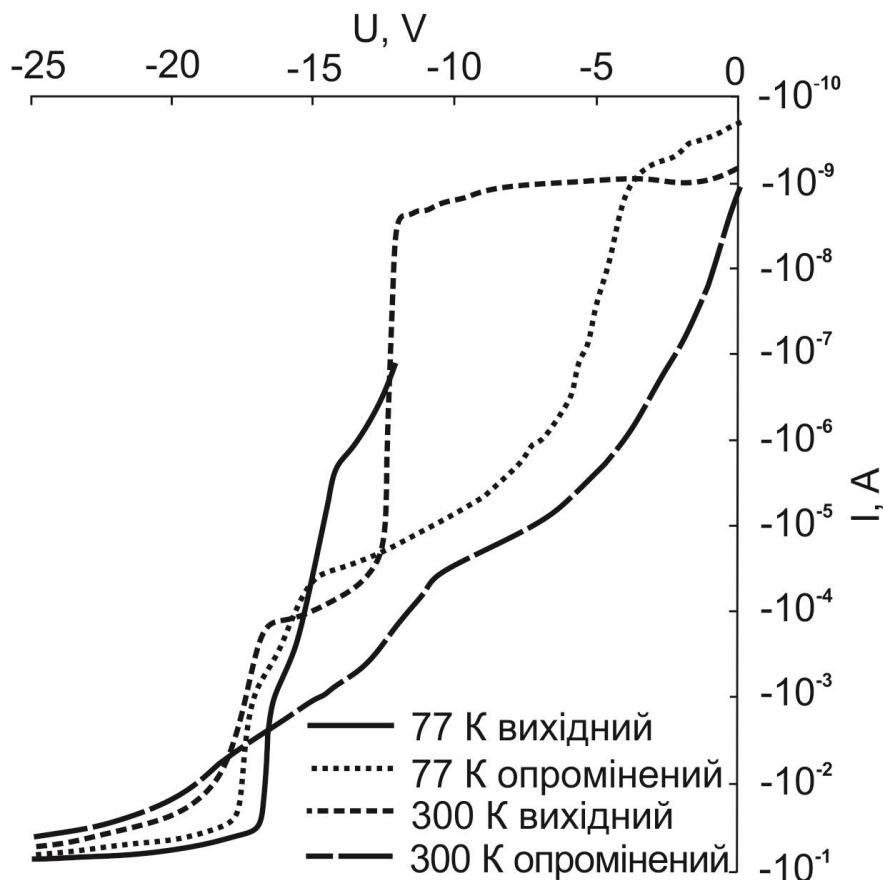


рис. 4.12 Зворотні гілки ВАХ вихідного та опроміненого електронами ($E = 2 \text{ MeV}$, $\Phi = 8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$) червоного GaP-діода для кімнатної та азотної температур

Якщо у вихідному зразку $\mu(T) \sim T^{-\frac{3}{2}}$, що відповідає розсіюванню переважно на акустичних фонах, то в опроміненому вирішальний вплив на рухливість створюють дефекти радіаційного походження.

Важливо відзначити, що переважання лише одного з механізмів пробою – лавинного чи тунельного на ВАХ не спостерігається. Підтвердженням зробленого висновку можуть служити криві $I_{зв}(U_{зв})$, зняті при різних температурах (77 К, 300 К) та у широкому діапазоні струмів та напруг (рис.4.12).

За напрямком температурного зсуву можна визначати вплив певного механізму на формування ділянки ВАХ. Видно, що в залежності від величини струму та напруги може переважати або тунельна, або лавинна складова. Коли

вести мову про тунельні струми, слід мати на увазі, що відбувається не зона-зонне тунелювання, а тунельний перехід носіїв із зони дозволених енергій на дефектні стани, можливий лише при співпадінні рівня носія з положенням рівня дефекта. У нашому випадку фактором, що змінює енергію носія, є зовнішня напруга. Позаяк близько розташованих рівнів у забороненій зоні може бути декілька, то виникають точки перетину ВАХ, які розділяють лавинні та тунельні області.

На рис. 4.13 показані зворотні ВАХ зелених GaP-світлодіодів, одержані при різних температурах. Їхньою головною особливістю, порівняно із кривими червоних діодів (рис.3.3.3), є відсутність пробійних ділянок у низькотемпературній області (майже до $U = -10$ В, за винятком ВАХ при 300 К), що свідчить про вищий рівень досконалості $p-n$ -переходу.

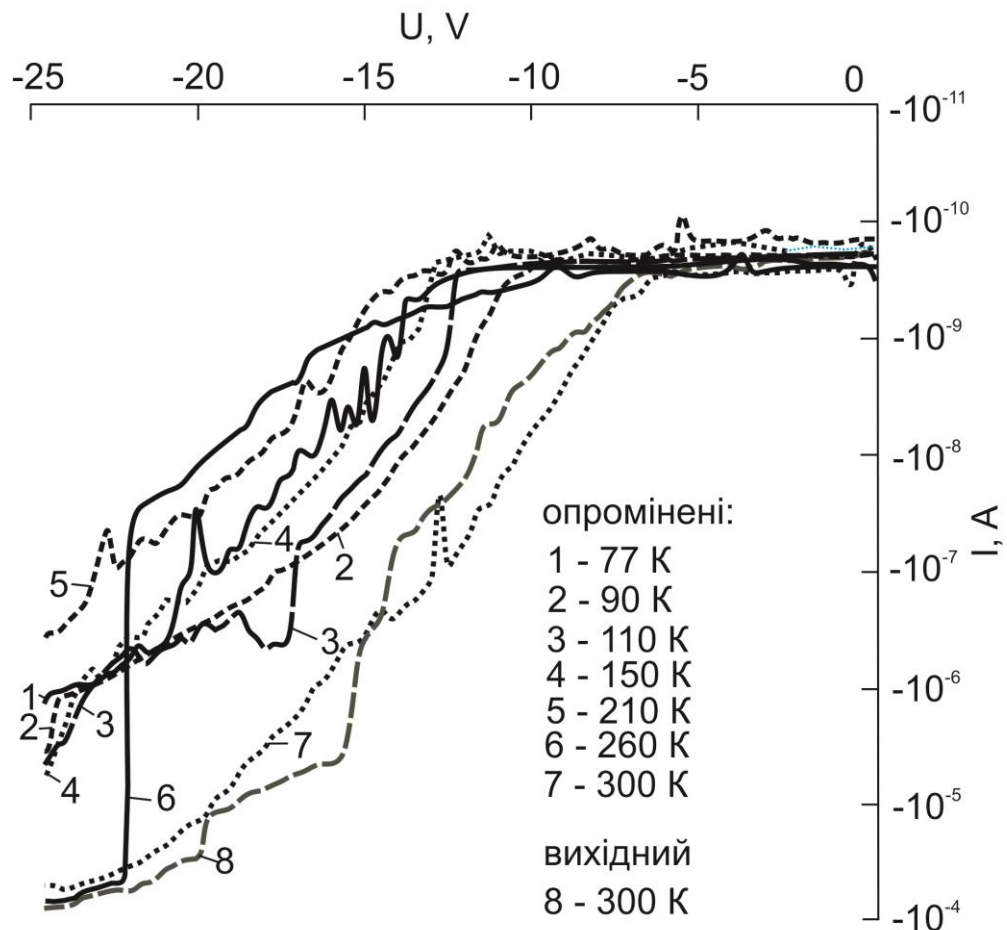


Рис. 4.13. Зворотні гілки ВАХ зелених світлодіодів GaP, опромінені електронами ($E = 2$ МеВ, $\Phi = 8 \cdot 10^{14}$ см⁻²), зняті при різних температурах в інтервалі $I = 10^{-10} \div 10^{-4}$ А

Можна припустити, що ізоелектронний атом заміщення N_p зелених зразків деформує потенціал ґратки у меншій мірі, ніж парне заміщення $Zn_{Ga}-O_p$ у червоних. При високих рівнях легування, необхідних для забезпечення достатньої величини квантового виходу, ймовірно виникнення скупчень пар $Zn-O$, здатних як деформувати краї зон, так і виконувати роль локальних центрів тунелювання зона-дефект-зона.

4.4 Деградація спектрів електролюмінесценції під дією нейтронів

Зовнішній вихід світлення - визначальний параметр ефективності роботи світлодіодів, що залежить від трьох інших величин $\eta_E = \eta_i \cdot \eta_l \cdot \eta_o$, де η_i - коефіцієнт інжекції неосновних носіїв струму, η_l - ефективність генерації світла, η_o - коефіцієнт виведення світла. Два перших множники характеризують якість кристалу та $p-n$ -переходу і їх об'єднують під назвою внутрішнього квантового виходу: $\eta_l = \eta_i \cdot \eta_l$ [1].

Контроль досконалості як базової частини готового виробу, так і його $p-n$ -переходу здійснювати значно складніше, ніж монокристалічного зразка, особливо, якщо намагатися контролювати процес утворення дефектів складного типу - дислокацій, пошкоджень, створених опроміненням важкими частинками та ін., вплив яких на властивості напівпровідника у більшості випадків є вирішальним. Відомо, наприклад, що "дефекти темних ліній" та "дефекти темних плям", котрі відповідають за протікання деградаційних процесів у світлодіодах GaP, зумовлені саме нагромадженням дислокаційних сіток [2].

Найпоширенішим способом створення $p-n$ -переходу при виготовленні світлодіодних структур є епітаксійний метод почергового нарощування шарів різного типу провідності. Існування границь розділу між двома плівками створює умови для концентрації дефектів у межах збідненої області переходу і на відстані 2-3 дифузійних довжин від нього, що вкрай негативно впливає на величину внутрішнього квантового виходу. Погіршує ситуацію також проростання дислокацій від поверхні підкладки, яка зазвичай полірується

механічно, а відтак містить високу густину дефектів лінійного типу ($\rho > 10^6$ см⁻²). Збільшувати товщину *n*-плівки з метою зменшення впливу порушеної поверхні підкладки недоцільно через зростання ефекту самопоглинання квантів. Отже, можна сподіватися, що спостереження за поведінкою дислокацій в області переходу може допомогти передбачити ефективність роботи світлодіода.

У роботах [168,169] обґрунтована можливість існування надлишково-тунельної компоненти прямого струму не лише у вироджених *p-n-n*-переходах та гетероструктурах. Виявляється, що модель “дислокаційного шунта”, яка описує міждефектне тунелювання носіїв в області просторового заряду (ОПЗ), може бути застосована і для гомопереходів, де процес тунелювання відбувається вздовж дислокаційної лінії.

Спираючись на висновки, одержані у роботах [168,169], можна зробити оцінки густини дислокацій в області *p-n*-переходу та виявити вплив зовнішніх екстремальних факторів (в т.ч. також опромінення швидкими частками – у нашому випадку) на міждислокаційне тунелювання носіїв. Нижче наведено результати, одержані на основі вимірювань електролюмінесцентних спектрів та електрофізичних характеристик вихідних та опромінених світлодіодів GaP [10a]. Методом аналізу ВАХ, запропонованим у згаданій роботі [169], оцінено вплив дислокацій.

Надлишково-тунельний струм через збіднену область діода є однією з компонент інжекційного і може існувати не лише у вироджених структурах. Навіть при помірному рівні легування базових областей *p-n*-переходу, порядку $\sim 10^{17}$ см⁻³, така можливість може бути забезпечена стрибкоподібним тунелюванням через область просторового заряду [168,169].

Модель дислокаційного шунта визначає експоненційну ділянку ВАХ як

$$I = I_0 \left(\exp \frac{eV}{\varepsilon} - 1 \right), \quad (4.29)$$

де, на відміну від формули Шоклі, I_0 є функцією не лише дифузійних та електричних констант бази, має вигляд:

$$I_0 = e\rho\nu_D \exp\left(-\frac{eV_K}{\varepsilon}\right), \quad (4.30)$$

ρ – густина дислокацій, ε – характеристична енергія, ν_D – частота Дебая, e – заряд електрона.

Контактна різниця потенціалів V_K , як і в класичній моделі діода, може бути подана у вигляді:

$$V_K = \frac{kT}{e} \left[\ln \frac{p_p}{n_i} + \ln \frac{n_n}{n_i} \right] = \frac{kT}{e} \left[\ln \frac{p_p n_n}{n_i^2} \right] = \frac{kT}{e} \ln \left[\frac{p_p n_n}{N_C N_V e^{-\frac{E_g}{kT}}} \right] = \frac{E_g}{e} - \frac{kT}{e} \left\{ \ln \frac{N_C}{n_n} + \ln \frac{N_V}{p_p} \right\}, \quad (4.31)$$

де E_g – ширина забороненої зони, N_C , N_V – густина станів у відповідних зонах C і V , відповідно, n_n , p_p – концентрація електронів та дірок.

Враховуючи температурну залежність ширини забороненої зони $E_g = E_g(0) - \alpha T$ для GaP, де α – константа; визначивши параметри ε , можна одержати густину дислокацій:

$$\rho = \frac{I_0}{e\nu_D} \left(\frac{n_n p_p}{N_C N_V} \right)^{\frac{kT}{\varepsilon}} \exp \frac{E_g}{\varepsilon} \quad (4.32)$$

На рис. 4.14 наведені ВАХ зеленого вихідного діода GaP, активна область якого легована азотом; червоного, легованого одночасно цинком та киснем і такого ж діода, опроміненого швидкими нейтронами реактора ($E = 1$ МеВ, $\Phi = 10^{16}$ см⁻²) [10а]. Доза нейтронів виявилась настільки великою, що діод перестав випромінювати навіть при значних рівнях інжекції ($I = 50 \div 60$ мА). Ділянка експоненційної залежності $I(V)$ дає можливість одержати величину передекспоненційного множника I_0 шляхом екстраполяції кривої до нульового зміщення; константа ε її нахил. Вимірювання, проведені в інтервалі 77...300 К показали, що обидва параметри практично не демонструють залежності від температури.

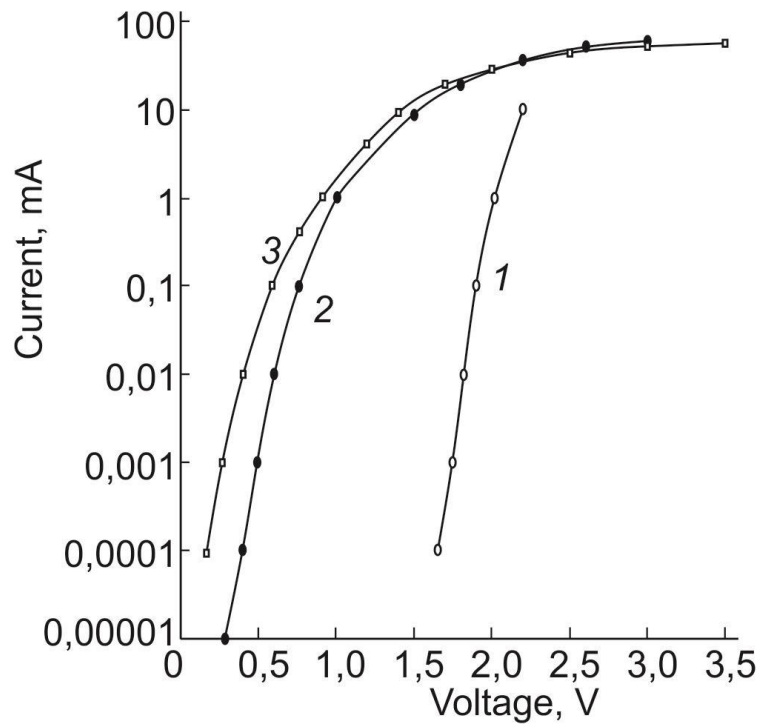


Рис. 4.14. ВАХ світлодіодів GaP:

1 – червоний, опромінений швидкими нейтронами реактора, 2 – вихідний червоний, 3 – вихідний зелений

Коли прийняти $N_V = N_C = 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ та $n \approx p \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$, що відповідає середнім значенням концентрацій носіїв у базових частинах діодів, то для вихідних зелених зразків GaP (N) серії АЛ-102 ВМ середня густина дислокацій виявиться близькою до $\rho_D = 7,5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$; у червоних GaP (Zn-O) – порядку $4 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$. Опромінення нейтронами червоних діодів мало змінює цю величину ($\rho_D = 4,4 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$).

Отже, опромінення важкими високоенергетичними частинками помітно не впливає на густину лінійних дефектів – дислокацій, незважаючи на виникнення у таких об'єктах теплових клинів та пов'язаних із ними деформаційних полів чи піків зміщень Брінкмана.

Очевидно, що у межах пошкоджень, ініційованих нейтронами, структура кристала стає настільки далекою від впорядкованої, що тунельні скачки, котрі відбуваються у неопроміненому кристалі вздовж дислокаційних трубок, стають неможливими внаслідок руйнування дислокаційних ліній. Можливе додаткове

збільшення густини дислокацій на периферії областей розупорядкування при їхньому введенні нейтронами ніяк не впливає на величину тунельної складової прямого струму. “Дислокаційний шунт” у межах об’ємного просторового заряду не спрацьовує.

Висновки до розділу 4

Опромінення електронами та нейтронами світлодіодних структур GaP призводить до зростання прямих струмів в області невеликих доз ($\Phi \leq 10^{15} \text{ см}^{-2}$) та малих прямих зміщень ($U \leq 2 \div 3 \text{ В}$). Виявлено «поліпшення» електричних характеристик світлодіодів GaP у межах доз опромінення електронами ($\Phi = 10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-2}$), яке проявляється у вигляді зростання прямих струмів при малих напругах (\sim до 3 В) та зміщення пробійної гілки ВАХ в область більших напруг. Зростання величини пробійної напруги можна розглянути як результат зменшення рухливості носіїв струму в опромінених зразках.

Дозова залежність при опроміненні електронами з $E = 2 \text{ MeV}$ є сумою двох компонент – швидкої (при малих дозах) та повільної (при більших), причому швидка є наслідком руйнування екситонів полями радіаційних дефектів, а повільна – виникає при введенні в кристал рівнів безвипромінювальної рекомбінації. Показано, що крива деградації інтенсивності електролюмінесценції може бути використана для визначення коефіцієнта радіаційного пошкодження часу життя носіїв струму. Для $E_{\text{ел}} = 2 \text{ MeV}$ та для діодів GaP він виявляється рівним $k_{\tau} = 1.5 \cdot 10^7 \text{ с} \cdot \text{см}^{-2}$.

Відновлення свічення опромінених діодів при ізохронному відпалі двостадійне ($150 \div 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ та $275 \div 325 \text{ }^{\circ}\text{C}$) з центрами стадій, які описують відпал базових областей діода. У червоному зразку, де рекомбінаційні центри зосереджені в *p*-області, основною є друга стадія відпалу ($T = 230 - 290 \text{ }^{\circ}\text{C}$), на якій зникають вакансії галію. Після $T > 350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ інтенсивність свічення монотонно зменшується внаслідок зростання рівня дефектності *p*-області діода при високих температурах відпалу. Виявлено також, що при $T_{\text{відп.}} > 350^{\circ}\text{C}$

величина оптичного пропускання матеріалу лінзового покриття також погіршується.

На зворотних ВАХ зелених та червоних GaP-світлодіодів існують ділянки тунельного і лавинного пробоїв. У межах $I \approx 10^{-1} \div 3 \cdot 10^{-2}$ А протікання струму забезпечується участю обох видів носіїв, причому електронна компонента переважає. При $I > 3 \cdot 10^{-2}$ А основну роль у механізмі протікання струму відіграє опір бази діода; середнє значення цієї величини близьке до $R_0 = 162$ Ом. Опромінення діодів GaP призводить до зменшення зворотніх струмів.

Виявлено, що опромінення нейтронами спричиняє монотонне гасіння всіх компонентів спектру, причому найчутливішим до дії радіації є випромінювання екситона, зв'язаного на ізольованому атомі азоту. Модель дислокаційного тунелювання дозволила оцінити густину дислокацій у збідненій частині *p-n*-переходу. Для зелених діодів ця величина близька до $7,5 \cdot 10^{10}$ см⁻²; для червоних $\rho_D = 4 \cdot 10^8$ е/см⁻².

РОЗДІЛ 5

ВПЛИВ ПРОНИКНОГО ОПРОМІНЕННЯ ТА АКУСТИЧНОЇ ОБРОБКИ НА ФІЗИЧНІ ПАРАМЕТРИ СВІТЛОДІОДІВ GaAs_{1-x}P

Вступ

Тверді розчини напівпровідникових сполук A^{III}B^V продовжують залишатися у центрі уваги технологів та розробників елементів мікроелектронної техніки завдяки можливості плавно змінювати ширину забороненої зони матеріалу шляхом коригування відносного складу компонентів [170-173].

Світлодіоди, вирощені на основі твердих розчинів GaAs_xP_{1-x}, володіють незаперечними перевагами перед діодами бінарного типу – GaP. Їм властивий значно вищий квантовий вихід при досягненні оптимальної концентрації миш'яку ($x = 0.46$); коли мінімуми Г- та Х-зон – вирівнюються і кристал стає прямозонним (“ефект зонної структури”), ймовірність випромінювальних переходів починає різко зростати. Зміна складу розчину забезпечує також неперервну зміну довжини хвилі випромінювання [8а, 9а, 29а].

До негативних факторів, які знижують ефективність свічення, слід віднести виникнення дислокацій невідповідності між плівкою і підкладкою, оскільки GaP і GaAs_{1-x}P_x мають досить різні параметри ґраток ($d_{\text{GaAs}} = 5.6532 \text{ \AA}$, $d_{\text{GaP}} = 5.4512 \text{ \AA}$). Проте їхню густину можна зменшити, наростивши буферний шар на межі розділу плівка-підкладка.

Розглядаючи інші варіанти застосування діодних структур, вирощених на основі GaAs_{1-x}P_x, слід зауважити, що мікроелектронна галузь сучасного приладобудування відчуває гостру нестачу малогабаритних пристроїв, ВАХ яких містила б ділянки ВДО. Існування внутрішнього зворотнього позитивного зв'язку у такому елементі дозволяє використовувати його у ролі швидкодіючого перемикача, генератора електромагнітних коливань різних частотних діапазонів, вузькосмугових фільтрів та ін. Функціональні можливості

діодів із ВДО значно ширші порівняно з рештою напівпровідникових приладів [174].

У світлодіодах, вирощених на базі $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, області ВДО присутні при $T \leq 145 \text{ K}$. Перебуваючи у складі систем контролю та керування ядерними установками, чи знаходячись на борту космічних апаратів, оптоелектронні елементи можуть піддаватись впливу потоків швидких частинок. Слід відзначити, що матеріали, присвячені дослідженню радіаційної стійкості таких об'єктів, у літературі практично відсутні. Тому експериментальні дані, одержані в результаті досліджень світлодіодів $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, опромінених швидкими електронами, можуть бути корисними для прогнозування їхньої деградації у полях щільних потоків проникної радіації.

У наступному розділі проаналізовано особливості взаємодії областей розупорядкування з лінійними дефектами технологічного походження – дислокаціями. Вихідні дефекти подібного типу активно взаємодіють із УЗ-збудженням кристала, призводячи до виникнення деградаційно-релаксаційних явищ, тому такі процеси розглянуто нижче.

5.1. Електрооптичні характеристики вихідних та опромінених електронами світлодіодів GaAsP

На рис. 5.1 показані спектри помаранчевого GaAsP світлодіода, одержаного методом газофазної епітаксії на підкладинці з фосфіду галію, зняті при різних температурах [8а, 9а, 29а, 31а]. Видно, що підвищення температури від $T = 77 \text{ K}$ до $T = 300 \text{ K}$ спричиняє зсув максимуму випромінювання у бік довгих хвиль. Очевидно, що подібна тенденція може бути зумовлена температурною залежністю ширини забороненої зони кристала.

Для GaAsP функцію $E_g(T)$ можна одержати, виходячи зі співвідношення Варшні, яке добре описує температурну зміну ширини забороненої зони бінарних сполук $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ [8]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (5.1)$$

Враховуючи, що вміст як GaAs, так і GaP у наших зразках майже однаковий ($x = 0.45$), величину параметра β для GaAsP визначимо, як середню між GaP та GaAs ($\beta_{\text{GaP}} = 460$ К; $\beta_{\text{GaAs}} = 204$ К; $\beta_{\text{GaAsP}} = 332$ К). Значення інших двох – α та $E_g(0)$ вираховуються з експериментальної залежності $h\nu_{\text{max}}(T)$. Для нашого випадку $\alpha_{\text{GaAsP}} = 6.76 \cdot 10^{-4}$ еВ/град, $E_g(0)_{\text{GaAsP}} = 2.044$ еВ.

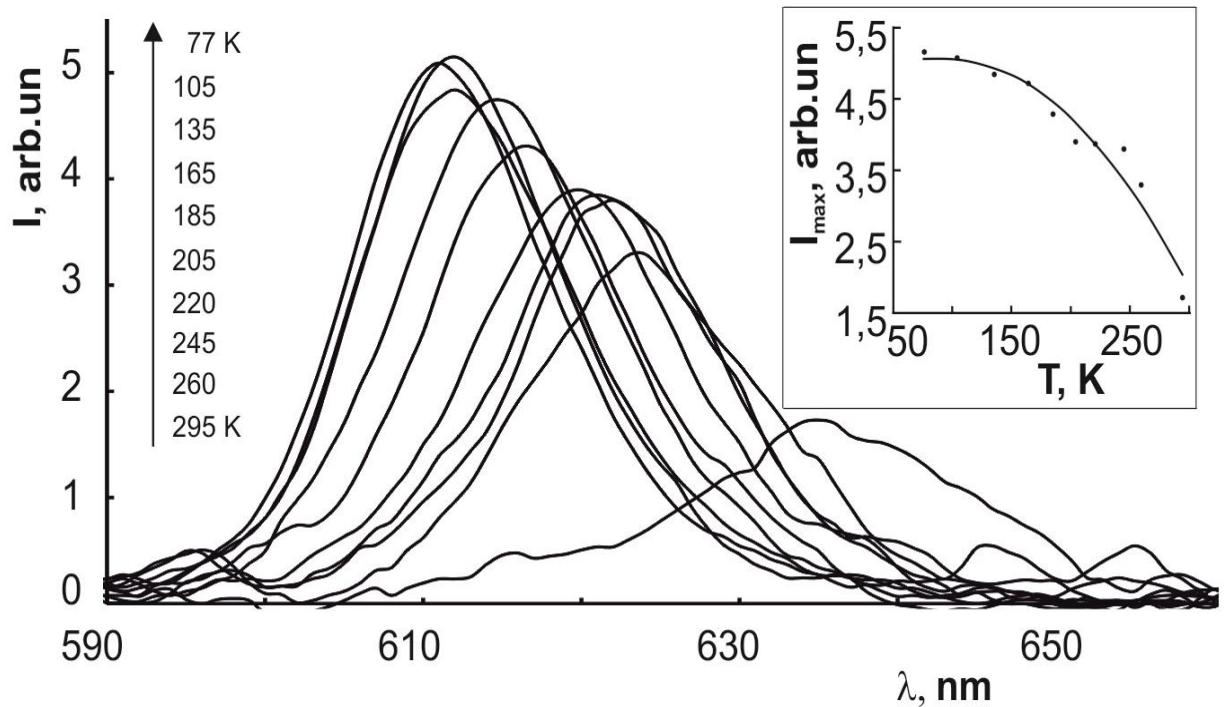


Рис. 5.1. Спектри випромінювання помаранчевого GaAs_{0.55}P_{0.45} світлодіода, виміряні при різних температурах, та залежність величини максимуму випромінювання від температури (вставка).

На рис. 5.2 наведено результати обчислень $E_g(T)_{\text{GaAsP}}$, виконані згідно (1), а також експериментальні дані $E_g(T)$, одержані в межах температурного інтервалу 77-300 К. Як результати розрахунку, так і експериментальні величини достатньо добре узгоджуються. Отже, основним механізмом, який зумовлює виникнення температурного зсуву спектрів діодів GaAsP, є зменшення ширини забороненої зони кристала у результаті підвищення його температури. Головною причиною падіння інтенсивності свічення при збільшенні температури діода, в якому основна компонента випромінювання – екситонна, очевидно потрібно було б вважати теплову іонізацію зв'язаних екситонів.

Такий механізм передбачає близьке до експоненційного зменшення інтенсивності.

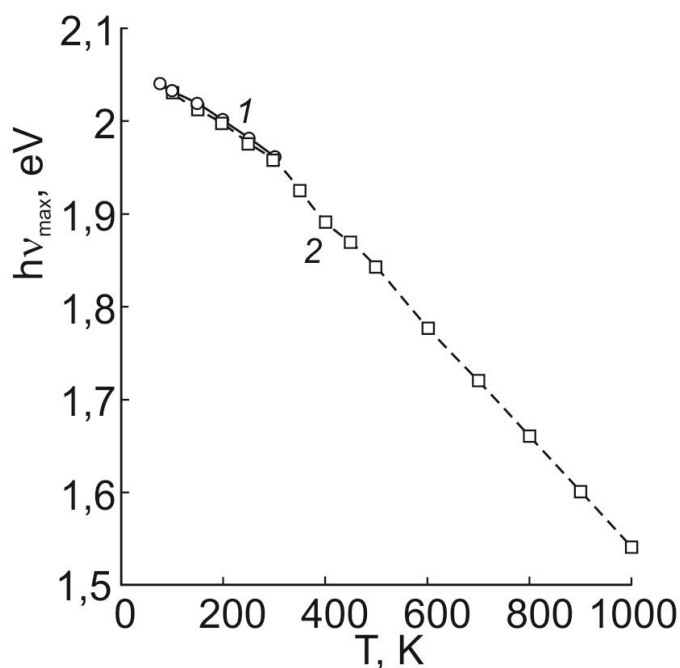


Рис. 5.2 Температурна залежність максимуму випромінювання помаранчевого світлодіода $\text{GaAs}_{0.55}\text{P}_{0.45}$ у межах $77 \div 300$ К (крива 1) та залежність $E_g(T)$ (крива 2), розрахована згідно формули (1)

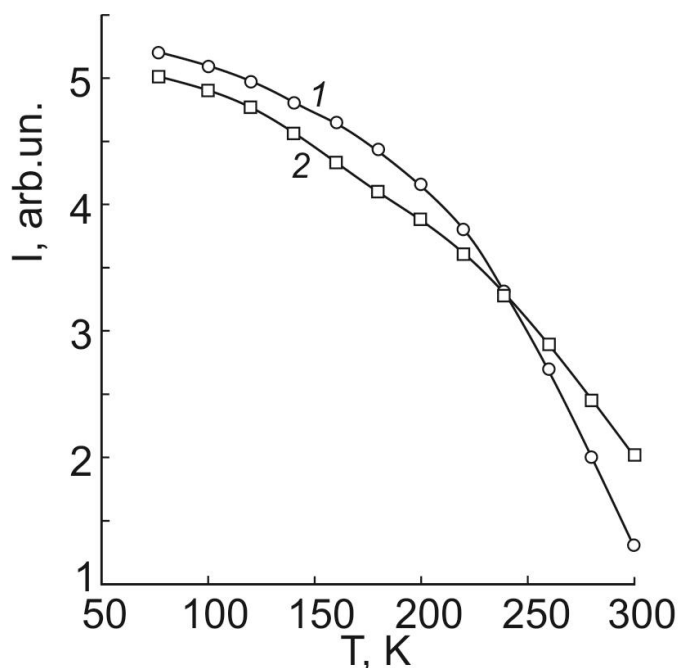


Рис. 5.3. Залежність інтенсивності свічення жовтого світлодіода $\text{GaAs}_{0.15}\text{P}_{0.85}$ від температури (крива 1) та результати розрахунку, проведеного на основі співвідношення $I = 5.2(1 - 0.065T^2)$ (крива 2)

Результати, наведені на рис. 5.3, свідчать, що експериментальна крива добре узгоджується із виразом:

$$I_{\text{нт.}} = A(1 - \beta T^2), \text{ де } A = 5.2, \beta = 0.065 \quad (5.2)$$

Відсутність активаційного характеру залежності $I_{\text{нт.}}(T)$ очевидно є наслідком дії інших процесів, які впливають на інтенсивність випромінювальної рекомбінації. Серед них, наприклад, може бути зростання інтенсивності безвипромінювальних переходів через рівні, котрі змінили свій зарядовий стан при зростанні температури зразка.

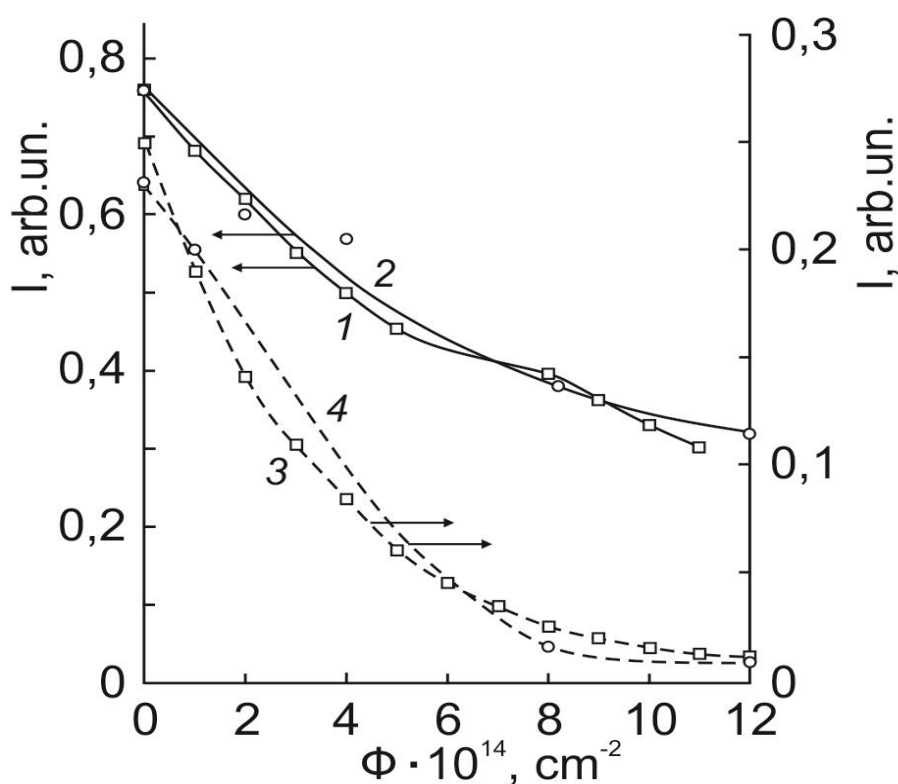


Рис. 5.4 Дозові залежності інтенсивності свічення помаранчевих: 1 – експеримент, 2 – $I_n = 0.76e^{-1.05 \cdot 10^{-15} \Phi}$ та жовтих: 3 – експеримент, 4 –

$$I_{\text{ж}} = 0.25e^{-2.8 \cdot 10^{-15} \Phi} \text{ світлодіодів GaAs}_{1-x}\text{P}_x$$

Згідно [1], величина нахилу спектральної кривої визначає температуру носіїв струму T_e

$$\frac{d(\ln I_{\text{им}})}{d(h\nu)} = -\frac{1}{kT_e}, \quad (5.3)$$

яка є верхньою межею температури переходу. Оцінки показують, що, наприклад, коли зразок знаходиться у термостаті з температурою 77 К, його електронна температура значно перевищує температуру p - n -переходу і близька до $T = 218$ К.

Опромінення електронами приводить до монотонного падіння інтенсивності свічення діодів $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$. Відсутність додаткових ліній у спектрі опромінених зразків свідчить, що рівні радіаційних дефектів, як і у випадку GaP – безвипромінювальні. Зміна інтенсивності випромінювання жовтого та помаранчевого діодів добре описується експоненційними залежностями $I_{\text{ж}} = 0.25e^{-2.810^{-15}\Phi}$ та $I_{\text{н}} = 0.76e^{-1.0510^{-15}\Phi}$ (рис.5.4).

ВАХ досліджуваних об'єктів зняті в різних режимах і при різних температурах, показані на рис. 5.5. Головною особливістю цих кривих є існування ділянок ВДО. Тому виникнення ділянки ВДО у діодах $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, очевидно, пов'язане з присутністю компоненти GaP у твердому розчині $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$.

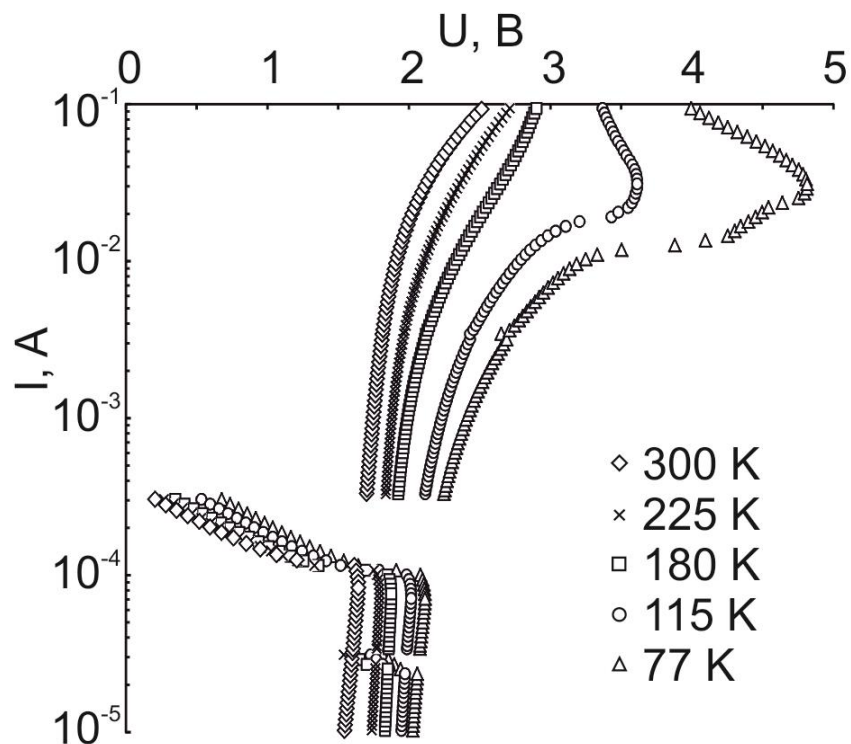


Рис. 5.5. ВАХ помаранчевого $\text{GaAs}_{0.55}\text{P}_{0.45}$ діода, виміряні при різних температурах. По вертикальній осі відкладено значення прямого струму

Опромінення діодів $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ призводить до зсуву ВАХ у бік вищих напруг (рис.5.6). Радіаційна стійкість однорідних зразків оцінюється за величиною відносної швидкості видалених носіїв $\frac{1}{n_0} \left(\frac{dn}{d\Phi} \right)_{\Phi \rightarrow 0}$. Якщо скористатися ділянкою ВАХ діода, опроміненого різними дозами, на якій переважний вплив на протікання струму створює опір бази, за аналогією можна одержати величину, що характеризує радіаційну стійкість діода $\frac{1}{I_0} \left(\frac{dI}{d\Phi} \right)$, де I_0 – струм, що тече через неопромінений зразок. Результати обчислень приведені на рис. 5.6 (вставка). Видно, що як і в разі опромінення однорідного зразка, деградаційна крива близька до експоненційної; константи пошкодження для жовтого та помаранчевого зразків однакові.

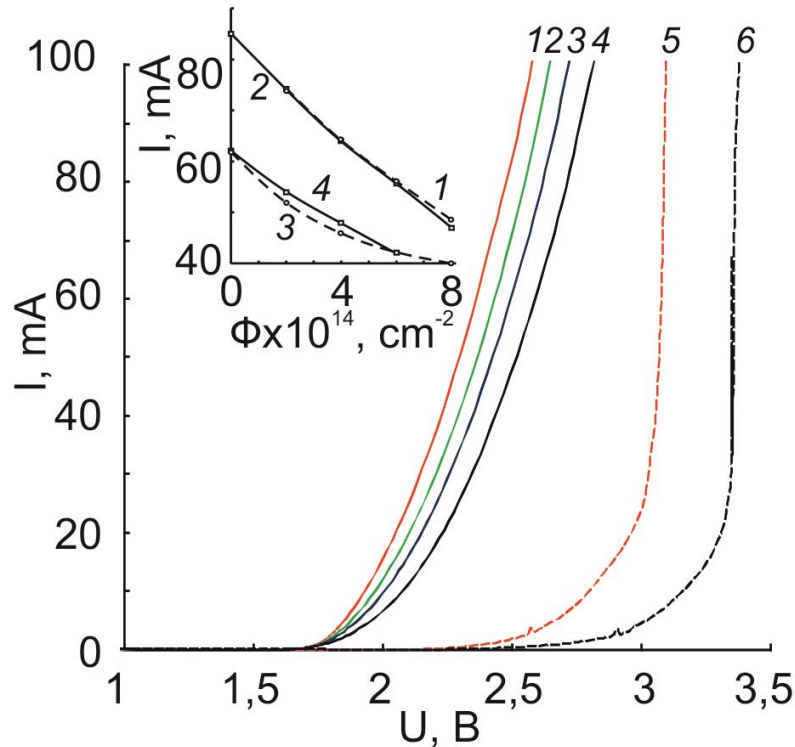


Рис. 5.6 ВАХ вихідного (1 – 300 К, 5 – 77 К) та опроміненого (300 К: 2 – $2 \cdot 10^{14}$ е/см², 3 – $4 \cdot 10^{14}$ е/см², 4 – $8 \cdot 10^{14}$ е/см²; 77 К: 6 – $8 \cdot 10^{14}$ е/см²) помаранчевого світлодіода $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$. На вставці приведені залежності величини струму від дози електронів, одержані для помаранчевого (1 – експеримент; 2 – розрахунок, $I = 8.5 \cdot 10^{-2} e^{-7 \cdot 10^{-16} \Phi}$) та жовтого (3 – експеримент; 4 – розрахунок, $I = 6.2 \cdot 10^{-2} e^{-7 \cdot 10^{-16} \Phi}$) світлодіодів при фіксованій напрузі $U = 2.5$ В

5.2 Акустостимульована релаксація інтенсивності електролюмінесценції світлодіодних $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ -структур

Головна мета проведених досліджень – виявлення особливостей впливу УЗ-хвилі на твердий розчин GaAs-GaP , який вже за визначенням внаслідок існування статистичного розподілу атомів As і P має характеризуватися вищим рівнем дефектності, порівняно з бінарним складом GaP чи GaAs [21а, 23а, 26а, 28а, 30а, 32а].

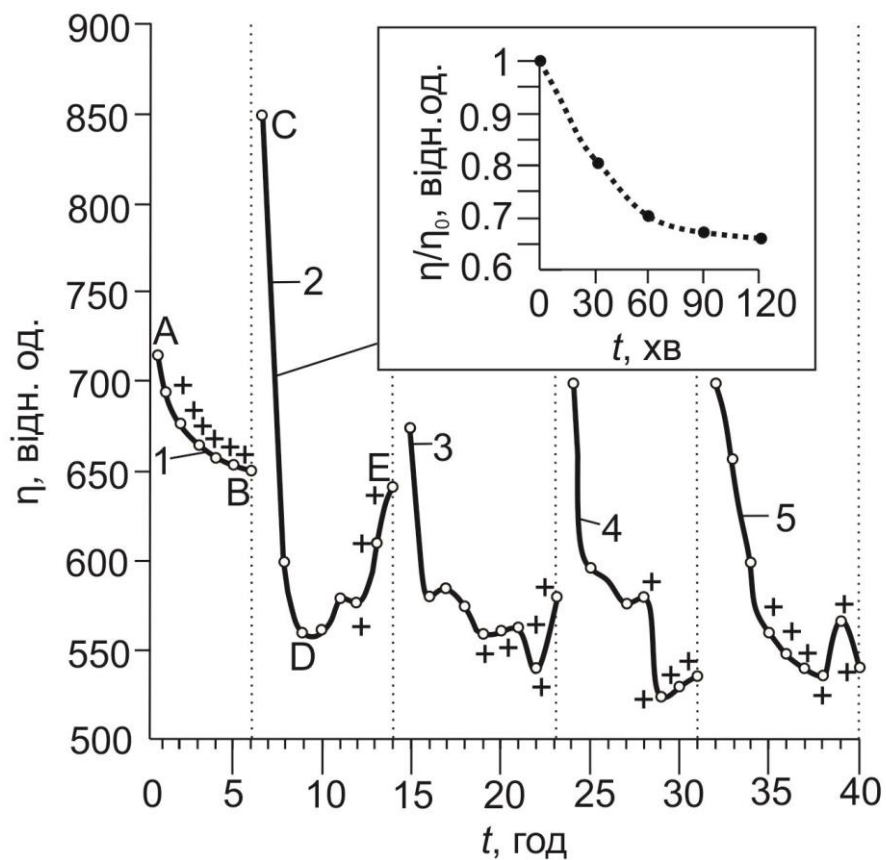


рис. 5.7 Деградаційно-відновлювальні цикли $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ -світлодіода. Знак «+» означає введення ультразвуку в зразок. На вставці – зміна ефективності випромінювання залежно від часу інжекції неосновних носіїв заряду на прикладі 2-го деградаційно-відновлювального циклу

На рис. 5.7 показано зміну інтенсивності світіння вихідного помаранчевого зразка $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ у процесі п'яти циклів навантаження ($\nu = 2,2$

МГц, $W \approx 0,5 \text{ Вт/см}^2$). Видно, що протягом 1-го циклу УЗО ($t = 6$ год) яскравість свічення зразка η зменшується (ділянка А-В). Проте після вимкнення джерела ультразвуку і тривалої паузи ($t = 15$ год), за якою розпочинається наступний цикл (2), η перевищує початкове значення (т. С). Слід відзначити, що подальші вимірювання електролюмінесценції без введення ультразвуку для цього циклу супроводжуються падінням інтенсивності випромінювання внаслідок протікання струму через діод. Увімкнення УЗ наприкінці кривої спаду 2-го циклу зумовлює появу ділянки зростання яскравості діода (ділянка D – E), яка завершує кожний із деградаційно-релаксаційних циклів. Подібна тенденція із незначними відхиленнями властива подальшим циклам УЗО (3, 4, 5). Сумарний час ультразвукового навантаження для цих п'яти циклів не перевищує 24 години обробки.

Після збільшення тривалості УЗО понад 25 годин спостерігається поступове зменшення інтенсивності випромінювання. Рис. 5.8 ілюструє залежність максимальної інтенсивності свічення, набутої діодом під час перебування у пасивному стані (при відсутності струму та УЗ-навантажень) від сумарної тривалості попередньої УЗО протягом 8 циклів. Видно, що початкове зростання випромінювання нівелюється наступними циклами (6, 7, 8), позитивний ефект щоразу слабшає і наприкінці останнього світлово активність світлодіода знижується майже втричі. Після 8-го циклу обробки зразок веде себе неконтрольовано: на фоні середніх значень інтенсивності випромінювання виникають хаотичні максимуми і мінімуми, які не відтворюються при повторних вимірюваннях.

Наявність затяжних довготривалих релаксаційних процесів у кристалі є ознакою існування в ньому великомасштабних порушень структури та дифузійних процесів перебудови ТД. Одним з компонентів твердого розчину $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ є фосфід галію, в якому раніше [175] також були виявлені релаксаційні нестабільності електричних параметрів після електричного та термічного збудження. Тому цілком ймовірно, що довготривала релаксація свічення попередньо підданого УЗО $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ зумовлена саме підграткою GaP,

в якій стимульований УЗ-хвилею рух дислокацій є причиною виникнення дислокаційних сіток, відповідальних за формування «дефектів темних ліній» (ДТЛ) та «дефектів темних плям» (ДТП) з високою концентрацією безвипромінювальних центрів.

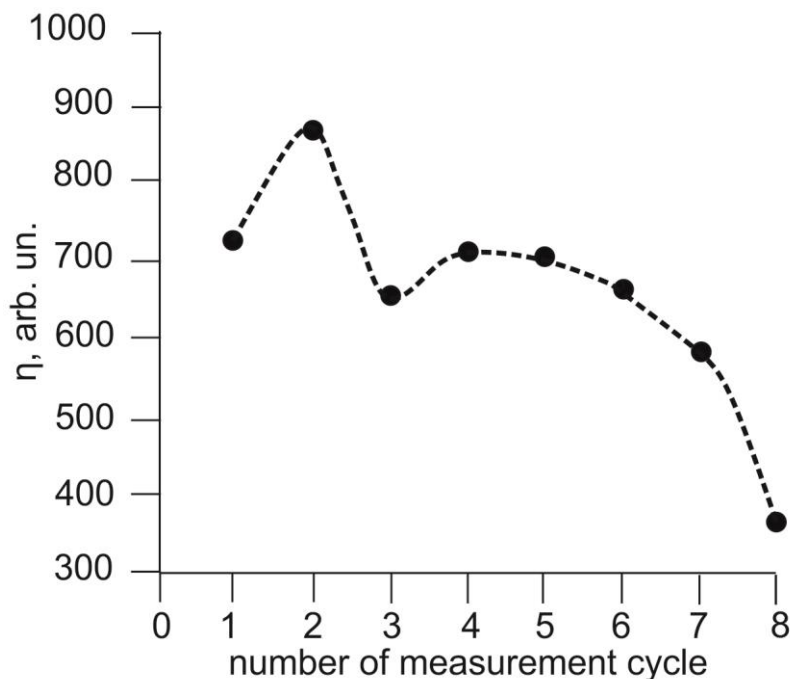


рис. 5.8. Узагальнена релаксаційна крива зміни інтенсивності свічення зразка. Експериментальні точки відповідають максимальним значенням випромінювання для кожного деградаційно-відновлювального циклу

Нагромадження дефектів подібного виду у кристалі – закономірний наслідок процесу акусто-дефектної взаємодії, коли максимальна втрата енергії УЗ хвилі відбувається в межах області коливання дислокації [111, 176-177], що сприяє її вивільненню і подальшому руху до вже сформованих раніше скупчень – дислокаційних сіток. Отже, якщо на початковому етапі УЗО (~ до 1 год) можливе зростання випромінювальної здатності діода внаслідок поглинання точкових дефектів рухомими дислокаціями чи виведення їх на поверхню шляхом каналної дифузії [176], то вже при значних «дозах» УЗ спостерігається деградація свічення, зумовлена збільшенням щільності ДТЛ та ДТП.

Такі великомасштабні порушення структури володіють надлишком енергії і після припинення УЗО. Вони релаксують тривалий час до стану, в

якому інтенсивність випромінювальної рекомбінації стає вищою від вихідної (див. рис. 5.7). Релаксаційний процес супроводжується зростанням ефективності випромінювальної рекомбінації, очевидно, як у результаті перебудови збуджених УЗО складних порушень структури, поглинання точкових дефектів рухомими дислокаціями в областях кристала між ДТЛ і ДТП., дифузією простих дефектів до стоків, так і внаслідок зміни зарядового стану центрів безвипромінювальної рекомбінації, локалізованих у межах цих великомасштабних утворень [42].

Наступний деградаційно-релаксаційний цикл, як уже згадувалось, розпочинається зі зменшення інтенсивності свічення при відсутності впливу УЗ, але при наявності інжекції неосновних носіїв заряду *p-n*-переходом у робочому режимі (ділянка С – D). Про можливість зміни концентрації дефектів у лазерних GaAs-світлодіодах під дією прямого зміщення повідомлялося ще в ранній роботі Барнеса [178]. Очевидно, що в нашому випадку інжекція неосновних носіїв заряду призводить до зміни зарядового стану рекомбінаційних рівнів на користь зростання числа актів безвипромінювальної рекомбінації.

Автори роботи [42] досліджували вплив дислокацій на ефективність зеленої люмінесценції у GaP. Згідно [42], відносна зміна ефективності випромінювання η/η_0 , як функція густини дислокацій має вигляд:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 - 4\pi\rho_D L^2 \left[\ln\left(\frac{2L}{r_0} - 0.58\right) \right]^{-1}, \quad (5.4)$$

де L – дифузійна довжина неосновних носіїв заряду; r_0 – радіальний розмір лінійного дефекта – дислокації, в межах якого безвипромінювальна рекомбінація нескінченна, вплив неосновних носіїв заряду в межах $r < r_0$ нульовий; ρ_D – густина дислокацій.

Скориставшись вищенаведеним співвідношенням можна розрахувати величину ρ_D у вихідному та опромінену зразках GaAs_{1-x}P_x, яка впливає на ефективність електролюмінесценції при $r_0 = 50 \text{ \AA}$ та декількох значеннях $L = 3 \text{ мкм}, 5 \text{ мкм}, 10 \text{ мкм}$.

На вставці до рис. 5.7 показано відносну зміну величини ефективності випромінювання $\frac{\eta}{\eta_0}$ в результаті зміни зарядового стану дислокацій, залежно від часу інжекції неосновних носіїв заряду для 2-го деградаційно-відновлювального циклу (ділянка С – Е). На її основі на рис. 5.9 побудована залежність густини дислокацій ρ_D , які впливають на інтенсивність свічення, від часу пропускання струму через діод. Як крива $\frac{\eta}{\eta_0}(t)$, так і $\rho_D(t)$ проявляють тенденцію до насичення, що зумовлено існуванням таких величин ρ_D , коли всі накопичені в полях ДТЛ і ДТІ дислокації остаточно змінять свій зарядовий стан. Видно, що це станеться при $\rho_D = 7 \cdot 10^5 \div 2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$.

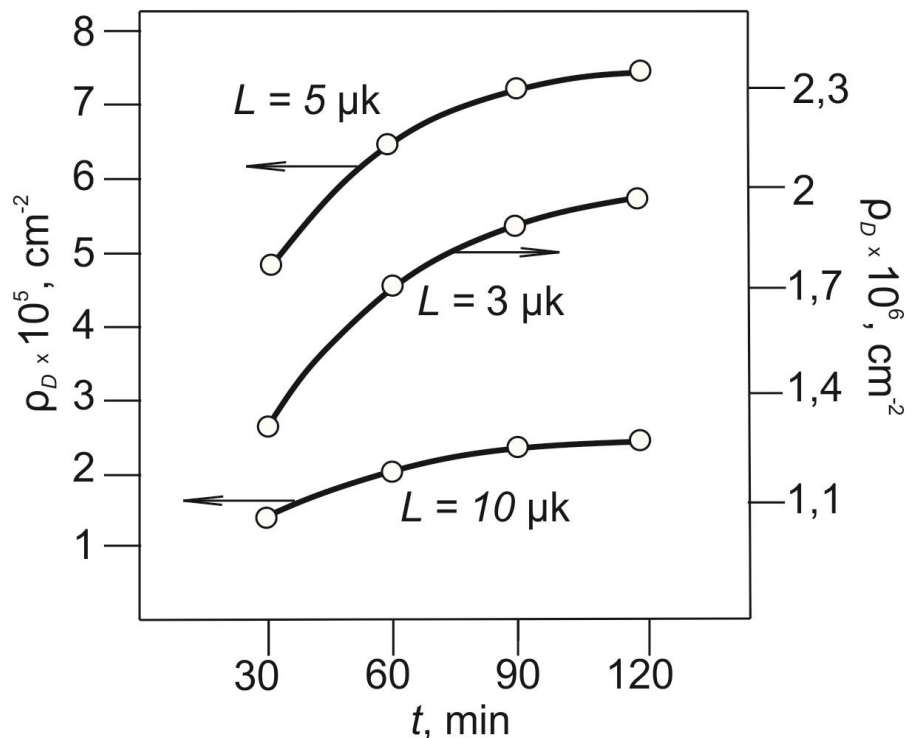


Рис. 5.9 Залежність густини дислокацій, які впливають на свічення, від часу пропускання струму через неопромінений діод для різних дифузійних довжин неосновних носіїв заряду

У роботі [179] виявлено, що в результаті УЗО дифузійна довжина неосновних носіїв заряду бездислокаційного кремнію може зростати вдвічі. Стосовно зразків $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ подібна чутливість L до ультразвуку, ймовірно, не повинна спостерігатись внаслідок значно вищого рівня дефектності твердого розчину. Тому оцінки носять наближений характер; для розрахунку

використано величину дифузійної довжини $L = 3 \div 6$ мкм, характерну для світлодіодів GaP.

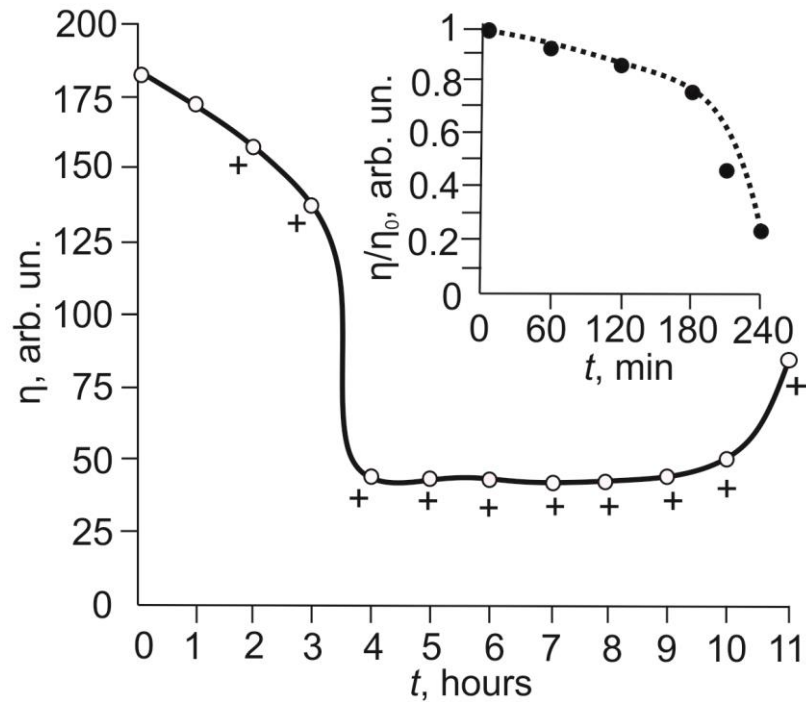


рис. 5.10 Деградаційно-релаксаційна крива одного з циклів УЗО зразка $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, опроміненого електронами з $E = 2$ MeV, $\Phi = 8,24 \cdot 10^{14}$ е/см².

Знак «+» означає введення ультразвуку в зразок. На вставці – зміна ефективності випромінювання залежно від часу інжекції неосновних носіїв заряду

Деградаційно-релаксаційну криву зразка, опроміненого електронами з $E = 2$ MeV, $\Phi = 8,24 \cdot 10^{14}$ е/см² подано на рис. 5.10, на вставці показано залежність $\frac{\eta}{\eta_0}(t)$ для цього ж зразка; на її основі було розраховано залежність ρ_D

(t) (рис. 5.11). Вигляд залежностей як $\frac{\eta}{\eta_0}(t)$, так і $\rho_D(t)$ для опроміненого зразка

якісно інший, хоча тенденція зростання при збільшенні t для обох кривих однаково зберігається. Крива $\rho_D(t)_{\text{опр}}$ відрізняється від $\rho_D(t)_{\text{неопр}}$ існуванням двох нахилів, що характеризують швидкість акустично-стимульованої зміни

заряду дислокацій для опроміненних зразків $\frac{d\rho_{D_1}}{dt} \cong 4.5 \cdot 10^3$ см⁻²·хв⁻¹ та

$\frac{d\rho_{D_2}}{dt} \cong 2 \cdot 10^4$ см⁻²·хв⁻¹ проти $\frac{d\rho_D}{dt} = 2.2 \cdot 10^3$ см⁻²·хв⁻¹ у неопроміненому зразку ($L = 5$

мк). Густина дислокацій в опромінену зразку для часу релаксації $t = 120$ хв майже така ж, як і для неопроміненого ($\rho(t)_{opr} = 10^6 \text{ см}^{-2}$, $\rho(t)_{неopr} = 2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$). Інтенсивне накопичення безвипромінювальних центрів радіаційного походження у межах ДТЛ та ДТП, стимульованих рухом дислокацій, розпочинається лише при значному часі УЗ-експозиції ($t > 3$ год), що свідчить про доволі високий рівень дефектності вихідних зразків.

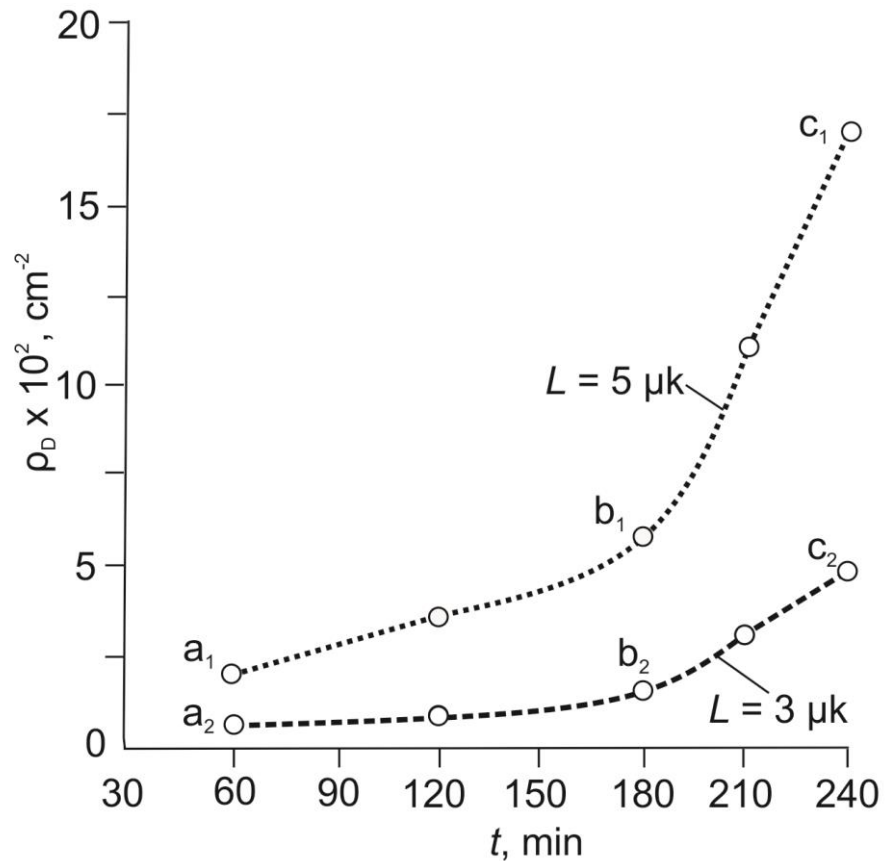


рис. 5.11 Залежність густини оптично-активних дислокацій у світлодіоді $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, опромінену електронами з $E = 2 \text{ MeV}$, $\Phi = 8,24 \cdot 10^{14} \text{ e/cm}^2$ від часу пропускання струму для $L = 3 \mu\text{m}$ і $L = 5 \mu\text{m}$

Очевидно, що присутність радіаційних дефектів, введених дозою $\Phi = 8,24 \cdot 10^{14} \text{ e/cm}^2$ стає вирішальним чинником, що різко змінює співвідношення між числом безвипромінювальних переходів за участі дислокацій та порушень структури радіаційного походження на користь останніх. Існування двох нахилів залежностей $\rho_D(t)$ може бути свідченням

формування великомасштабних скупчень простих дефектів в області дислокаційних сіток, ініційованого тривалою УЗО.

Висновки до розділу 5

Показано, що температурний зсув спектрів світлодіодів GaAsP у бік менших енергій квантів є наслідком температурної зміни ширини забороненої зони напівпровідника. Падіння інтенсивності їхнього свічення в інтервалі температур 77-300 К спричинене тепловою іонізацією зв'язаних екситонів.

Існування ділянки ВДО у верхній ділянці ВАХ очевидно зумовлене присутністю компоненти GaP у твердому розчині GaAsP. Опромінення електронами з $E = 2$ MeV зменшує інтенсивність випромінювання внаслідок введення у кристал центрів безвипромінювальної рекомбінації. Швидкість деградації інтенсивності свічення діодів під дією швидких електронів виявляється однаковою для зразків із різним вмістом фосфору.

Виявлено, що УЗО спричиняє виникнення низки деградаційно-відновлювальних процесів у світлодіодах GaAs_{1-x}P_x. У пасивному режимі це виражається зростанням інтенсивності свічення після тривалого зберігання ($t = 12$ год), а в робочому режимі спостерігається зменшення величини випромінювання. Подальше введення УЗ підвищує ефективність випромінювальної рекомбінації.

Часткове зростання інтенсивності свічення на початкових циклах УЗО пов'язується з поглинанням безвипромінювальних центрів рухомими дислокаціями, активованими УЗ-хвилею. Релаксаційне падіння яскравості діода при пропусканні струму зумовлене зміною зарядового стану дефектів, що входять до складу ДТЛ та ДТП, і які служать центрами безвипромінювальної рекомбінації.

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ

1. Ідентифіковано лінії спектру випромінювання зелених промислових світлодіодів. Встановлено, що основна смуга свічення зумовлена рекомбінацією екситона, зв'язаного на домішкових атомах азоту, які займають сусідні місця в підгратці фосфору (NN_1 -лінія). Лінія меншої інтенсивності, розташована в білякрайовій області спектра, виникає в результаті анігіляції екситона, локалізованого на ізольованому атомі N. У спектрі присутні також фононні репліки обох ліній. При збільшенні величини струму через p - n -перехід інтенсивність лінії, зумовленої анігіляцією екситона на окремому атомі азоту, безперервно зростає, а основної (NN_1) - зменшується. Найімовірніша причина перерозподілу інтенсивностей – зміна перерізу захоплення ННЗ на кожен із центрів при зростанні рівня інжекції.

2. Встановлено, що формуванні білякрайової смуги випромінювання з максимумом $h\nu_{\max} = 2,206$ еВ червоних світлодіодів GaP при $I = 20$ мА, $T = 77$ К можуть приймати участь донорно-акцепторні переходи між неконтрольованою домішкою – оловом та основною легуючою – цинком, а її головною особливістю є зростання інтенсивності – при малих струмах (до ~ 50 мА) та, зумовлене тепловим ефектом падіння – при великих ($I > 90$ мА). В основі механізму випромінювання додаткової смуги можуть бути донорно-акцепторні переходи між основною домішкою легування Zn та неконтрольованим донором Sn. Основна смуга випромінювання $h\nu_{\max} = 1,845$ еВ характеризується аномально великою шириною, що може бути зумовлено внутрішньою структурою пастки Zn-O, на якій зв'язується екситон.

3. Форма ВАХ світлодіодів фосфіду галію при низьких температурах свідчить, що розвиток ВДО зумовлений дією внутрішнього позитивного зв'язку, керованого струмом. Різке зменшення провідності діода на N -ділянці ВДО може бути зумовлене міждолинним перенесенням електронів із долини X_1^c у розташовану вище долину X_3^c , в якій ефективна маса носіїв більша. Підвищення прикладеної до зразка напруги призводить до перенесення носіїв струму з бічної долини X_3^c в центральну Γ_1^c , де ефективна маса m_e^* стає на два

порядки меншою, внаслідок чого розвивається *S*-ділянка ВДО. Існування ділянки ВДО у твердому розчині GaAsP на верхній ділянці ВАХ, очевидно, зумовлене присутністю компоненти GaP.

4. Дозова залежність при опроміненні електронами з $E = 2$ MeV є сумою двох компонент – швидкої (при малих дозах) та повільної (при більших), причому швидка є наслідком руйнування екситонів полями радіаційних дефектів, а повільна – виникає при введенні в кристал рівнів безвипромінювальної рекомбінації. Показано, що крива деградації інтенсивності електролюмінесценції може бути використана для визначення коефіцієнта радіаційного пошкодження часу життя носіїв струму. Для $E_{el} = 2$ MeV та для діодів GaP він виявляється рівним $k_{\tau} = 1.5 \cdot 10^7$ с·см⁻².

5. Відновлення свічення опромінених діодів при ізохронному відпалі двостадійне (150 ÷ 200 °C та 275 ÷ 325 °C) з центрами стадій, які описують відпал базових областей діода. У червоному зразку, де рекомбінаційні центри зосереджені в *p*-області, основною є друга стадія відпалу, на якій зникають вакансії галію. Після $T > 350$ °C інтенсивність свічення монотонно зменшується внаслідок зростання рівня дефектності *p*-області діода при високих температурах відпалу, а також погіршується величина оптичного пропускання матеріалу лінзового покриття.

5. Виявлено, що УЗО спричиняє виникнення низки деградаційно-відновлювальних процесів у світлодіодах GaAs_{1-x}P_x. Під час релаксації відбувається процес відновлення, що виражається зростанням інтенсивності свічення після тривалого зберігання ($t = 12$ год), а в робочому режимі спостерігається зменшення величини випромінювання. Подальше введення УЗ підвищує ефективність випромінювальної рекомбінації. Часткове зростання інтенсивності свічення на початкових циклах УЗО пов'язується з поглинанням безвипромінювальних центрів рухомими дислокаціями, активованими УЗ-хвилею. Релаксаційне падіння яскравості діода при пропусканні струму зумовлене зміною зарядового стану дефектів, що входять до складу ДТЛ та ДТП, і які служать центрами безвипромінювальної рекомбінації.

6. На зворотних ВАХ зелених та червоних GaP-світлодіодів існують ділянки тунельного і лавинного пробоїв. У межах $I \approx 10^{-1} \div 3 \cdot 10^{-2}$ А протікання струму забезпечується участю обох видів носіїв, причому електронна компонента переважає. При $I > 3 \cdot 10^{-2}$ А основну роль у механізмі протікання струму відіграє опір бази діода; середнє значення цієї величини близьке до $R_6 = 162$ Ом. Опромінення діодів GaP призводить до зменшення зворотних струмів.

ПЕРЕЛІК НАУКОВИХ ПРАЦЬ ЗА МАТЕРІАЛАМИ ДИСЕРТАЦІЇ

1а. О.І. Власенко, В.П. Велешук, П.Г. Литовченко, Є.В. Малий, І.В. Петренко, М.Б. Пінковська, В.П. Тартачник *Вплив радіаційних дефектів на електричні характеристики фосфід-галієвих світлодіодів* // XX-а щорічна наукова конференція ІЯД НАН України 28 січня – 1 лютого 2013 р.: Тези доповідей, с. 112 (2013)

2а. О. В. Конорева, П. Г. Литовченко, Є. В. Малий, І. В. Петренко, М. Б. Пінковська, В. П. Тартачник, В. В. Шлапацька *Поверхневий розподіл інтенсивності свічення фосфід-галієвих світлодіодів* // Ядерна фізика та енергетика Т.14, №2, сс. 158-162 (2013)

3а. P. Litovchenko, I. Petrenko, O. Konoreva, E. Malyj, M. Pinkovska, O. Radkevych *Influence of structural factors on luminescence of red GaP light emitting diodes* // VIII international school-conference “Actual problems of semiconductor physics”, June 25-28, 2013 Drohobych, Ukraine: Abstract book, pp. 85-86 (2013)

4а. P. Litovchenko, V. Tartachnyk, I. Petrenko, E. Malyj, A. Kovalenko, O. Konoreva, V. Shlapatska *Electroluminescence of initial irradiated serial GaP light emitting diodes* // VIII international school-conference “Actual problems of semiconductor physics”, June 25-28, 2013 Drohobych, Ukraine: Abstract book, p. 87 (2013)

5а O.Gontaruk, A. Kovalenko, E. Malyj, I. Petrenko, M. Pinkovska, L. Polivtcev, V.Tartachnyk *The effect of fast particles' irradiation on electrooptical properties of GaP LEDs* / 10-th International Conference “Interaction of Radiation with Solids”, September 24-27, Minsk, Belarus – 2013, pp. 76-77 (2013)

6а. O.N. Gontaruk, A.V. Kovalenko, O.V. Konoreva, E.V. Malyj, I.V. Petrenko, M.B. Pinkovs'ka, V.P. Tartachnyk / *Electroluminescence of commercial GaP green light-emitting diodes* // Journal of Applied Spectroscopy, Vol. 80, No. 6, pp. 851-854 (2014)

7а. Є. В. Малий, О. В. Конорева, П. Г. Литовченко, І. В. Петренко, М. Б. Пінковська, В. П. Тартачник *Інжекційна люмінесценція зелених світлодіодів*

GaP // XXI щорічна наукова конференція ІЯД НАН України 27-31 січня 2014 р.:
Тези доповідей, сс. 140-141 (2014)

8а І. В. Петренко, О. В. Конорева, Є. В. Малий, М. Б. Пінковська, В. М. Попов, В. П. Тартачник Електрооптичні характеристики світлодіодів $GaAs_{1-x}P_x$
// XXI щорічна наукова конференція ІЯД НАН України 27-31 січня 2014 р.:
Тези доповідей с. 144 (2014)

9а. O.V. Konoreva, V.P. Tartachnyk, E.V. Malyj, I.V. Petrenko, V.M. Popov,
M.B. Pinkovska *Electric-optical properties of $GaAs_{1-x}P_x$ light-emitting diodes* //
Щорічник ІЯД НАН України 2013: Київ, с. 93 (2014)

10а О. Konoreva, E. Malyj, S. Mamykin, I. Petrenko, M. Pinkovska, V. Tartachnyk *Influence of complex defects on electrophysical properties of GaP light-emitting diodes* // *Semiconductor physics, Quantum Electronics & Optoelectronics* v.17 №2 pp. 184-187 (2014)

11а Куліш М.П., Дмитренко О.П., Мельник О.П., Малий Є.В., Тартачник В.П., Шлапацька В.В. *Оцінка дозового розподілу в області пенумбри з використанням світлодіодних структур* // IV International Conference “Medical physics – the current status, problems ways of development. Innovation technologies” Book of Abstracts. October 23-24, p.15 (2014)

12а О. В. Конорева, Є. В. Малий, І. В. Петренко, М. Б. Пінковська, В. П. Тартачник, В. В. Шлапацька Електрофізичні та оптичні характеристики фосфідо-галієвих діодів, опромінених електронами з $E = 2$ MeV // *Ядерна фізика та енергетика* т. 15 №4 pp. 349-352 (2014)

13а М. Kulish, O. Dmytrenko, O. Melnyk, E. Malyi, M. Pinkovska, V. Tartachnyk, V. Shlapatska. Evaluation of dose distribution in penumbra area by using light-emitting structures *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Радіофізика та електроніка*, №1-2 (21-22), с. 61-63 (2014)

14а. Є. В. Малий, О. П. Мельник, М. В. Литовченко, М. Б. Пінковська, В. П. Тартачник, В. В. Шлапацька / Перспективи застосування світлодіодних структур у медичній практиці // Тези доповідей XXII щорічної наукової конференції ІЯД НАН України 26 - 30 січня 2015р. с.127-128 (2015)

15а І. В. Петренко, О. В. Конорева, В. І. Куц, М. В. Литовченко, П. Г. Литовченко, Є. В. Малий, М. Б. Пінковська, В. П. Тартачник Особливості впливу опромінення частинками різних видів на вольт-амперні характеристики GaP-світлодіодів // Тези доповідей XXII щорічної наукової конференції ІЯД НАН України 26 - 30 січня 2015 р. с. 129-130 (2015)

16а О. М. Гонтарук, О. В. Конорева, М. В. Литовченко, Є. В. Малий, І. В. Петренко, М. Б. Пінковська, В. П. Тартачник Особливості електрооптичних характеристик світлодіодів фосфіду галію в умовах високих рівнів інжекції // Ядерна фізика та енергетика т.16 №1 pp. 56-59 (2015)

17а O.V. Konoreva, M.V. Lytovchenko, Ye.V. Malyi, I.V. Petrenko, M.B. Pinkovska, V.P. Tartachnyk, V.V. Shlapatska Degradation of electrooptical characteristics of serial GaP light-emitting diodes, caused by fast electrons // Semiconductor physics, Quantum Electronics & Optoelectronics v.18, No. 3, pp. 312-316 (2015)

18а В. Г. Воробйов, О. В. Конорева, Є. В. Малий, М. Б. Пінковська, В. П. Тартачник, В. В. Шлапацька Вплив опромінення електронами з енергією 2 MeV на зворотні струми фосфід-галієвих світлодіодів // Ядерна фізика та енергетика т. 16, №3, с. 238 – 241 (2015)

19а О.В. Конорева, Е.В. Малий, И.В. Петренко, М.Б. Пинковская, В.П. Тартачник Особенности электрофизических характеристик исходных и облученных светодиодов GaP // 11-я Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом», 23-25 сентября 2015 г., Минск, Беларусь, с. 113 – 115 (2015)

20а О. М. Гонтарук, О. В. Конорева, П. Г. Литовченко, Є. В. Малий, І. В. Петренко, М. Б. Пінковська, В. П. Тартачник, В. В. Шлапацька Особливості впливу проникної радіації на вольт-амперні характеристики прямозміщених світлодіодів GaP // Питання атомної науки і техніки. Серія «Фізика радіаційних пошкоджень і радіаційне матеріалознавство (99)», № 5, с. 28 – 31 (2015)

21а Є. В. Малий, М. В. Литовченко, Я. М. Оліх, І. В. Петренко, В. П. Тартачник *Акустостимульовані процеси релаксації у вихідних та опромінених світлодіодах GaAs_{1-x}P_x* // XXIII щорічна наукова конференція ІЯД НАН України, Київ, 1-5 лютого 2016 р.: Тези доповідей, с. 125-126 (2016)

22а В. П. Тартачник, Є. В. Малий, Г. П. Гайдар, О. В. Конорева, М. Б. Пінковська *Від'ємний диференційний опір у світлодіодах GaP* // XXIII щорічна наукова конференція ІЯД НАН України, Київ, 1-5 лютого 2016 р.: Тези доповідей, с. 130-131 (2016)

23а О. V. Konoreva, M. V. Lytovchenko, Ye. V. Malyi, Ya. M. Olikh, I. V. Petrenko, M. B. Pinkovska, V. P. Tartachnyk *Acoustic-stimulated relaxation of GaAs_{1-x}P_x LEDs electroluminescence intensity* // *Semiconductor physics, Quantum Electronics & Optoelectronics* v.19, No. 1, pp. 34 – 38 (2016)

24а О. В. Конорева, Є. В. Малий, Я. М. Оліх, І. В. Петренко, М. Б. Пінковська, О. І. Радкевич, В. П. Тартачник *Особливості екситонного випромінювання червоних фосфід-галієвих світлодіодів* // *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології* т. 13, №1, с. 41 – 48 (2016)

25а О. М. Гонтарук, О. V. Konoreva, Ye. V. Malyi, I. V. Petrenko, M. B. Pinkovska, O. I. Radkevych, V. P. Tartachnyk *Low doses effect in GaP light-emitting diodes* // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics* v.19, No. 2. pp. 183 – 187 (2016)

26а Є. В. Малий, Я. М. Оліх, І. В. Петренко, М. Б. Пінковська, О. І. Радкевич, В. П. Тартачник *Акусто-дислокаційна взаємодія у світлодіодних структурах* // VII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників, Дніпро, Україна 26-30 вересня 2016 р.: Тези доповідей, с. 221-222 (2016)

27а G. Gaydar, O. Konoreva, Ye. Malyi, Ya. Olikh, I. Petrenko, M. Pinkovska, O. Radkevych, V. Tartachnyk *About bond model of S-type negative differential resistance in GaP LEDs* // *Superlattices and Microstructures* v.104, pp. 316 – 320 (2017)

28а Г. П. Гайдар, О. М. Гонтарук, Є. В. Малий, Я. М. Оліх, М. Б. Пінковська, В. П. Тартачник / *Вплив акустичної обробки та електронного*

опромінення на мікроплазмове свічення фосфід-галієвих світлодіодів // XXIV щорічна наукова конференція ІЯД НАН України, Київ, 10-13 квітня 2017 р.: Тези доповідей, сс. 141-142 (2017)

29a O. Konoreva, Ye. Malyi, P. Litovchenko, I. Petrenko, M. Pinkovska, O. Radkevych, V. Tartachnyk Effect of highly energetic electron current on thin films of luminescence $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ structures // Materials of scientific and technical conference 'Laser technologies. Laser and their application', June 7-9, 2017, Truskavets, Ukraine, p.29-31 (2017)

30a Є. В. Малий, В. П. Велешук, І. В. Петренко, В. П. Тартачник, О. І. Власенко, З. К. Власенко, М. П. Киселюк / Вплив УЗ-навантаження на електролюмінесцентні характеристики світлодіодів ультрафіолетового випромінювання // XXV щорічна наукова конференція ІЯД НАН України, Київ, 16-20 квітня 2018 р.: Тези доповідей, сс. 134-135 (2018)

31a Є.В. Малий, О.В. Конорева, В.П. Тартачник, П.Г. Литовченко, В.В. Борщ, О.М. Гонтарук, М.В. Завада / Особливості електрофізичних характеристик вихідних та опромінених електронами з $E = 2$ МеВ світлодіодів $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ // XXVI щорічна наукова конференція ІЯД НАН України, Київ, 8-12 квітня 2019 р.: Тези доповідей (2019)

32a V. Veleschuk, A. Vlasenko, Z. Vlasenko, I. Petrenko, Ye. Malyi, V. Borshch, O. Borshch, A. Shefer Current-voltage characteristic and electroluminescence of UV LEDs 365 nm at liquid nitrogen temperature // Optica Applicata v.49 No.1 pp. 125-133 (2019)

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Шуберт Ф. Е. Светодиоды. М.: ФизМатЛит. 2008.
2. Берг А., Дин П. Светодиоды. – М.: Мир, 1979. – 687 с.
3. Bučinskas A., Volyniuk D., Danyliv Y., Grazulevicius J. V., Baryshnikov G., Minaev B., Ivaniuk K., Cherpak V., Stakhira P. N-annelated perylenes as effective green emitters for OLEDs. RSC Advances. 2015. V. 5. No. 95. P. 78150-78159.
4. Seo H.W., S.Y. Bae, J. Park, H. Yang, M. Kang, S. Kim, J.C. Park, and S.Y. Lee, Appl. Phys. Lett 82, 3752 (2003).
5. Liu F., Y.J. Song, Q.R. Xing, M.L. Hu, Y.F. Li, C.L. Wang, L. Chai, W.L. Zhang, A.M. Zheltikov, and C.Y. Wang, IEEE Photon. Technol. Lett. 22, 814 (2010).
6. McIntosh D., Q.G. Zhou, F.J. Lara, J. Landers, and J.C. Campbell, IEEE Photon. Technol. Lett. 23, 878 (2011).
7. В.Ф. Агениян Основы фотоники полупроводниковых кристаллов и наноструктур С.П.-2007 с. 132
8. В. В. Емцев, Т. В. Машовец Примесные и точечные дефекты в полупроводниках Монография. — М.: Радио и связь, 1981. — 248 с.
9. Logan R. A., White H.G., and Trumbore F. A. “p-n junctions in compensated solution grown GaP” /. Appl. Phys. 38, 2500 (1967a).
10. Юнович А.Э. Излучательная рекомбинация и оптические свойства фосфида Галлия // Излучательная рекомбинация в полупроводниках. — М.: Наука, 1972.-224-304 с.
11. Logan R. A., White H. G., and Trumbore F. A. “p-n junctions in GaP with external electrolumi-nescence efficiencies ~ 2% at 25 °C” Appl. Phys. Lett. 10, 206 (1967b).
12. Logan R. A., White H. G., and Wiegmann W. “Efficient green electroluminescent junctions in GaP” Solid State Electron. 14, 55 (1971).
13. Соболев М.М., Никитин В.Г. Высокотемпературный диод на основе эпитаксиальных слоев GaP // Письма в ЖТФ, 1998. – Т. 4. – №9. – С. 1-7.

14. Gauthier J.-P., Robert C., Almosni S., Cornet C., Léger Y. Burin, IEEE 26th International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM) (2014), pp.1–2.
15. Monney P.M., Kennedy T.A., Small M.B. // Physica. 1983. 116B. P. 431.
16. Brunwin R.F., Dean Pj., B. Hamilton, J. Holdgkinson, A.R. Peaker // Solid State Electron, 1981, v.24, p. 249-256
17. Pyshkin S., John Ballato, Michael Bass, Giorgio Turri. Evolution of Luminescence from Doped Gallium Phosphide over 40 Years // Journal of Electronic Materials. May 2009, Volume 38, Issue 5, pp 640–646.
18. Zhang Yong, B. Fluegel, A. Mascarenhas, H. P. Xin, C. W. Tu. Optical transitions in the isoelectronically doped semiconductor GaP:N: An evolution from isolated centers, pairs, and clusters to an impurity band // PHYSICAL REVIEW B, VOLUME 62, NUMBER 7, 2000-I, pp. 4493-4500.
19. Hatami F., V. Lordi, J. S. Harris, H. Kostial, W. T. Masselink. Red light-emitting diodes based on InP/GaP quantum dots // JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 97, 2005, pp. 96-106.
20. Characterization of closed space vapor transport GaP epitaxial layers // J. Mimila-Akroyo, J. Diaz, M. B. Derbali, H. Maaref, S. Alaya.D. Stievenard, J. C. Bourgoïn // Journal of Electronic Materials. December 1996, Volume 25, Issue 12, pp 1851–1857.
21. Бабичев А.В., Бутко В.Ю., Соболев М.С., Никитина Е.В. Электролюминесценция наногетероструктур $\text{GaP}_x\text{NyAs}_{1-x-y}$ через прозрачный электрод, сформированный из CVD-графена // Физика и техника полупроводников, 2012, том 46, вып. 6. – С. 815-819.
22. W.A. Brantley, O.I. Lorimor, P.D. Dapkus, S.E. Haszko, R.H. Saul Effect of dislocations on green electroluminescence efficiency in GaP grown by liquid phase epitaxy // J. Appl. Phys. V.46, No.6 2629-2637 (1975)
23. Lin C.F., D. Ingerly, and Y. Chang, Appl. Phys. Lett. 69, 3543 (1996).
24. Blank T., Y.A. Goldberg, O. Konstantinov, V. Nikitin, and E. Posse, Technol. Phys. Lett. 30, 806 (2004).

25. Cheng W.-C. and H.-L. Lin, *Jpn. J. Appl. Phys.* 45, 8556 (2006).
26. Xu Q. and L.-W. Yang, *IEEE Trans. Electron Dev.* 58, 2582 (2011).
27. Sawada T., Y. Izumi, N. Kimura, K. Suzuki, K. Imai, S.-W. Kim, and T. Suzuki, *Appl. Surf. Sci.* 216, 192 (2003).
28. Tan C., A.A. Aziz, and F. Yam, *Appl. Surf. Sci.* 252, 5930 (2006).
29. M. von der Emde, D. Zahn, C. Schultz, D. Evans, and K. Horn, *Appl. Surf. Sci.* 70, 507 (1993).
30. Choi Y.-Y., S. Kim, M. Oh, H. Kim, and T.-Y. Seong, *Superlatt. Microst.* 77, 76 (2015).
31. Jang J.-S., S.-J. Park, and T.-Y. Seong, *J. Vac. Sci. Technol. B* 17, 2667 (1999).
32. Муравский Б.С., Кузнецов В.И. Холодная эмиссия с поверхностных состояний и отрицательное сопротивление в контакте металл – полупроводник // Некоторые вопросы общей и теоретической физики и математики. – Краснодар, КГПИ, 1968. – 272 с.
33. Bhargava R.N. Negative resistance in GaP electroluminescent diodes // *Appl. Phys. Lett.* - 1969. - Vol. 14, No. 6. - P. 193 - 195.
34. Maeda K. Double injection in GaP electroluminescent diodes // *Jap. J. Appl. Phys.* - 1970. - Vol. 9, No. 1. - P. 71 - 80.
35. Manzhara V.S., Tartachnyk V.P. Nature of negative differential resistance of GaP light diodes // *Ukr. J. Phys.* 2001. - Vol. 46, No. 2. - P. 196 - 200.
36. O.V. Konoreva, P.G. Litovchenko, V.Ya. Opilat (eds.) Problems of atomic science and technology, Physics of radiation effect and radiation material science, **92**, pp. 140-144 (2008)
37. О. В. Конорева, В. Ф. Ластовецкий, П. Г. Литовченко, В. Я. Опилат, Ю. Г. Гришин, І. В. Петренко, М. Б. Пінковська, В. П. Тартачник Особливості струмових нестабільностей фосфідо-галієвих світлодіодів, опромінених нейтронами Доповіді НАН України №3, с.71-76 (2008)
38. Kladko V.P., Datsenko L.I., Manninen S., Galambosi Sz. Effect of Structure Perfection of Polar Crystals on Friedel Intensity Ratio for X-Ray Reflections in the

Region of Resonant Frequencies // *Металлофиз. новейшие технол.*, 2001. – т. 23. – № 12. – С. 1595-1605.

39. V.A. Krasnov, Yu.M. Shwarts, M.M. Shwarts, D.P. Kopko, A.M. Fonkich, S.Yu. Yerochin, S.V. Shutov, N.I. Sypko. Investigations of thermometric characteristics of p+-n - type GaP diodes. 2008. pp. 16-25.

40. S. Brown, A.I. Springhorpe Defects in Epitaxial Gallium Phosphide Layers *Phys. St. Sol. V.7 No.2* pp. 495-502 (1971)

41. Dapkus P.D., Henry C.H.. *Appl. Phys.*, 47, 4061 (1976).

42. Торчинская Т.В., Шматов А.А., Строчков В.И., Шейнкман М.К.. *ФТП*, 20, 701 (1986).

43. Торчинская Т.В., Бердинских Т.Г., Корабаев А.Г.. *ЖТФ*, 59, вып.18, 134 (1989).

44. Вавилов В.С., Кив А.Е., Ниязова О.Р.. Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках (М., Наука, 1981) гл. 8, с. 316.

45. Зайцев С.Н. Контроль и оценка радиационной стойкости GaP- (Zn-O) светодиодов при облучении нейтронами / С.Н. Зайцев // *Технические науки в России и за рубежом (II): материалы междунар. заоч. науч. конф. (г. Москва, ноябрь 2012 г.)*. – М.: Буки-Веди, 2012. – С. 29–34.

46. Иняков В.В., Моос Е.Н., Шрайнер Ю.А. Влияние когерентного электромагнитного излучения на эпитаксиальные диодные структуры фосфида галлия // *Физика и техника полупроводников*, 1999. – Т. 33, вып. 4. – С. 499-500.

47. В.Г. Воробйов, О.В. Конорева, О.С. Литвин, І.В. Петренко, М.Б. Пінковська, В.П. Тартачник Неруйнівний контроль поверхні фосфіду галія *Методи та прилади контролю якості*, № 27, с. (2011)

48. Зайцев С.Н. Контроль и оценка радиационной стойкости GaP- (Zn-O) светодиодов при облучении нейтронами / С.Н. Зайцев // *Технические науки в России и за рубежом (II): материалы междунар. заоч. науч. конф. (г. Москва, ноябрь 2012 г.)*. – М.: Буки-Веди, 2012. – С. 29–34.

49. Зайцев С.Н. Влияние нейтронов, протонов, электронов и гамма-квантов на вольт-амперные характеристики GaP (Zn-Te (S)-N) светодиодов // Молодой учёный. – 2012. – № 12 (47). – С. 67-70.
50. Званцев А.А., Крамер-Агеев Е.А., Рыжиков И.В. Радиационные изменения характеристик светоизлучающих pn-переходов из фосфида галлия // Препринт МИФИ. М., 1988. – 13 с.
70. V. V. Inyakov, E. N. Moos, and Yu. A. Shrainer. Effect of laser radiation on GaP epitaxial diode structures. *Semiconductors* 33 (4), April, 477-478 (1999)
51. Barnes C. E. Neutron damage in GaP : Zn,O light- emitting diodes // *Journal of Applied Physics* 48, 1921 (1977); <https://doi.org/10.1063/1.323949>
52. Barnes C. E. A comparison of gamma-induced degradation and forward bias-induced degradation in GaP:Zn,O LEDs. *Journal of Electronic Materials*. July 1978, Volume 7, Issue 4, pp 589–617.
53. Barnes C. E. The effect of gamma irradiation and forward bias on the 76 K electroluminescence spectrum of GaP:Zn,O. *Journal of Electronic Materials* May 1979, Volume 8, Issue 3, pp 377–389.
54. A. Borzakovskyj, O. Gontaruk, V. Kochkin, P. Litovchenko, V. Opilat,, I. Petrenko, V. Tartachnyk Radiation influence on characteristics of GaP light emitting diodes *Functional Materials* v.16, No.13, p.313-318 (2009)
55. Yutaka Ohno and Seiji Takeda Study of Electron-Irradiation-Induced Defects in GaP by In-situ Optical Spectroscopy in a Transmission Electron Microscope *Electron Microsc* 45: 7 3-78 (1996)
56. Бумай Ю.А., Бобученко Д.С., Васьков О.С. Оптические и электрические свойства облученных быстрыми электронами светодиодов на основе гетеро структур // Вестник полоцкого государственного университета. – 2015. - №12. – С. 82-89.
57. M. Palczewskaa, J. Jasinski, K. Korona, M. Kaminska, E. D. Bourret, A. G. Elliot. Antisite defects created in neutron irradiated GaP crystals. *J. Appt. Phys.* 78 (6), 15 September, 3680-3686 (1995)

58. І.М. Вишневецький, О. М. Гонтарук, О.В. Конорева, П. Г. Литовченко, В. С. Манжара, М. Б. Пінковська, В.П. Тартачник Комп'ютерне моделювання структурних пошкоджень у монокристалах фосфіду галію Доповіді Національної академії наук України, №3 с. 92-98 (2012)
59. L.C. Kimerling, P. Petroff, H.J. Leamy Injection-stimulated dislocation motion in semiconductors Appl. Phys. Lett v.28 No.6 pp.297-300 (1976)
- 60 T. Endo, T.Nishimura, K. Nakakuki, M. Kitamura, K. Sugiyama DLTS Study for Energy-Broadening of the Defect level on Introducing Radiation Damage in GaP Japanese Journal of Applied Physics v.27, No.11, pp.2107-2112 [4] (1988)
61. Endo T., Nishimura T., Nakakuki K., Kitamura M., Sugiyama K. DLTS study for energy-broadening of the defect level on introducing radiation damage in GaP // Jap. Journ. of Appl. Phys. – 1988. – Vol. 27, No. 11. – P.2107-2112.
62. Endo T., Hirosaki Yu., Uchida E., Miyake H., Sugiyama K. Deep levels in electron-irradiated GaP at 10 MeV // Jap. Journ. of Appl. Phys. – 1989. – Vol. 28, No. 10. – P.1864-1870.
63. M.A. Zaidi, M. Zazoui, J.C. Borgoin. Defects in electron irradiated n-type GaP // J. Appl. Phys., 78 (8), pp.4948-4952 (1993)
64. О. Гонтарук, О. Конорева, Р. Литовченко, В. Манжара, В. Опілат, М. Пінковська, В. Тартачник Radiative recombination in initial and electron-irradiated GaP crystals Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, 2010. V. 13, N 1. P. 30-35
65. Андреев В.М., Долгунов Л.М, Третьяков Д.Н. Жидкосная эпитаксия в технологи полупроводниковых приборов, 1975. – М.: Советское радио. – 328с.
66. Коршунов Ф.П. Влияние облучения быстрыми электронами на электролюминисценцию GaP:N p – n-структур / Ф.П. Коршунов, С.М. Самонов, А.А. Антошин // Журнал прикладной спектроскопии – 1988 – Т.– 49, №5 – С. 785-789.
67. Hontaruk O., Konoreva O., Litovchenko P., Manzhara V., Opilat V., Pinkovska M., Tartachnyk V. Radiative recombination in initial and electron-

irradiated GaP crystals // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. – 2010. – V. 13, №1. – P. 30-35.

68. A. V. Gomonnai, D. B. Goyer, O. O. Goushcha, Yu. M. Azhniuk*, I. G. Megela, M. Kranjcec Radiative recombination in electron-irradiated GaP crystals *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* Vol. 5, No. 3, p. 641 – 646 (2003)

69. І. В. Коляденко, П.Г. Литовченко, В.Я. Опилат, І.В. Петренко, В.П. Тартачник, В. І. Хіврич Деградація фосфідо-галієвих світлодіодів, обумовлена радіаційними дефектами *Фізика і хімія твердого тіла*, т.7, №1, с.184-188 (2006)

70. П.Г. Литовченко, В.С. Манжара, В.Я. Опилат, І.В. Петренко, В.П. Тартачник, В.М. Шапар Випромінювальна рекомбінація в опроміненному фосфіді галію *Фізика і хімія твердого тіла* т.6, №1, с.50-56 (2005)

71. Гонтарук А.Н., Крайчинський А.М., Литовченко П.Г. Деградаційно релаксаційні процеси у фосфіді галію, спричинені радіацією та термічною обробкою // *Вопр. ат. науки и техники*. – 1998. – 5, №71. – С. 29-31

72. Konoreva O., Litovchenko P., Opilat V., Pinkovska M., Tartachnyk V. Degradation-relaxation processes stimulated by structural defects in green gallium phosphide light-emitting diodes // *Ukr. J. Phys.* – 2006. – V.5, №11-12. – P. 1119-1125.

73. A. Borzakovskyj, O. Gontaruk, V. Kochkin, P. Litovchenko, V. Opilat, I. Tartachnyk Radiation influence on characteristics of GaP light emitting diodes *Functional Materials* v.16, No.13, p.313-318 (2009)

74. В.К. Дубовий, В.І. Кочкін, І.В, Петренко, В.П. Тартачник Вплив нейтронного опромінення на зворотні струми фосфідо-галієвих світлодіодів *УФЖ* т.52, №2, с.172-176 (2007)

75

76

77. K. Kuriyama, Y. Miyamoto, M. Okada Redshift of the longitudinal optical phonon in neutron irradiated GaP *Journal of Applied Physics* v.85, No. 7 (1999)

78. A.S. Epstein, S. Share, R.A. Polimadei, A.H. Herzog. Gamma irradiation and annealing effects in nitrogen-doped GaAs_{1-x}P_x green and yellow LED pp.386-388 (1999)
79. Ф. Ф. Сизов, Ю.Г. Гришин, С.І. Круковський, В.Я. Опилат, І. В. Петренко, Р.К. Савкіна, О.Б. Смірнов, В. П. Тартачник Вплив нейтронного опромінення на характеристики світлодіодів Al_xGa_{1-x}As Доповіді НАН України №5, с.87-93 (2009)
80. K. Kuriyama, K. Ohbora, M. Okada Photoluminescence from transmuted impurities in neutron-transmutation-doped semi-insulating GaP Solid State Communications 113 pp. 415–418 (2000)
81. A. Polity, Th. Abgarjan, R. Krause-Rehberg. Defects in electron irradiated GaP studied by positron lifetime spectroscopy // Appl. Phys. A 60, pp.541-544 (1995)
82. Н.В. Друзенко, В.І. Куц, О.В. Мосолаб, Л.В. Ушата, Ю.Г. Гришин, В.П. Тартачник, Л.І.Чирко, В.Я. Опилат, С.Б. Смирнов, В.Ф. Ластовецький, П.Г. Литовченко Деградаційні та відновні процеси у зворотньо-зміщених фосфід-галієвих діодах, спричинені швидкими нейтронами реактора ВАНТ в.4, №1, с.112-114 (2010)
83. G.A. Sukach Radiation-induced transformation of radiative exciton complexes bound to nitrogen in GaP : N green light-emitting structures Journal of Luminescence 85 p. 121-128(1999)
84. P. Litovchenko, A. Litovchenko, O. Konoreva, V. Opilat, M. Pinkovska, V. Tartachnyk Peculiarities of Neutron Irradiation Influence on GaP Light-emitting Structures // Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics. – 2009. –V.12, № 3. – P. 276-279.
85. G.N. Kojemyakin Influence of ultrasonic vibrations on the growth of semiconductor single crystals // Ultrasonics, 35, pp. 599-604 (1998)
86. Б.Н. Заверюхин, Х.Х. Исмаилов, Р.А. Муминов, Н.Н. Заверюхина, О. Турсункулов Акустимулированная адгезия медных пленок к кремнию // Письма в ЖТФ, т.22 №15, с.25-27 (1996)

87. Н.А. Заверухина, Б.Н. Заверухин, А. Кутлимуратов, Т.М. Хамраев Влияние ультразвука и ультрафиолетового излучения на адгезию металлических покрытий в цветных металлах // Конференция, посвященная 80-летию академика Саидова, Ташкент, 24-25 ноября, с.344-346 (2010)
88. И.В. Островский, А.П. Стебленко, А.Б. Надточий Образование поверхностного упроченного слоя в бездислокационном кремнии при ультразвуковой обработке // ФТП, т.34, №3, с. 257-261 (2000)
89. В.Л. Громашевский, В.В. Дякин, А.Е. Сальков, С.М. Скляр, Н.С. Халимонова. Акустохимические реакции в сульфиде кадмия // УФЖ, т.29, №4, с. 550-554 (1984)
90. И.Б. Ермолович, В.В. Миленин, Р.В. Конакова, Л.Н. Применко, И.В. Прокопенко, В.Л. Громашевский Влияние УЗ-обработки на деформационные эффекты и структуру локальных центров в подложке и приконтактных областях структур $\mu/n-p+-GaAs$ ФТП, т.31, №4, с. 503-508 (1997)
91. А.П. Здебский, М.И. Лисянский, Н.Б. Лукьянчикова, М.К. Шейкнман Влияние УЗО на ВАХ и шумовые характеристики туннельных диодов GaAs // Письма в ЖТФ, т.13, №16, с.1009-1012 (1987)
92. О.І. Лисюк, Я.М. Оліх, О.Я. Оліх, Г.В. Бекетов Особливості дислокаційного поглинання ультразвуку в безсубблочних кристалах CdHgTe // УФЖ, т.59, №1, с. 50-57 (2014)
93. П.И. Баранский, А.Е. Беляев, С.М. Комиренко, Н.В. Шевченко. Механизм изменения подвижности носителей заряда при ультразвуковой обработке полупроводниковых твердых растворов // ФТТ, т.38, №7, с.2159-2162 (1990)
94. А.А. Кусов. Параметрический резонанс между упругой волной и собственными колебаниями ангармонической неоднородности в твердом теле // ФТТ, т.29, №5, с.1574-1575 (1987)
95. А.А. Кусов, А.М. Кондиров, А. Чмель. Собственный механизм возникновения зародышевого дефекта под действием лазерного излучения // ФТТ, т.30, №5, с. 1364-1369 (1988)

96. Brailovsky E.Y., Konozenko I.D., V.P. Tartachnyk Defects in GaP, electron-irradiated FTP, 1975, v.9, with B.4. 769 – 771,
97. Brailovsky E.Y., Yeritzyan G.N., Tartachnyk V.P. Radiation defects in GaP under electron irradiation with $E = 50$ MeV FTP, 1975, v.9, B.9, s.1805-1807.
121. А. Э. Юнович. Оптические явления в полупроводниках. Взаимодействие света с электронами, фононами, примесями. МГУ, 88с. (1991)
122. Ж. Панков. Оптические процессы в полупроводниках, Мир, М., 456 с. (1973)
123. О. Н. Ермаков, В. П. Сушков, Полупроводниковые синтезирующие индикаторы, «Радио и связь», М.,238 с., (1990)
124. Kai Dou, Quiang Hong and Xinui Zhang. Photoluminescence and thermal quenching of free excitons under normal pressure in GaP(N). Journal of Luminescence 40 and 41, pp. 487-488 (1988)
125. Kai Dou, Quiang Hong and Xinui Zhang. Study of Luminescence of GaP(N) under selective excitation of excitons bound to NN1 center. Journal of Luminescence 40-41, pp. 525-526 (1988)
126. J. Cheng and W. M. Yen. Luminescence Decay of excitons bound to nitrogen pairs in GaP:N, Journal of luminescence 39, pp. 233-237 (1988)
127. Thomas D.I., Hopfield J.J., Frosh C.J. Phys. Rev. Lett., 15, 857 (1975)
128. A. Borsakovskiy, O. Hontaruk, V. Kochkin, P. Litovchenko, V. Opilat, I. Petrenko, V. Tartachnyk. Radiation influence on characteristics of GaP light emitting diodes. Functional Materials 16. № 3 (2009) pp. 1-6
129. A. Armitage, T. A. Fisher, M. S. Skolnick, D. M. Whitaker, P. Kinsler and J. S. Roberts. Exciton polaritons in semiconductor quantum microcavities in a high magnetic field // Phys. Rev. B. 55 16395 (1997)
130. V. P. Kochereshko, Ye. L. Ivchenko, D. R. Yakovlev, F. Lavallar. Резонансная оптическая ориентация и выстраивание экситонов в сверхрешетках // Физика твердого тела 40 с. 2228-2235 (1998)

131. S. V. Zaitsev, G. Shomich, A. Forkhel, G. Baher. Magnitooptika i dinamika magnitnogo poliarona v polumagnitnyh kvantovyh tochkah CdSe/ZnMgS // Pisma v ZhETF, 58, s. 402-406 (2007)
132. I. A. Sukach. Radiation-induced transformation of radiative exciton complexes bound to nitrogen in GaP:N green light-emitting structures // Journal of Luminescence 85 121-128 (1999)
133. O. M. Gontaruk, A. V. Kovalenko, O. V. Konoreva, E. V. Malyj, I. V. Petrenko, M. B. Pinkovska, V. P. Tartachnyk Electroluminescence of commercial GaP green light-emitting diodes // Journal of Applied Spectroscopy, Vol. 80, No. 6, pp. 851-854 (2014)
134. O. Madelung Fizika poluprovodnikovyh soedinenii elementov III I V grupp // Moskva, «Mir», s. 477 (1967)
135. Zh. Pankov. Opticheskie protsessi v poluprovodnikakh // Moskva, «Mir» (1973)
136. K. Maeda Temperature dependence of pair band luminescence in GaP // J. Phys. Chem. Solids 26 (1965) 595
137. Natchan M. J., Morgan T. N. Excitation Dependence of Photoluminescence in n- and p- type Compensated GaAs. // Physics of Quantum Electronics. eds. Kelley P. L., Lax B. and Tannenwald P. E. Me Jraw-Hill., 478 (1966)
138. Konoreva O., Litovchenko P., Opilat V. et al. Degradation-relaxation processes stimulated by structural defects in green gallium phosphide light-emitting diodes // Ukr. J. Phys. 2006. - Vol. 5, No. 1 - 12. - P. 1119 - 1125.
139. V.S. Osadchuk, O.V. Osadchuk, Semiconductor devices with negative resistance (Vinnytsia, Ukraine, 2006), p. 162
140. R.V. Konakova, Highly efficiency Gunn diodes of the terahertz range based on indium phosphide epitaxial nanostructures (Ukraine's patent for utility model No. 49990 MPK H01L29/00, H01L47/02 "Gunn diode on indium phosphide" published 25.05.2010, Bul. No. 10)
141. S.G. Novikov, N.T. Gurin, A.V. Berintsev (eds.) News Samara's Scientific Center of Russian Academe of Sciences, **15**, pp. 59-68 (2013)

142. O.O. Ptashchenko, Physical basis of solid-state electronics, (Odesa, Ukraine, 2011), p. 118
143. Peter Lawaetz Sol. St. Comm., **16**, pp. 65-67(1975)
144. M.V. Lupal, A.N. Pikhtin, Semiconductors, **14**, pp.2178-2183 (1980)
145. A.A. Kopylov, A.N. Pikhtin, Semiconductors, **11**, pp. 867-877 (1977)
146. K. Seeger, Semiconductor Physics (Wien: Springer-Verlag, 1973), p.616
147. A.N. Pikhtin Semiconductors, **18**, pp. 425-453 (1977)
148. A.A. Kopylov, A.N. Pikhtin, Semiconductors, **15**, pp. 2164-2169 (1981)
149. Antoshin A.A., Korshunov F.P., Samsonov S.M. Quenching of the individual electroluminescence bands of GaP: Zn,O LEDs under the action of fast electrons // Journal of Applied Spectroscopy 40, No. 5, pp. 758 – 760 (1984) (in Russian)
150. P. Litovchenko, D. Bisello, A. Litovchenko, S. Kanevskyj, V.Opilat, M. Pinkovska, V. Tartachnyk, R. Rando, P. Jiubilato, V. Khomenkov Some features of current-voltage characteristics of irradiated GaP light diodes // Nucl. Instr. and Methods in Phys. Res. A, 552 – pp.93-97 (2005)
151. O. Konoreva, B. Opilat, M. Pinkovska, V. Tartachnyk Features of current-voltage characteristics inherent to GaP light-emitting diodes with quantum wells // Semicond. Phys., Quantum Electronics and Optoelectronics 9 No.4, pp. 45-48 (2006)
152. Dubovyi V.K., Kochkin V.I., Opylat V. Ya. et al. // UFZh. - 2007. - Vol. 52, No. 2. - P. 175 - 179. (Ukr)
153. Brailovs'kyi E.Yu., Konozenko Y.D., Tartachnyk V.P. // FTT. - 1975. - No. 9, Iss. 2. - P. 769 - 771. (Rus)
154. Brailovskiy E.Yu., Makarenko V.G., Konosenko I.D. Introduction and annealing of defects in GaP upon electron irradiation // Lattice Defects in Semiconductors: Materials of International Conference (Germany. 1975)
155. S. Ze. *Physics of Semiconductor Devices v.1* // Moskow, 'Mir', p.455 (1984) (in Russian)
156. F.P. Korshunov, G.V. Gatalskij, G.M. Ivanov. Radiation Effects in Semiconductor Devices. Minsk, 'Nauka I tekhnika', p.231 (1978) (in Russian)

157. E. Yu. Brailovskij, I.D. Konosenko, V.P. Tartachnyk. Defects in GaP upon electron irradiation // *Fizika i tekhnika poluprovodnikov* **9**, No.4, pp. 769 – 771 (1975) (in Russian)

158. С.Н. Зайцев. Влияние нейтронов, протонов, электронов и γ -квантов на вольт-амперные характеристики GaP (Zn-Te(S)-N)-светодиодов // *Молодой ученый*. 2012, № 12, с. 67-70.

159. И.М. Викулин, Ш.Д. Курмашев, В.Э. Горбаев, С.К. Криськов. Деградація елементів волоконно-оптичних ліній зв'язи при радіаційному облученні // *Наукові праці ОНАЗ ім. О.С. Попова*. 2012, №1, с. 57-63.

160. Ф.П. Коршунов, Ю.В. Богатырев, С.Б. Ластовский, И.Г. Марченко, Н.Е. Жданович. Радиационные эффекты в технологии полупроводниковых материалов и приборов // *Актуальные проблемы физики твердого тела*. Минск: «Беларусь навука», 2003, 245 с.

161. Ф.П. Коршунов, Г.В. Гатальский, Г.М. Иванов. Радиационные эффекты в полупроводниковых приборах. Минск: «Наука и техника», 1978, 232 с.

162. В.В. Болотов, В.А. Коротченко, А.Г. Мамонтов, А.В. Ржанов, Л.С. Смирнов, С.С. Шаймеев, Радиационные эффекты в полупроводниках при малых дозах облучения частицами // *Физика и техника полупроводников*. 1980, т. 14, в.11, с. 2257-2260.

163. О.Ю. Борковская, С.А. Груша, Н.Л. Дмитрук, А.М. Евстигнеев, Н.А. Клебанова, Р.В. Конакова, А.Н. Крашко, К.А. Исмаилов, И.К. Сенищук, Н.Е. Лисогорский. Структурно-примесное упорядочение под действием малых доз проникающей радиации // *Журнал технической физики*. 1985, т.55, №10, с. 1977-1982.

164. Грехов И.В., Сережкин Ю.Н. Лавинный пробой р-n-перехода в полупроводниках. - Л.: Энергия, 1980. - 150 с.

165. Гришин Ю.Г., Друзенко Н.В., Конорева О.В. та ін. Електрооптичні властивості вихідних та опромінених фосфід-галієвих р-n-переходів // *Металофізика та нанотехнології*. - 2008. - Т. 30. - С. 77 - 84.

166. Викулин И.М., Курмашев Ш.Д., Горбаев В.Э., Криськив С.К. Деградація елементів волоконнооптичних ліній зв'язу при радіаційному облученні // Наукові праці ОНАЗ ім. О. С. Попова. - 2012. - № 1. - С. 57 - 63. 4.
167. Ржевкин К.С. Физические принципы действия полупроводниковых приборов. - М.: Изд-во МГУ, 1986. - 255 с.
168. Евстропов В.В., Жилиев Ю.В., Джумаева М., Назаров Н. Туннельно-избыточный ток в невырожденных барьерных p-n- и m-s-структурах АШВV на Si // ФТП. – 1997. – Т. 31, вып. 2. – С. 152-158.
169. Евстропов В.В., Жилиев Ю.В., Джумаева М., Назаров Н., Ситникова А.А., Федоров Л.М. Дислокационное происхождение и модель избыточно-туннельного тока в p-n-структурах на основе GaP // ФТП. – 2000. – Т. 34, вып. 11. – С. 1357-1368.
170. A.Yu. Zakharov. Theory of electronic structure in semiconductor substitutional solid solutions. Analytic approaches // Fizika i tekhnika poluprovodnikov, 49, No.7, p. 865-886 (2015) in Russian.
171. M.A. Putyato, V.V. Preobrazhenskii, B.R. Semyagin, Yu.B. Bolkhovityanov, A.M. Gilinsky, A.K. Gutakousky, M.A. Revenko, O.P. Pchelyakov, D.F. Feklin. InGaAsP/InGaP superlattices by conventional MBE with molten metal solution phosphorus source // J. Cryst. Growth, 247, No.1-2, p. 23-27 (2003).
172. E.A. Emelyanov, M.A. Putyato, B.R. Semyagin, D.F. Feklin, V.V. Preobrazhensky. MBE of the solid solutions $\text{AlInP}_x\text{As}_{1-x}$: mechanism of the V group sublattice formation // Fizika i tekhnika poluprovodnikov, 49, No.2, p. 163-170 (2015) in Russian.
173. M.A. Putyato, Yu.B. Bolkhovityanov, S.I. Chikichev, D.F. Feklin, A.M. Gilinsky, A.K. Gutakovskii, V.V. Preobrazhenskii, M.A. Revenko, B.R. Semyagin, K.D. Chtcherbatchev. InP decomposition phosphorus beam source for MBE: design, properties and superlattice growth // Semiconductor Science and Technology, 18, p. 417-422 (2003).
174. В.С. Осадчук, О.В. Осадчук. Напівпровідникові прилади з від'ємним опором. Vinnitsa, VNTU, 2006 (in Ukraine).

175. П.Г. Литовченко, В.Г. Макаренко, В.Я. Опилат, В.П. Тартачник, И.И. Тычина. Релаксация проводимости в облученном фосфиде галлия // УФЖ, т.33, №3 с. 367-390 (1988)
176. Ю.А. Тхорик, Л.С. Хазан. Пластическая деформация и дислокации несоответствия в гетероэпитаксиальных системах // Киев, «Наукова думка», с.304, (1983)
177. W.A. Brantley, O.I. Lorimor, P.D. Dapkus, S.E. Haszko and R.H. Saul. Effect of dislocations on green electroluminescence efficiency in GaP grown by liquid phase epitaxy // J. of Appl. Phys v.46, No. 6, pp. 2629-2637 (1975)
178. А.И. Власенко, Я.М. Олих, Р.К. Савкина. Акустостимулированная активация связанных дефектов в твердых растворах CaHgTe . ФТП, т. 33, №4, с. 410-414 (1999)
179. С.Е. Barnes. Effects of Gamma Irradiation on Epitaxial GaAs Laser Diodes // Phys. Rev. B v.1, No.12, p. 4735 – 4747 (1970)
180. О.Я. Олих, И.В. Островский Увеличение длины диффузии электронов в кристаллах р-кремния под действием ультразвука // ФТТ, т. 44, №6, с. 1198-1202 (2002)
181. В.Ф. Мачулін Я.М., Лепіх, Я.М. Оліх, Б.М. Романюк. Акустоелектронні та акустоелектронні технології // Вісник НАН України, №5, с.7-8 (2007)
182. R.S. Savkina Recent Progress in Semiconductor Properties Engineering by Ultrasonication// Recent Patents on Electrical and Electronic Engineering, v.6, No.3, pp. 1-16 (2013)
183. И.Г. Пашаев Электронный научный журнал «Исследования технических наук», т.2, №4, с. 1 – 13 (2012)