

О. П. Будник¹, Р. М. Вернидуб², О. І. Кириленко^{2,*}, П. Г. Литовченко³,
О. І. Радкевич⁴, Д. П. Стратілат³, В. П. Тартачник³

¹ Інститут фізики НАН України, Київ, Україна

² Національний педагогічний університет імені М. П. Драгоманова, Київ, Україна

³ Інститут ядерних досліджень НАН України, Київ, Україна

⁴ Науково-дослідний інститут мікроприладів НАН України, Київ, Україна

*Відповідальний автор: etfa@ukr.net

ДЕГРАДАЦІЙНО-ВІДНОВНІ ОСОБЛИВОСТІ ОПРОМІНЕНИХ СВІТЛОДІОДІВ GaP

Досліджувались гомоперехідні вихідні та опромінені електронами $E = 2 \text{ MeV}$ $\Phi = 5,9 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \div \div 8,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ світлодіоди GaP. Вивчався вплив радіаційної обробки на їхні електричні та оптичні характеристики; наведено результати ізохронного відпалу опромінених зразків; проаналізовано наслідки високотемпературного відпалу вихідних діодів. Виявлено особливості формування вольт-амперних характеристик червоних світлодіодів, легованих Zn, O та зелених, легованих N, при зворотному зміщенні, а також особливості відновлення величини зворотного струму при відпалі обох видів світлодіодів.

Ключові слова: GaP, світлодіод, електричні та оптичні характеристики, вольт-амперні характеристики.

1. Вступ

В оптоелектронній галузі сучасної мікроелектроніки на шляху подальшого розвитку і вдосконалення методів вирощування «білих» світлодіодів (СД) RGB виникає проблема «зеленої долини» - відсутність високоефективних простих і надійних джерел зеленого випромінювання в інтервалі $\lambda = 530 \div 580 \text{ нм}$.

Для зсуву максимуму інтенсивності електролюмінесценції потужних СД AlGaP у зелену область потрібно збільшувати концентрацію Al у розчині, що тягне за собою зростання імовірності непрямих переходів і падіння квантового виходу. У гетероструктурах на базі InGaP необхідне підвищення концентрації In супроводжується збільшенням невідповідності між параметрами ґратки розчину InGaP та GaP, а також посиленням впливу квантово-обмеженого ефекту Штарка; спостерігається також загальне погіршення якості InGaP квантових ям внаслідок випаровування In у процесі високотемпературного вирощування багаточислової наноструктури [1 - 5].

Ефективні зелені СД, створені на основі GaP, можуть компенсувати дефіцит джерел світлення у межах «зеленої долини». Використання епітаксійних гомоперехідних GaP-структур наразі залишається широким і різноплановим; розвиток експериментальних досліджень свідчить про

перспективність їхнього застосування у швидкісних каналах передачі та обробки інформації, засобах автоматизації виробничих процесів, космічних апаратах тощо.

Оскільки максимум чутливості людського ока лежить у зеленій частині видимого спектра, то першим кандидатом на створення малогабаритних і дешевих екранів із невисокою споживаною потужністю у візуальних лініях зв'язку можуть стати СД GaP, леговані азотом.

Так само успішним може бути використання зелених лазерних діодів для підводних комунікаційних каналів – максимальному пропусканню води відповідає довжина хвилі $\lambda = 418 \text{ нм}$, що близько до $\lambda_{max} = 550 \text{ нм}$ зеленого СД GaP [6].

У повідомленні [7] йдеться про використання в області новітніх нанотехнологій твердого розчину на основі GaP $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$, де незначна кількість азоту забезпечує перехід від непрямозонності GaP до прямозонного $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$. Вирощування нанодіодів $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ на кремнієвій підкладці, коли невідповідність параметрів ґраток між Si та $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ - мінімальна, помітно поліпшує ефективність світлової емісії.

Також у роботі [8], де досліджувались діоди Шотткі, вирощені на високоомному GaP, зазначено, що завдяки значній ширині забороненої

зони, вони можуть бути корисними при детектуванні УФ, так і низькоенергетичного Х-випромінювання в умовах зі значним інфрачервоним фоном, властивим, наприклад, медичному чи космічному застосуванню.

Як зазначено в [9 - 15], випромінювальна здатність СД, чи фотовідгук приймачів виявляють підвищену чутливість до наявності у них структурних дефектів технологічного і, особливо, радіаційного походження. Наразі СД GaP широко використовуються в різних галузях техніки і побуту, а також в умовах дії проникного випромінювання. Поза цим наслідки впливу пучків швидких частинок на властивості таких випромінювачів досліджено вкрай недостатньо, особливо коли йдеться про параметри радіаційної стійкості, чи електрофізичні характеристики. Якщо, наприклад, у роботах [11, 13] докладно розглянуто способи визначення радіаційних констант СД, одержаних на GaAs і твердих розчинах, то стосовно СД GaP інформація майже відсутня. Сказане стосується також змін електричних характеристик діодів під впливом радіації. Результати досліджень, проведених нами у згаданому напрямку, частково узагальнено в роботі [12], а також наведено в останніх публікаціях [14, 15]. Слід також наголосити на важливості розгляду малодослідженого впливу проникного випромінювання на зворотні струми СД GaP з огляду на можливість їхнього використання в умовах дії пучків прискорених частинок, а також на можливість корекції цього параметра за допомогою радіаційно-термічних технологій. Актуальними є також дослідження, присвячені визначенню радіаційних констант СД GaP, необхідних для прогнозування радіаційної стійкості цих джерел світлення. Враховуючи згадані передумови і можливість використання діодів у космосі, де вони змушені витримувати дози 10^8 e/cm²-с, автори роботи, результати якої наведено нижче, своєю головною задачею вважали з'ясування впливу дефектів радіаційного походження на електрофізичні і оптичні характеристики СД GaP та розгляд можливих механізмів, які керують деградаційно-відновними процесами при опроміненні і наступному ізохронному відпалі. Крім загального розгляду можливих механізмів деградаційно-відновних процесів у СД GaP, авторами проведено дослідження особливостей реакції діода в області негативного опору на введення глибоких рівнів радіаційних дефектів, розглянуто можливість корекції величини зворотного струму і часу життя носіїв шляхом опромінення.

2. Експериментальні вимірювання

Використовувалися промислові серійні корпусовані СД, вирощені методом подвійної рідинної епітаксії на підкладинці, одержаній методом Чохральського. Полімерна лінза зашліфовувалася до товщини 0,2 - 0,3 мм, скляне вихідне вікно СД перед опроміненням видалялося, п-область легувалася Те, р-область Zn і О одночасно. Контакти до п-області структури – сплав індій + нікель; до р-області – індій + цинк. Впалювання контактного сплаву здійснювалося при 900 °С у водневому середовищі. Опромінення електронами з $E = 2$ МеВ відбувалося при $T = 300$ К в імпульсному режимі на прискорювачі ІПП-6. Ізохронний відпал проводився стандартним методом з періодом $T = 15$ хв в атмосферному середовищі. Механічні параметри та оптичне пропускання при нагріванні до 600 °С не змінювалися. Опромінення у межах використаних доз не спричиняло зміни прозорості епоксидних лінз; додатково для контролю опромінювалися СД з видаленими лінзами. Вимірювання вольт-амперних характеристик (ВАХ) проводилося виготовленим на наше замовлення достатньо прецизійним приладом із програмним управлінням у температурному градієнті азотного дюара. Використовувалися режими генератора струму (від'ємний опір, керований струмом) і генератора напруги (від'ємний опір, керований напругою).

3. Результати та обговорення

На рис. 1 показано залежність інтенсивності світлення СД від величини струму через р-п-перехід для вихідного та опроміненого електронами зразків з $E = 2$ МеВ; $\Phi_1 = 3 \cdot 10^{14}$ см⁻², $\Phi_2 = 5,9 \cdot 10^{14}$ см⁻².

В області струмів $I = 0,02 \div 0,1$ А $L(\Phi)$ - лінійна як для вихідних, так і для опромінених діодів, що дає можливість оцінити їхній коефіцієнт пошкодження часу життя k_t .

За визначенням [13]:

$$\frac{1}{\tau_\Phi} = \frac{1}{\tau_0} + k_t \Phi,$$

де τ_0 - час життя неосновних носіїв заряду вихідного зразка; τ_Φ - опроміненого; k_t - коефіцієнт пошкодження часу життя, тоді:

$$\frac{\tau_0}{\tau} = \frac{L_0}{L} = 1 + \tau_0 k_t \Phi,$$

L_0 , L - інтенсивність світлення до і після опромінення.

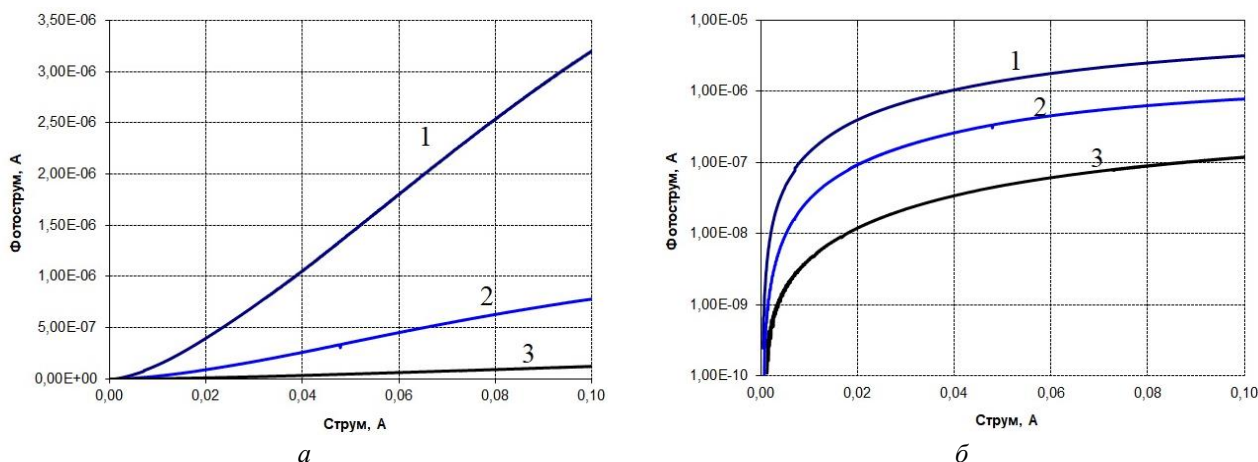


Рис. 1. Залежності інтенсивності свідчення діодів від струму збудження:
 а - лінійний масштаб, б - напівлогарифмічний: 1 - вихідний, 2 - $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, 3 - $5,9 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$.
 (Див. кольоровий рисунок на сайті журналу.)

Використовуючи результати, наведені на рис. 1, а також дані середніх значень $\tau_0 k_\tau$ для декількох зразків, одержимо, що:

$$\tau_0 k_\tau = 5,34 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2.$$

Згідно з [16] $\tau_0^{GaP} = 10^{-6} \text{ с}$; отже k_τ досліджуваних діодів становить $5,34 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

На рис. 2 показано ВАХ вихідного зеленого СД GaP(N) та опроміненого електронами з $E = 2 \text{ МеВ}$ ($\Phi = 10^{15} \text{ см}^{-2}$), зняті в інтервалі температур $300^\circ \div 95 \text{ }^\circ\text{K}$.

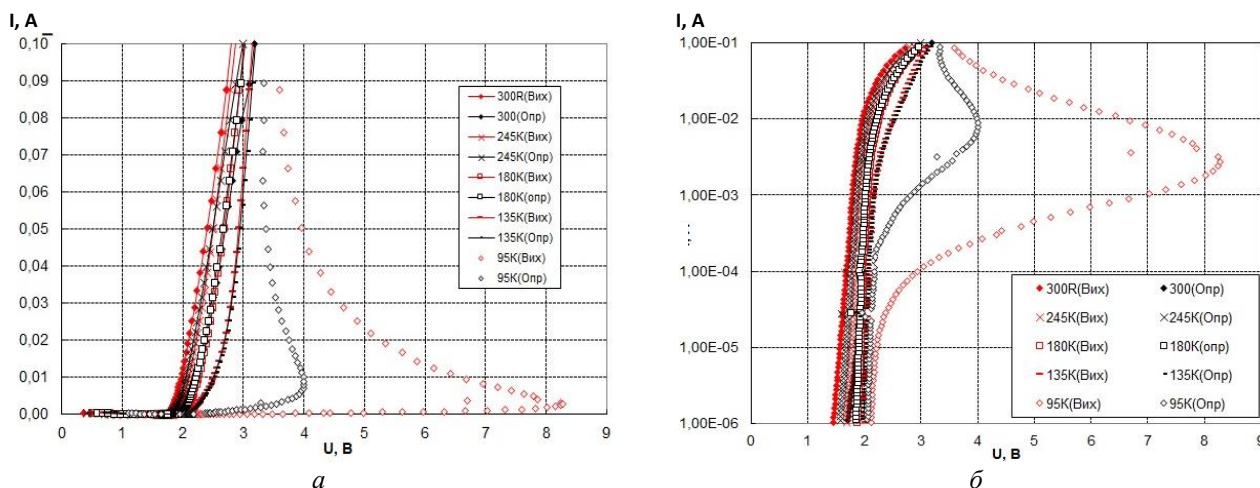


Рис. 2. ВАХ СД СаР (N), зняті в режимі генератора струму за різних температур і наведені у лінійному (а) та напівлогарифмічному масштабі (б) (вихідний зразок).
 (Див. кольоровий рисунок на сайті журналу.)

У низькотемпературній області ($T \leq 95 \text{ }^\circ\text{K}$), починаючи з напруги $U = 4,5 \text{ В}$ (вихідний СД) та $U = 8,5 \text{ В}$ (опромінений) на ВАХ виникає ділянка від'ємного диференційного опору (ВДО), походження якої у СД GaP обговорювалось у роботі [17]. Оцінка середнього значення диференціального опору в її межах показує, що ВДО зростає внаслідок опромінення ($R_{\text{диф.вих.}} = 25 \text{ Ом}$, $R_{\text{диф.опр.}} = 217 \text{ Ом}$); аналогічних змін зазнає також величина позитивного опору. В обох випадках зміни електропровідності зумовлені захопленням носіїв струму дефектами радіаційного походження. Вимірювання ВАХ у режимі генератора напруги дають можливість визначити положення

точки переходу до ВДО за стрімким наростанням струму.

Повторні вимірювання у режимі генератора струму демонструють повну відтворюваність ВАХ і свідчать про нетеплове походження області ВДО, підтверджуючи механізм, запропонований у роботі [17], в основі якого лежать особливості будови зонної структури GaP. Опромінення діода зсуває точку «зриву» ВАХ у бік вищих напруг при незмінному струмі, що так само зумовлено падінням концентрації вільних носіїв у зразку.

На рис. 3 наведено зворотні гілки ВАХ зеленого і червоного діодів, зняті у процесі ізохронного відпалу.

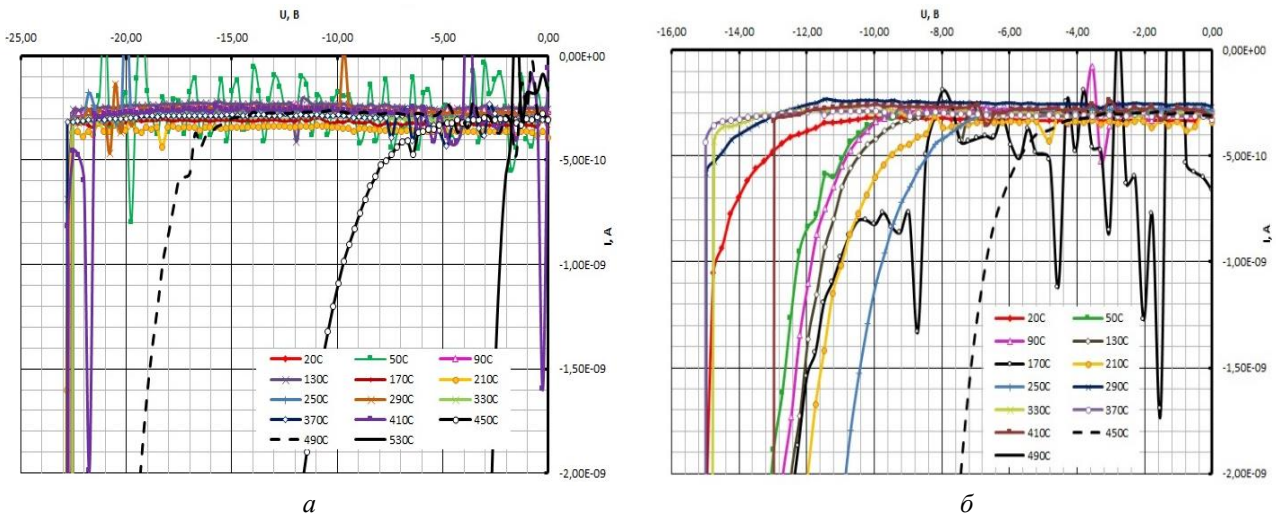


Рис. 3. Зворотні гілки ВАХ зеленого (а) та червоного (б) СД GaP (Zn-O), зняті при 77 °К після відпалу при різних температурах (вихідний зразок). (Див. кольоровий рисунок на сайті журналу.)

Видно, що вплив термообробки на величину струму насичення I_s у зеленому діоді незначний; напруга пробією близька до $u_{np} = 23\text{ В}$ і деструктивні явища у вигляді зміщення пробійної ділянки у бік нижчих температур та зміни вигляду $I(U)$ розпочинаються лише після відпалу при $T > 410\text{ }^\circ\text{C}$.

У червоному діоді про відносно стабільне положення напруги пробією може йти мова лише у межах відпалу $\Delta T = 250 \div 330\text{ }^\circ\text{C}$. Термообробка навіть при відносно низьких температурах, наприклад в інтервалі $50 \div 210\text{ }^\circ\text{C}$, супроводжується зміною форми кривої $I_{ze}(U_{ze})$, яка замість класичної вертикальної стає параболічною і зсувається в область менших напруг.

Порівняно із зеленим діодом, максимальне значення напруги пробією червоного майже у 1,5 раза менше.

Зростання величини $u_{проб}$ з підвищенням температури зразків, властиве обом діодам, свідчить про лавинний механізм формування цієї ділянки ВАХ.

Автори роботи [9] досліджували механізми деградації свічення СД GaP. Установлено, що підвищення температури сприяє утворенню безвипромінювальних преципітатів цинку поблизу р-n-переходу, які знижують інтенсивність випромінювання; подібну роль можуть відігравати атоми цинку, що виникають у результаті розпаду випромінювальних центрів Zn-O р-області СД.

У зелених діодах основна домішка легування – азот, у червоних – цинк-кисень. Тому слід сподіватись, що нестабільність зворотної гілки ВАХ та низька пробійна напруга зумовлені якраз скупченнями атомів Zn.

Розпад простіших утворень з невисокою термо-стабільністю дещо поліпшує ВАХ, проте вже після $T = 330\text{ }^\circ\text{C}$, коли дифузійні процеси посилюються, зростає число високотемпературних преципітатів і розпочинається основний деградаційний процес, характерний лише для червоних діодів, де основною домішкою легування є пари Zn-O.

Залежність величини зворотного струму, що проходить через діод, для зразка, відпаленого при $T = 530\text{ }^\circ\text{C}$, показано на рис. 4. Вона добре апроксимується залежністю $I = CU^n$, де $C = 3,9 \cdot 10^{-11}\text{ А}$; $n = 5,2$ коли I та U вважати додатними.

На відміну від типового лавиноподібного наростання струму пробією невідпаленого зразка (див. рис. 3) форма пробійної ділянки ВАХ діода, відпаленого при $530\text{ }^\circ\text{C}$, може бути пов'язана зі зменшенням коефіцієнта іонізації внаслідок додаткового розсіяння носіїв лавини дефектами термічного походження. Підтвердженням може служити тенденція, яка проявляється також у вигляді зсуву пробійної області у бік вищих напруг із підвищенням температури діода, зумовлена саме механізмом розвитку лавинного пробією.

Опромінення електронами $E = 2\text{ MeV}$, які вводять у зразок точкові дефекти, збільшує електричну «міцність» діода – спостерігається зростання пробійної напруги внаслідок зменшення довжини вільного пробією носіїв струму полями радіаційних дефектів (рис. 5).

На рис. 6 також зображено відновлення зворотного струму насичення I_s червоного і зеленого діодів при ізохронному відпалі.

Відновлення I_s червоного СД GaP Zn-O відбувається впродовж однієї стадії $150 \div 250\text{ }^\circ\text{C}$, положення якої близьке до інтервалу відпалу монокристалів GaP n-типу провідності ($120 \div 180\text{ }^\circ\text{C}$), опромінених електронами з $E = 1\text{ MeV}$; вона дещо зсунута у бік вищих температур і, як відомо [18, 19], пов'язана з дифузією вакансій фосфору (V_p) на стоки.

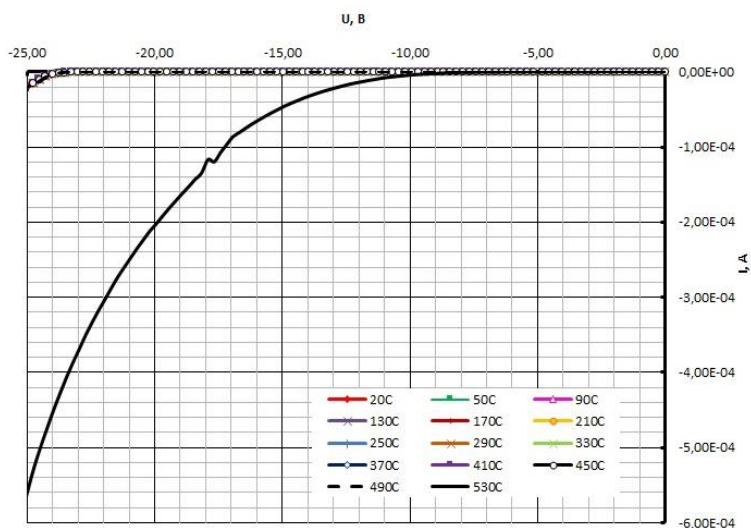


Рис. 4. Залежність величини зворотного струму від зворотної напруги для неопроміненого зразка, відпаленого при $T = 530^{\circ}\text{C}$. Температура вимірювання – 77°K (криві ізохронного відпалу при різних температурах – наклалися). (Див. кольоровий рисунок на сайті журналу.)

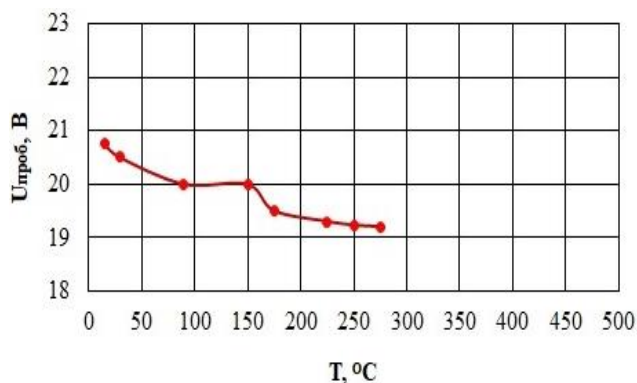


Рис. 5. Залежність величини пробійної напруги від температури відпалу СД GaP (Zn, O). (Див. кольоровий рисунок на сайті журналу.)

Відпал зелених СД GaP(N) до $T = 230^{\circ}\text{C}$ має дрібноступінчатий характер; основною стадією слід вважати інтервал $250 \div 350^{\circ}\text{C}$, де стають рухливими вакансії $\text{Ga}(\text{V}_{\text{Ga}})$ [18, 19]. Врахувавши, що основна компонента зворотного струму насичення визначається потоком неосновних носіїв заряду, можна сподіватись на причетність до відновлення I_s при $150 \div 250^{\circ}\text{C}$ у червоних діодах процесу розкомпенсації p-області структури.

4. Висновки

Установлено, що на початковій стадії радіаційної деградації зелених СД при $\Phi = 5,9 \cdot 10^{14} \text{ e/cm}^2$ коефіцієнт пошкодження часу життя носіїв становить $k_{\tau} = 5,34 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{c}^{-1}$.

Захоплення носіїв струму рівнями радіаційних дефектів призводить до зростання диференційного опору як у межах степеневі залежності

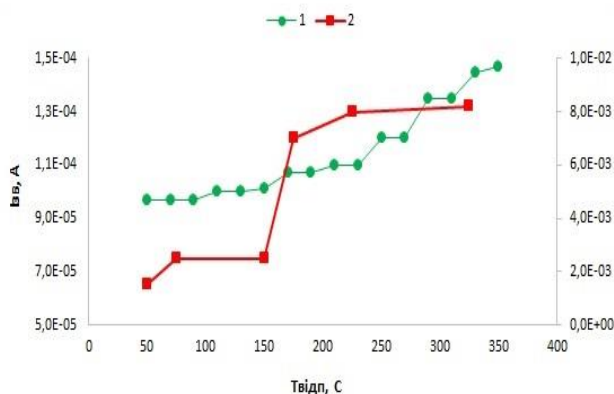


Рис. 6. Відновлення зворотного струму опроміненних електронами з $E = 2 \text{ MeV}$, $\Phi = 8,2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ СД(N) (зелений), СД (Zn-O) (червоний) у процесі ізохронного відпалу. (Див. кольоровий рисунок на сайті журналу.)

$I(u)$, так і в області ВДО. Падіння концентрації вільних носіїв внаслідок опромінення супроводжується зсувом точки переходу до ВДО у бік вищих напруг.

Стабільність зелених діодів порівняно з червоними значно вища; термообробка до $T = 410^{\circ}\text{C}$ мало позначається на величині зворотного струму насичення I_s ; їхня пробійна напруга майже в 1,5 раза вища від $u_{\text{проб}}$ червоних СД.

Обом групам діодів у цілому властиве підвищення напруги пробою зі зростанням температури зразка – головна ознака розвитку саме лавинного процесу множення носіїв.

Висловлюється думка, що основною причиною нестабільності зворотної гілки ВАХ червоних діодів можуть бути скупчення атомів Zn, які виникають при високотемпературному розпаді пар Zn-O. Аномальний вигляд ділянки пробою

зразка, відпаленого при $T = 530$ °C – наслідок впливу додаткового розсіювання на введених відпалом термодфектах і відповідного зменшення довжини вільного пробігу носіїв.

Деяка розмитість основних стадій відпалу діодів – результат наявності у зразку областей із різним типом провідності, відпал яких відбувається за різних температур.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ / REFERENCES

1. Taku Ogawa et al. Highly Efficient Photon Upconversion in Self-Assembled Light-Harvesting Molecular Systems. *Scientific Reports* 5 (2015) 10882.
2. S. Hammersley et al. Effects of quantum well growth temperature on the recombination efficiency of InGaN/GaN multiple quantum wells that emit in the green and blue spectral regions. *Appl. Phys. Lett.* 107 (2015) 132106.
3. M.A. Maur et al. Efficiency Drop in Green InGaN/GaN Light Emitting Diodes: The Role of Random Alloy Fluctuations. *Phys. Rev. Lett.* 116 (2016) 027401.
4. T. Wang. Topical Review: Development of overgrown semi-polar GaN for high efficiency green/yellow emission. *Semicond. Sci. Technol.* 31 (2016) 093003.
5. D. Schiavon et al. Wavelength-dependent determination of the recombination rate coefficients in single-quantum-well GaInN/GaN light emitting diodes. *Phys. Stat. Sol. B* 250 (2013) 283.
6. F. Rahman. *The Shrinking Green GaP: Trends in Solid-State Green Matters*, 2021, Photonics Media.
7. A. Dobrovolsky et al. Optical Studies and defect properties of GaP/GaN core/shell nanowires. *Nanoscale Research Letters* 8 (2013) 239.
8. D. Sandip et al. Deep Level Studies in High-Resistive Gallium Phosphide Single Crystals. *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 5 (2016) 3059.
9. Cher Ming Tan et al. Systematic Root Cause Analysis for GaP Green Light LED Degradation. *IEEE Transactions Device and Materials Reliability* 13 (2013) 156.
10. L. Peternai et al. Investigation of GaN_xP_{1-x}/GaP LED structure optical properties. *Journal of Electronic Materials* 35 (2006) 654.
11. Alan G. Stanley et al. Comparison of Light Emitting Diodes in a Space Radiation Environment. *IEEE Transactions on Nuclear Science* 17 (1970) 239.
12. О.В. Конорева та ін. *Вплив дефектів структури на фізичні властивості окремих напівпровідникових сполук $A^{III}B^V$* (К.: Наук. думка, 2021) 199 с. / O.V. Konoreva et al. *Influence of Structural Defects on the Physical Properties of Individual $A^{III}B^V$ Semiconductor Compounds* (Kyiv: Naukova Dumka, 2021) 199 p. (Ukr)
13. В.Н. Розе та ін. Proton damage effects on light emitting diodes. *Journal of Applied Physics* 53 (1982) 1772.
14. Р.М. Вернидуб та ін. Спектральні характеристики вихідних та опроміnenних світлодіодів GaAsP. *Ядерна фізика та енергетика* 22 (2021) 143. / R.M. Vernydub et al. Spectral characteristics of initial and irradiated GaAsP LEDs. *Yaderna Fizyka ta Energetyka (Nucl. Phys. At. Energy)* 22 (2021) 143. (Ukr)
15. R.M. Vernydub et al. Degradation-Reduction Features of Electrophysical Characteristics of Irradiated Gallium Phosphide Light-Emitting Diodes. *Acta Physica Polonica A* 140 (2021) 141.
16. Ф. Шуберт *Светодиоды* (Москва: Физматлит, 2008) 496 с. / F. Schubert. *LEDs*. Transl. from English by A.E. Yunovich (Moskva: Fizmatlit, 2008) 496 p. (Rus)
17. G. Gaydar et al. About bond model of S-type negative differential resistance in GaP LEDs. *Superlattices and Microstructures* 104 (2017) 316.
18. E.Yu. Brailovskii et al. Introduction and Annealing of Defects in GaP upon electron irradiation. In: *Int. Conf. on Lattice Defects in Semiconductors (AED-Conf--74-328-021)* (1974).
19. Е.Ю. Брайловский и др. Дефекты в GaP, облученном электронами. *Физика и техника полупроводников* 9 (1975) 769. / E.Yu. Braulovsky et al. Defects in GaP electron-irradiated. *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov* 9 (1975) 769. (Rus)

**O. P. Budnyk¹, R. M. Vernydub², O. I. Kyrylenko^{2,*}, P. G. Lytovchenko³, O. I. Radkevych⁴,
D. P. Stratilat³, V. P. Tartachnyk³**

¹ Institute of Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

² Dragomanov National Pedagogical University, Kyiv, Ukraine

³ Institute for Nuclear Research, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

⁴ SE "SRI of Microdevices", National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

*Corresponding author: etfa@ukr.net

DEGRADATION AND RECOVERY FEATURES OF IRRADIATED GaP LEDs

The homo-transitional initial and irradiated by electrons with $E = 2$ MeV, $F = 5.9 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \div 8.2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ GaP LEDs were studied. The effect of radiation treatment on their electrical and optical characteristics was studied; the results of isochronous annealing of irradiated samples are given; the consequences of high-temperature annealing of output diodes are analyzed. Peculiarities of the formation of the current-voltage characteristics of red LEDs doped with Zn, O, and green LEDs doped with N under reverse bias, as well as features of the recovery of the reverse current during annealing of both types of LEDs, are revealed.

Keywords: GaP, light-emitting diode (LED), electrical and optical characteristics, current-voltage characteristics.

Надійшла/Received 09.06.2022