МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ЗАКЛАД «ПІВДЕННОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМ. К. Д. УШИНСЬКОГО»

МАЛИЙ Євген Вікторович

УДК 621.315.592

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

01.04.07 – фізика твердого тіла

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Одеса – 2019

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті ядерних досліджень НАН України, м. Київ

Науковий керівник – доктор фізико-математичних наук, професор
Тартачник Володимир Петрович,
Інститут ядерних досліджень НАН України,
відділ радіаційної фізики,
провідний науковий співробітник.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Пелещак Роман Михайлович,
Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка, зав. кафедри фізики;

доктор фізико-математичних наук, професор,
Ваксман Юрій Федорович,
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, проф. кафедри експериментальної фізики;

Захист відбудеться "**2**" **жовтня 2019** року о **14**$^{\mathbf{00}}$ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради К 41.053.07 при Державному закладі «Південноукраїнський національний педагогічний університет ім. К. Д. Ушинського» за адресою: 65000, м. Одеса, вул. Старопортофранківська, 26

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Південноукраїнського національного педагогічного університету ім. К. Д. Ушинського за адресою: 65020, м. Одеса, вул. Старопортофранківська, 36

Автореферат розісланий " " **серпня 2019** р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради О. Х. Тадеуш

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Обгрунтування вибору теми дослідження

Фосфідо-галієві світлодіоди – прості, надійні та високоефективні джерела світла. Швидке налагодження їхнього промислового виробництва відбулося завдяки інтенсивному розвитку епітаксійних технологій у приладобудуванні. Максимум випромінювання світлодіодів GaP, легованих азотом, співпадає з областю найвищої чутливості людського ока, що дозволяє застосовувати їх для конструювання світлових екранів, цифрових покажчиків, індикаторів, лічильників ядерних частинок тощо.

Значний обсяг інформації, накопичений у 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.

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». 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.

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.

Світлодіоди GaP (N) - один із простих і зручних об'єктів для перевірки фундаментального принципу невизначеності Гейзінберга. 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.

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 випромінювання з цілком певними характеристиками. Це дає змогу

вводити у кристал цілком визначений тип дефектів. Актуальність таких досліджень також полягає у визначенні і підвищенні радіаційної стійкості світлодіодних структур, оскільки їх використовують у керуючих, регулюючих, сигнальних пристроях на АЕС та космічних апаратах.

Світлодіодні джерела відіграють основну роль у переході з витратних до енергоощадних технологій. Заміна нагрівних джерел світла світлодіодними панелями вимагає якісних, надійних, стабільних і яскравих світлодіодів різного кольору свічення з великим експлуатаційним ресурсом. З їхньою допомогою можна практично неперервно перекрити весь діапазон видимого випромінювання.

Високоефективні випромінювачі у видимій області вирощують також на основі твердих розчинів $GaAs_{1-x}P_x$. 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, 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 $GaAs_{1-x}P_x$ властиві суттєві переваги – низька енергоємність, мініатюрність, швидкодія, великий експлуатаційний ресурс, надійність, низька вартість. До того ж квантовий вихід світлодіодів на основі $GaAs_{1-x}P_x$ сягає десятки відсотків.

Зв'язок із науковими програмами, планами, темами

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 впливу простих і складних дефектів на характеристики вихідних та опромінених частинками різних видів світлодіодів

Для досягнення поставленої в роботі мети проводилися:

1. Вимірювання спектрів електролюмінесценції вихідних та опромінених світлодіодів при різних температурах.

2. Вимірювання вольт-амперних характеристик (ВАХ) вихідних та опромінених світлодіодів при різних температурах.

3. Дослідження впливу ультразвукової обробки (УЗО) на випромінювальну здатність вихідних та опромінених світлодіодів.

Об'єкт дослідження: червоні та зелені світлодіодні структури на основі фосфіду галію і твердих розчинів $GaAs_{1-x}P_x$.

Предмет дослідження: зміни електрофізичних та оптичних характеристик вихідних світлодіодних структур на основі GaP та $GaAs_{1-x}P_x$ та опромінених електронами і швидкими нейтронами реактора; додатково вивчався також вплив на них ультразвукової обробки.

Методи дослідження. Оптичні характеристики світлодіодів одержувалися в процесі вимірювання спектрів електролюмінесценції автоматизованим комплексом у широкому діапазоні струмів і температур. Електрофізичні параметри визначалися шляхом аналізу ВАХ при різних температурах; використовувалися режими генератора струму і генератора напруги. Зразки опромінювали частинками різних видів на ядерно-фізичних установках при кімнатній температурі.

Наукова новизна одержаних результатів

1. Показано, що максимум випромінювання $h\nu$ = 2,254 еВ зеленого діода GaP (N), що виникає при 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 формування *S*-подібної ділянки від'ємного диференційного опору (ВДО) на ВАХ GaP-світлодіодів при низьких температурах.

4. Виявлено «поліпшення» електричних характеристик світлодіодів GaP у межах доз опромінення електронами (E = 2 МеВ, Ф = 10^{14} - 10^{15} см$^{-2}$), яке проявляється у вигляді зростання прямих струмів при малих напругах (U 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 (Ф $\leq$ 10^{15} см$^{-2}$) та малих прямих зміщень ($U \leq 2 \div 3$ В) спричиняє зменшення зворотних струмів.

5. Показано, 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.

6. Виявлено, що ультразвукова обробка світлодіодів $GaAs_{1-x}P_x$ 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 дефектів темних ліній та дефектів темних плям – центрів безвипромінювальної рекомбінації.

Практичне значення одержаних результатів

1. Визначено коефіцієнти радіаційної стійкості світлодіодів із фосфіду галію для електронного та нейтронного опромінення, які можуть бути корисними при експлуатації в умовах дії йонізуючого випромінювання.

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

3. Лінійна дозова залежність ($\Phi = 5 \cdot 10^{14}$ електронів/см^2, E = 2 МеВ), дозволяє використовувати кристал фосфіду галію для дозного контролю області пенумбри при опроміненні біологічних об'єктів з метою уникнення переопромінення здорових тканин.

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:

- одержання та обробка експериментальних даних;
- участь у створенні та вдосконаленні окремих методик;
- аналіз та узагальнення одержаних результатів;
- участь у написанні, обговоренні та оформленні статей;
- представлення одержаних результатів на наукових конференціях.

Апробації результатів дисертації

Основні положення та результати дисертаційної роботи доповідалися на:

VIII international school-conference "Actual problems of semiconductor physics" (Дрогобич, 2013);

XX, XXI, XXII, XXIII, XXIV, XXV, XXVI щорічних наукових конференціях Інституту ядерних досліджень НАН України (з 2013 – по 2019 рр.);

IV International Conference "Medical physics – the current status, problems ways of development. Innovation technologies" (Київ, 2014);

XX and XXI International Conference "Interaction of Radiation with Solids" (Мінськ, Білорусь, 2015);

VII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (Дніпро, 2016),

Internatonal Scientific and technical conference Laser technologies. Laser and their application (Truskavets, 2017).

Публікації

За матеріалами дисертації опубліковано 32 друковані праці, 14 статей у наукових фахових журналах, 18 тез конференцій.

Структура й обсяг дисертації

Дисертаційна робота складається зі вступу, п'ятьох розділів, висновків, списку використаних джерел. Робота містить 154 сторінки і 56 рисунків. Перелік літератури містить 160 джерел, викладених на 16 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність і вибір теми дисертації та її зв'язок із науковими програмами, планами і темами досліджень, які виконуються в Інституті ядерних досліджень НАН України; сформульовано мету та завдання досліджень, наукову новизну і практичне значення одержаних результатів, наведено дані про апробацію роботи, кількість 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 дефектоктоутворення 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 опромінення зразків частинками різних видів, а також введення ультразвуку у зразок.

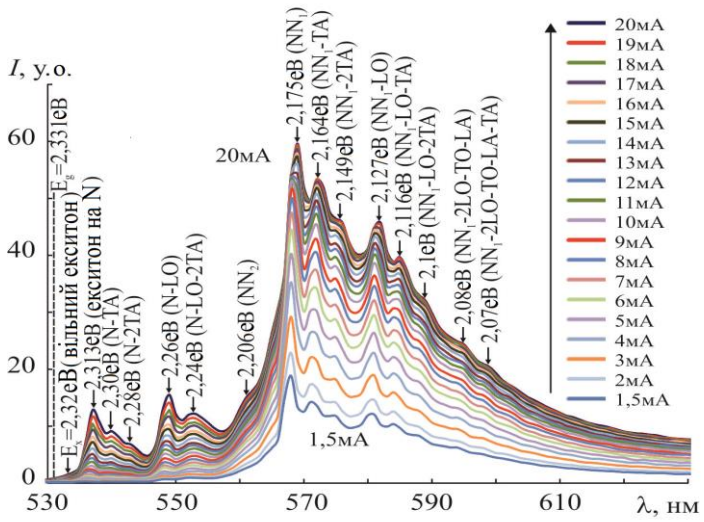

Рис. 1 Спектри випромінювання вихідного GaP-світлодіода, легованого азотом, отримані при I = 1,5…20 мА, T = 77 К.

У **третьому розділі** наведено інформацію про властивості дефектів структури у монокристалах фосфіду галію, одержану на основі аналізу електричних та оптичних характеристик вихідних світлодіодних *p-n*-переходів. Детальні низькотемпературні дослідження особливостей аномальних залежностей I (U) (ВДО *S*- та *N*-типу) дозволили з'ясувати роль глибоких рівнів дефектів у формуванні негативного опору на ВАХ.

В області низьких температур, починаючи зі струму i = 1,5 мА, на спектрі електролюмінесценції вихідного зеленого світлодіода GaP виникає структура (рис. 1, T = 77 К), що добре відтворюється зі зростанням рівня інжекції неосновних носіїв заряду. На рис. 1 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 ΔE = 21 меВ. Нижче по шкалі енергій виділяється вузький максимум $h\nu$ = 2,313 еВ рекомбінації екситона, зв'язаного на ізольованому атомі азоту. Два сусідніх піки слід ототожнювати з фононними репліками цієї лінії N-TA, N-2TA за участі одного і двох акустичних фононів.

Головна смуга досліджуваних світлодіодів – випромінювання $h\nu$ = 2,175 еВ (NN_1) із фононними повтореннями – зумовлена рекомбінацією екситона, зв'язаного на парі сусідніх атомів азоту, які ізоелектронно заміщують фосфор в гратці GaP.

Інтенсивність цієї лінії значно вища, ніж лінії екситона, локалізованого на атомі N ($h\nu$ = 2,313 еВ), що зумовлено двома обставинами: 1) оскільки лінія NN_1 парна – число таких пар в елементарній кубічній гратці має бути більше, ніж число окремих атомів 2) Ефект самопоглинання в кристалі неоднаково впливає на інтенсивність випромінювання обох смуг, бо для лінії N як білякрайової, самопоглинання значно ефективніше, ніж для NN_1.

Вниз по шкалі енергій в 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), $h\nu$= 2,1 еВ (NN_1-LO-2TA), а також виступи 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 у двох останніх випадках орієнтовні через незначну точність визначення положення максимумів на різкому спаді інтенсивності свічення.

Білякрайове екситонне випромінювання характеризується набором вузьких ліній. Найближчою до краю зони розташована лінія $h\nu$ = 2,313 еВ, зумовлена рекомбінацією екситона, зв'язаного на атомі азоту. Слідом за нею виділяються дві її фононні репліки $h\nu$ = 2,3 еВ (N-TA), $h\nu$ = 2,28 еВ (N-2TA) за участю одного і двох акустичних фононів відповідно.

Запропоновано новий механізм пояснення виникнення лінії $h\nu$ = 2,26 еВ, згідно якого цей максимум вважається генетично пов'язаним із лінією екситона, зв'язаного на ізольованому атомі азоту: зростання інтенсивності лінії N при зростанні струму через *p-n*-перехід супроводжується збільшенням піку $h\nu$ = 2,26 еВ.

При зростанні струму через *p-n*-перехід GaP:N відбувається перерозподіл інтенсивностей обох ліній: лінія, зумовлена анігіляцією екситона на ізольованому атомі азоту зростає, а інтенсивність лінії NN_1 – спадає. Найімовірніша причина перерозподілу інтенсивностей – зміна перерізу захоплення неосновних носіїв заряду на кожен із центрів при зростанні рівня інжекції.

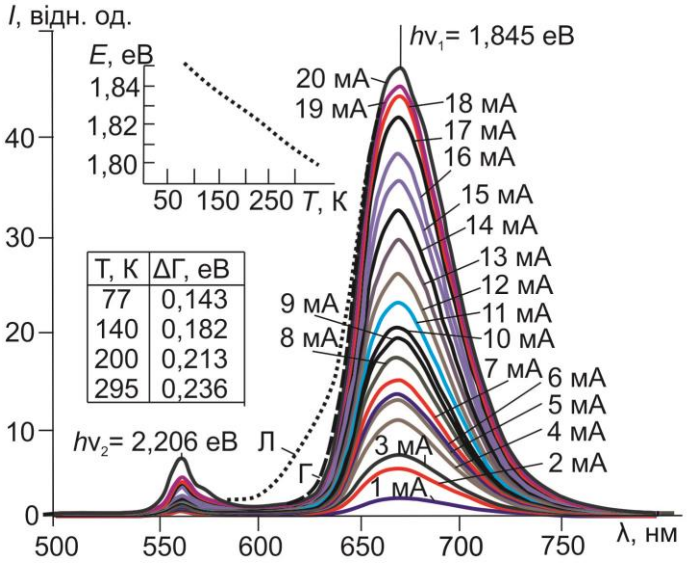

Рис. 2 Спектри випромінювання вихідного червоного світлодіода GaP (Zn, O) при T = 77 К. У таблиці ліворуч внизу подано залежність ширини ліній від температури зразка. На вставці ліворуч вгорі – температурна залежність положення максимуму основної смуги

При T = 300 К спектр зеленого GaP-діода має форму широкої двогорбої смуги з абсолютним максимумом $h\nu$ = 2,222 еВ. Відносно лінії NN_1 при T = 77 К він зсунутий у бік більших енергій, що може бути результатом внеску акустичних фононів, зв'язаних із лінією екситона на ізольованому атомі азоту. При кімнатній температурі їхня концентрація значно вища ніж при T = 77 К.

На рис. 2 показано спектри електролюмінесценції вихідних світлодіодів GaP червоного кольору свічення. При кімнатній температурі спектр зразка 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 виникає, крім основної $h\nu_1$ = 1,845 еВ, додаткова смуга випромінювання $h\nu_2$ = 2,206 еВ (рис. 2). Основна смуга випромінювання червоних фосфід-галієвих світлодіодів характеризується аномально великою шириною, що може бути зумовлено 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_∂ = 69меВ), здатний проникати з приконтактної області приладу. Головною особливістю цієї лінії є зростання інтенсивності – при малих струмах (до ~ 50мА) та, зумовлене тепловим ефектом падіння – при великих (I > 100 мА).

При великих струмах (понад I > 90мА) спостерігається зниження інтенсивності свічення, 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

Характерна особливість GaP-діода – існування області ВДО на ВАХ в області низьких температур ($T \le 90$ К), що проявляється у вигляді виникнення *S*- та *N*-подібних ділянок. Якщо вимірювання здійснювати в режимі генератора напруги, то після проходження *N*-подібної ділянки, зразок в області зриву стрибком переходить у низькоомний стан і крізь нього тече струм, у декілька разів вищий за номінальний; 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 від'ємного диференційного опору може бути зумовленим дією внутрішнього позитивного зв'язку, керованого струмом. Позаяк точна форма зонної структури фосфіду галію невідома, можна висловити припущення про зв'язок між виникненням *S*- та *N*-подібностей з формою зонної структури. 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.

Подальше підвищення напруги призводить до перенесення носіїв у Γ_1^C-мінімум, де їхня маса – менша. Носії з меншою масою матимуть більшу рухливість; додатковим підтвердженням зменшення ефективної маси носіїв може бути різке зростання їхньої рухливості у цьому мінімумі. Рухливість носіїв у Γ_1^C-мінімумі становить близько μ = 8000 см^2/В·с при μ = 80…120 см^2/В·с у X_1^C-мінімумі.

Коли ж після перемикання у низькоомний стан прикладену до зразка напругу зменшувати – зворотня крива проходить іншим шляхом, утворюючи «петлю

гістерезису». Очевидно, що подібна «пам'ять» діода зумовлена певною кількістю носіїв, які ще зосталися у Γ_1^C-мінімумі. В об'ємі зразка ділянці перемикання відповідає виникнення струмового шнура. Тому коли при вимірюванні ВАХ не застосовувати обмежень на зростання струму – спостерігатимемо майже вертикальне його зростання при досягненні напруги перемикання.

У **четвертому розділі** основна увага зосереджена на аналізі наслідків опромінення зразків GaP 2 МеВ-ними електронами та швидкими нейтронами реактора. Введення радіаційних дефектів (РД) у базу діода супроводжується незворотними 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 пробою діодів. Будучи додатковими центрами розсіяння носіїв струму, радіаційні дефекти здатні змешувати довжину їхнього вільного пробігу. Дефекти радіаційного походження зумовлюють падіння безвипромінювального часу життя неосновних носіїв заряду, 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.

Виявлено «поліпшення» електричних характеристик світлодіодів GaP у межах доз опромінення електронами ($\Phi = 10^{14}…10^{15}$ см$^{-2}$), яке проявляється у вигляді зростання прямих струмів при малих напругах (~ до 3 В) та зміщення пробійної гілки ВАХ в область більших напруг. Зростання величини пробійної напруги можна розглядати як результат зменшення рухливості носіїв струму в опромінених зразках.

Дозова залежність інтенсивності свічення світлодіода GaP, опроміненого електронами з $E = 2$ МеВ (рис. 3), 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.

Відновлення свічення опромінених діодів при ізохронному відпалі двостадійне (150 ÷ 200 °С та 275 ÷ 325 °С) 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 $T_{відп} > 350$ °С інтенсивність свічення монотонно зменшується внаслідок зростання рівня дефектності *p*-області діода при високих температурах відпалу. Виявлено також, що при $T_{відп.} > 350$°С величина оптичного пропускання матеріалу лінзового покриття також погіршується.

Показано, що крива деградації інтенсивності електролюмінесценції може бути використана для визначення коефіцієнта радіаційного пошкодження часу життя носіїв струму. Для $E_{ел}$ = 2 МеВ та для діодів GaP він становить $k_\tau = 1.5 \cdot 10^7$ с·см$^{-2}$.

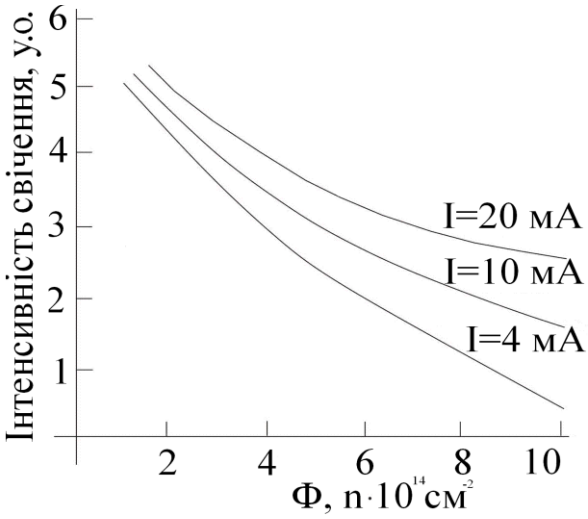

Рис. 3 Дозова залежність інтенсивості свічення світлодіодів GaP, опромінених електронами з E = 2 МеВ.

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 $R_б$ = 162 Ом. Опромінення діодів GaP призводить до зменшення зворотніх струмів. На зворотних ВАХ зелених GaP-світлодіодів, одержаних при різних температурах, відсутні пробійні ділянки у низькотемпературній області (майже до U = -10 В, за винятком ВАХ при T = 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, ймовірне 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. Числові значення $\frac{dn}{d\Phi}$ зразків, опромінених нейтронами та електронами з E = 2 МеВ, були одного порядку (~ 1...8 см$^{-1}$), але при опроміненні α^{++}-частинками вони виявилися майже на три порядки вищими. Така велика ефективність дефектоутворення у першу чергу, вочевидь, зумовлена, впливом йонізаційного чинника, властивого важким зарядженим частинкам, здатного збільшувати ймовірність виходу атома з вузла ґратки у результаті часткового руйнування міжатомних зв’язків.

Опромінення нейтронами спричиняє монотонне гасіння всіх компонентів спектру, причому найчутливішим до дії радіації є випромінювання екситона, зв’заного на ізольованому атомі азоту. Модель дислокаційного тунелювання дозволила оцінити густину дислокацій у збідненій частині p-n-переходу. Для

зелених діодів ця величина близька до $\rho_D = 7{,}5\cdot10^{10}$ см$^{-2}$; для червоних $\rho_D = 4\cdot10^{8}$ 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.

П'ятий розділ присвячено дослідженню оптоелектричних характеристик діодів, вирощених на основі твердих розчинів $GaAs_{1-x}P_x$, та впливу на них УЗ-обробки (рис. 4).

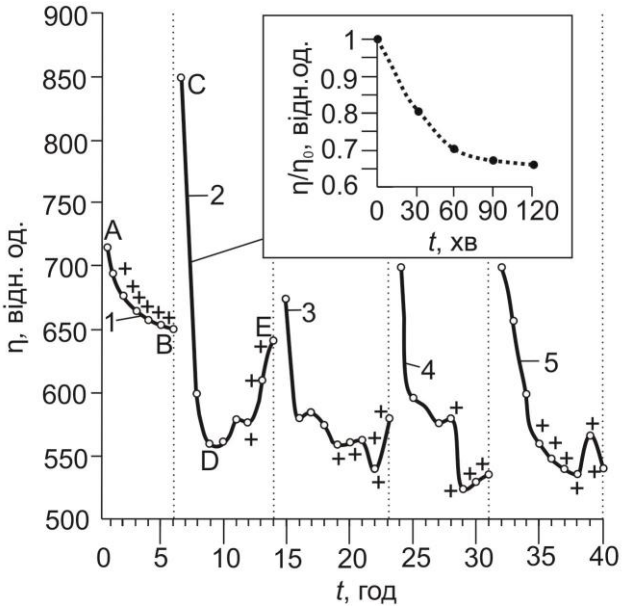

Рис. 4 Деградаційно-відновлювальні цикли $GaAs_{1-x}P_x$-світлодіода.

Показано, що температурний зсув спектрів світлодіодів $GaAs_{1-x}P_x$ 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 йонізацією зв'язаних екситонів. Показано, що в діодах $GaAs_{1-x}P_x$ рівні радіаційних дефектів безвипромінювальні; дозова залежність свічення – експоненційна; константи пошкодження жовтих і помаранчевих зразків – однакові. Встановлено, що дозові залежності інтенсивності свічення для жовтих і помарачевих світлодіодів $GaAs_{1-x}P_x$ мають вигляд $I_{ж} = 0.25e^{-2.8\cdot10^{-15}\Phi}$ та $I_{п} = 0.76e^{-1.05\cdot10^{-15}\Phi}$ відповідно.

Існування ділянки ВДО у верхній ділянці ВАХ очевидно зумовлене присутністю компоненти GaP у твердому розчині $GaAs_{1-x}P_x$. Опромінення електронами з $E = 2$ МеВ зменшує інтенсивність випромінювання внаслідок введення у кристал центрів безвипромінювальної рекомбінації і призводить до зсуву ВАХ в бік вищих напруг. Швидкість деградації інтенсивності свічення діодів під дією швидких електронів виявляється однаковою для зразків із різним вмістом фосфору. Радіаційна стійкість однорідних зразків оцінюється за величиною відносної швидкості видалених носіїв $\frac{1}{n_0}\left(\frac{dn}{d\Phi}\right)_{\Phi\to0}$. Якщо скористатися ділянкою ВАХ діода, опроміненого різними дозами, на якій переважний вплив на протікання струму створює опір бази, 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.

У цьому ж розділі розглянуто також 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. На рис. 4 показано деградаційно-відновлювальні цикли $GaAs_{1-x}P_x$ 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. Виявлено, що УЗ-обробка 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); у робочому – спостерігається зменшення величини випромінювання. Часткове зростання інтенсивності свічення на початкових стадіях може бути наслідком захоплення точкових дефектів рухомими дислокаціями.

У зразках $GaAs_{1-x}P_x$, підданих УЗ-обробці, виявлено ефект акусто-дефектної взаємодії, супроводжуваний довготривалою релаксацією інтенсивності свічення, зумовленою процесами перебудови дислокаційних скупчень – скоріш за все, дефектів темних ліній та дефектів темних плям.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА 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 неосновних носіїв заряду на кожен із центрів при зростанні рівня інжекції.

2. Виявлено, що 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 домішкою легування – цинком. Головною особливістю цієї лінії є зростання інтенсивності – при малих струмах (до ~ 50мА) та, викликане тепловим ефектом, падіння – при великих (I > 90 мА). Встановлено, що 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.

3. Висловлено припущення, що розвиток ВДО спричинений дією внутрішнього позитивного зв’язку, керованого струмом. Різке падіння провідності діода на *N*-ділянці може бути наслідком міждолинного перенесення електронів із долини X_1^C у розташовану вище долину X_3^C, де ефективна маса носіїв – більша, що призводить до зменшення рухливості. 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 меншою, збільшується рухливість і внаслідок цього розвивається *S*-подібна ділянка ВДО.

4. Встановлено, що дозова залежність інтенсивності свічення при опроміненні електронами з E = 2 МеВ 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 у кристал рівнів безвипромінювальної рекомбінації. Зроблено висновок, що крива деградації інтенсивності електролюмінесценції може бути використана для визначення коефіцієнта радіаційного пошкодження часу життя носіїв струму. Для $E_{ел}$ = 2 МеВ та для діодів GaP він виявляється рівним $k_\tau = 1.5 \cdot 10^7$ с·см$^{-2}$.

5. Показано, що при відпалі червоних діодів, основною є друга стадія відпалу (T = 275…325 ºС), на якій зникають вакансії галію. Після T > 350 °С інтенсивність свічення монотонно зменшується внаслідок зростання рівня дефектності p-області діода при високих температурах відпалу. Виявлено також, що при $T_{відп.} > 350$°С величина оптичного пропускання матеріалу лінзового покриття також погіршується. Виявлено, що опромінення нейтронами призводить до монотонного гасіння всіх компонентів спектру, причому найчутливішим є випромінювання екситона, зв'язаного на ізольованому атомі азоту.

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 $R_б$ = 162 Ом. Опромінення діодів GaP призводить до зменшення зворотніх струмів.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. 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).

2. G. Gaydar, O. Konoreva, Ye. Maliy, 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).

3. O. M. Hontaruk, O. 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).

4. 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).

5. 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).

6. 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 (106)». — № 5 (99), с. 28 – 31 (2015).

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

8. 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.,– p. 312-316 (2015).

9. 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. – Р. 56-59 (2015).

10. M. 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).

11. 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 Е = 2 МеВ // Ядерна фізика та енергетика, т.15, №4. – Р. 349-352 (2014).

12. O. 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, No. 2. – P. 184-187 (2014).

13. O. N. 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, v. 80, No. 6., P. 851-854 (2014).

14. 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. – С. 158-162 (2013).

15. 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 Е = 2 МеВ світлодіодів $GaAs_{1-x}P_x$ // XXVI щорічна наукова конференція ІЯД НАН України, Київ, 8-12 квітня 2019 р.: Тези доповідей (2019).

16. Є. В. Малий, В. П. Велещук, 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).

17. 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).

18. 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 $GaAs_{1-x}P_x$ structures // Materials of scientific and technical conference 'Laser technologies. Laser and their application', June 7-9, 2017, Truskavets, Ukraine, p.29-31 (2017).

19. 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).

20. 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).

21. 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).

22. О. В. Конорева, Е. В. Малый, 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).

23. 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 // XXII щорічна наукова конференція ІЯД НАН України, Київ, 26 - 30 січня 2015 р.: Тези доповідей, с. 129-130 (2015).

24. 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 // XXII щорічна наукова конференція ІЯД НАН України 26 - 30 січня 2015р.: Тези доповідей, с. 127-128 (2015).

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

26. 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).

27. 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).

28. 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, с. 140-141 (2014).

29. 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, p. 76-77 (2013).

30. 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).

31. 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, p. 85-86 (2013).

32. О. І. Власенко. В. П. Велещук, 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).

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 за спеціальністю 01.04.07 - «фізика твердого тіла». - Державний заклад «Південноукраїнський національний педагогічний університет ім. К. Д. Ушинського», Одеса, 2019.

Дисертаційна робота присвячена вивченню властивостей вихідних світлодіодів GaP і впливу радіаційних дефектів на спектри електролюмінесценції та вольт-амперні характеристики цих об'єктів. Опромінення зразків різними дозами проводилося електронами з E = 2 МеВ на прискорювачі ИЛУ-6 та швидкими нейтронами дослідницького ядерного реактора ВВР-М.

Основною смугою випромінювання зелених GaP-діодів слід вважати лінію $h\nu$ = 2,175 еВ (NN_1) із фононними повтореннями. Вона відповідає рекомбінації

екситона, зв'язаного на парі сусідніх атомів азоту, які ізоелелектронно заміщують фосфор у гратці GaP. Її інтенсивність значно вища, ніж лінії екситона $h\nu = 2{,}313$еВ, локалізованого на атомі N. Встановлено, що при зростанні струму через *p*-*n*-перехід відбувається перерозподіл цих ліній.

Залежність інтенсивності випромінювання основних ліній спектру від рівня інжекції носіїв струму свідчить, що пік $h\nu = 2.254$ еВ генетично пов'язаний із лінією фонона, зв'язаного на ізольованому атомі азоту: зростання інтенсивності лінії N при зростанні струму через p-n-перехід тягне за собою збільшення піка $h\nu = 2{,}26$ еВ. Тому очевидно, що максимум $h\nu = 2.54$ еВ є фононним повторенням лінії N за участю оптичного фонона, енергія якого близька до $h\nu = 0.053$ еВ.

У роботі наведено модель зв'язку зонної структури кристала GaP з виникненням *S*- та *N*-подібностей на вольт-амперних характеристиках при низьких температурах.

Зроблено оцінки зміни концентрації глибоких рекомбінаційних рівнів у досліджуваних об'єктах внаслідок опромінення електронами з $E = 2$ МеВ. Визначено коефіцієнт пошкодження часу життя неосновних носіїв заряду при електронному опроміненні ($k_\tau = 1{,}5 \cdot 10^7$ с $\cdot$ см$^{-2}$). Виявлено, що відновлення інтенсивності свічення опромінених зразків у процесі ізохронного відпалу – двостадійне, причому нагрівання до температури, вищої за 350 ^{0}С, супроводжується як деструкцією *p*-області діода, так і погіршенням оптичного пропускання матеріалу лінзи.

Наведено результати досліджень зворотних електрофізичних характеристик вихідних та опромінених електронами з $E = 2$ МеВ червоних та зелених фосфід-галієвих світлодіодів. Виявлено, що зворотний струм зумовлений переважно тунелюванням носіїв при $U_{зв} \leq 9$ В та лавинним множенням при $U_{зв} \geq 13$ В; у межах $U = 9 \div 13$ В беруть участь обидва механізми. Зростання струму в області високих напруг ($U_{зв} > 19$ В) обмежується опором базової частини діода. При значних зворотних струмах ($I > 1$ мА) опромінення діодів призводить до зсуву зворотних вольт-амперних характеристик у бік більших напруг. Зростання прямого струму на низьковольтній ділянці опромінених зразків зумовлене перерозподілом спаду напруг на базі та *p*-*n*-переході.

Встановлено, що опромінення нейтронами призводить до монотонного гасіння усіх компонент електролюмінесцентного спектру, причому найбільш чутливим до радіації є випромінювання екситона, зв'заного на ізольованому атомі азоту. Модель дислокаційного тунелювання дозволила оцінити густину дислокацій у збідненій частині *p*-*n*-переходу. Для вихідних 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 червоних світлодіодів. 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".

Також у роботі досліджувався вплив ультразвукової обробки на електролюмінесценцію вихідних та опромінених електронами з $E = 2$ МеВ світлодіодів, вирощених на основі твердого розчину GaAs – GaP. Виявлено, що інтенсивність свічення оброблених ультразвуком зразків у процесі тривалого

зберігання (t = 12 год) зростає; проходження струму через діод породжує релаксаційний процес падіння яскравості випромінювання з наступним зростанням при ввімкненні УЗ. Наведено результати розрахунків густини дислокацій, відповідальних за гасіння електролюмінесценції у межах деградаційної ділянки свічення. Виявлено особливості реакції опромінених електронами зразків на дію ультразвуку.

Ключові слова: світлодіоди, фосфід галію, GaP, $GaAs_{1-x}P_x$, електролюмінесценція, ВАХ, ультразвук, опромінення, електрони, нейтрони.

АННОТАЦИЯ

Малый Е. В. **Свойства дефектов структуры в фосфиде галлия и их влияние на параметры светодиодов. - Квалификационная научный труд на правах рукописи**.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - «физика твердого тела». - Государственное учреждение «Южноукраинский национальный педагогический университет им. К. Д. Ушинского», Одесса, 2019.

Диссертационная работа посвящена изучению свойств исходных светодиодов GaP и влиянию радиационных дефектов на спектры электролюминесценции и вольт-амперные характеристики этих объектов. Облучение образцов различными дозами проводилось электронами с E = 2 МэВ на ускорителе ИЛУ-6 и быстрыми нейтронами исследовательского ядерного реактора ВВР-М.

Основной полосой излучения зеленых GaP-диодов следует считать линию $h\nu$ = 2,175 эВ (NN_1) с фононными повторениями. Она соответствует рекомбинации экситона, связанного на паре соседних атомов азота, изоэлелектронно замещающих фосфор в решетке GaP. Ее интенсивность значительно выше, чем линии экситона $h\nu$ = 2,313 эВ, локализованного на атоме N. Установлено, что при росте тока через p-n-переход происходит перераспределение этих линий.

Зависимость интенсивности излучения основных линий спектра от уровня инжекции носителей тока свидетельствует, что пик $h\nu$ = 2.254 эВ генетически связан с линией фонона, связанного на изолированном атоме азота: рост интенсивности линии N при возрастании тока через p-n-переход влечет за собой увеличение пика $h\nu$ = 2,26 эВ. Поэтому очевидно, что максимум $h\nu$ = 2.54 эВ является фононным повторением линии N с участием оптического фонона, энергия которого близка к $h\nu$ = 0.053 эВ.

В работе приведена модель связи зонной структуры кристалла GaP с возникновением S- и N-образностей на ВАХ при низких температурах.

Сделано оценки изменения концентрации глубоких рекомбинационных уровней в исследуемых объектах вследствие облучения электронами с E = 2 МэВ. Определен коэффициент повреждения времени жизни неосновных носителей заряда при электронном облучении ($k_\tau = 1{,}5 \cdot 10^7$ с · см$^{-2}$). Обнаружено, что восстановление интенсивности излучения облученных образцов в процессе изохронного отжига - двухстадийное, причем нагревание до температуры, превышающей $T = 350\ ^0$C,

сопровождается как деструкцией *p*-области диода, так и ухудшением оптического пропускания материала линзы.

Приведены результаты исследований обратных электрофизических характеристик исходных и облученных электронами с $E = 2$ МэВ красных и зеленых фосфид-галлиевых светодиодов. Обнаружено, что обратный ток обусловлен преимущественно туннелированием носителей при $U_{обр} \leq 9$ В и лавинным умножением при $U_{обр} \geq 13$ В; в пределах $U = 9…13$ В участвуют оба механизма. Рост тока в области высоких напряжений ($U_{обр} > 19$ В) ограничивается сопротивлением базовой части диода. При значительных обратных токах ($I > 1$ мА) облучение диодов приводит к смещению обратных вольт-амперных характеристик в сторону больших напряжений. Рост прямого тока на низковольтном участке облученных образцов обусловлен перераспределением падения напряжения на базе и *p-n*-переходе.

Установлено, что облучение нейтронами приводит к монотонному тушению всех компонентов електролюминесцентного спектра, причем наиболее чувствительным к радиации является излучения экситона, связанного на изолированном атоме азота. Модель дислокационного туннелирования позволила оценить плотность дислокаций в обедненной части *p-n*-перехода. Для выходных зеленых диодов эта величина близка к $\rho_D = 7{,}5 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$; для красных $\rho_D = 4 \cdot 10^8$ см$^{-2}$. Облучения нейтронами существенно не влияет на ρ_D красных светодиодов. Области разупорядочения, введенные нейтронами, не могут заметно влиять на величину туннельной составляющей прямого тока, увеличивая плотность дислокаций, поскольку радиационные дефекты подобного вида способны блокировать протекания тока вдоль "туннельных шунтов".

Также в работе исследовалось влияние ультразвуковой обработки на электролюминесценцию исходных и облученных электронами с $E = 2$ МэВ светодиодов, выращенных на основе твердого раствора GaAs - GaP. Обнаружено, что интенсивность излучения обработанных ультразвуком образцов в процессе длительного хранения ($t = 12$ ч) возрастает; прохождение тока через диод порождает релаксационный процесс падения яркости излучения с последующим ростом при включении УЗ. Приведены результаты расчетов плотности дислокаций, ответственных за тушение электролюминесценции в пределах деградационного участка свечение. Обнаружены особенности реакции облученных электронами образцов на влияние ультразвука.

Ключевые слова: светодиоды, фосфид галлия, GaP, $GaAs_{1-x}P_x$, электролюминесценция, ВАХ, ультразвук, облучение, электроны, нейтроны.

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 major 01.04.07 - Solid State Physics. - State institution 'Southern Ukrainian National Pedagogical University named after. K. D. Ushinsky', Odesa, 2019.

This work is devoted to the properties studying of the GaP light emitting diodes' (LEDs') and the radiation defects influence on the electroluminescence spectra and current-voltage characteristics. The specimens were irradiated different doses of electrons with E = 2 MeV at the accelerator ILU-6 and by fast neutrons of the research reactor WWR-M.

It should be considered that the line $h\nu$ = 2,175 eV (NN_1) with phonon replica is the main emitting band on the represented electroluminescence spectra of green GaP-diodes. It responds to the recombination of the exciton, bound to the pair of adjacent nitrogen atoms, which isoelectronically replace phosphorus in GaP lattice. Its intensity is much higher than intensity of the line $h\nu$ = 2,313 eV of exciton, localized on the atom N. It was established that with increasing in the current through the p-n-junction a redistribution of these lines' intensities occurs.

The spectrum emitting intensity dependence of the main line on the charge carriers injection level indicates that the peak $h\nu$ = 2.254 eV is genetically associated with a line of exciton, bound on an isolated nitrogen atom: the increase in the intensity of the line N at an increase in the current through the p-n-transition entails an increase in the peak $h\nu$ = 2.26 eV. Therefore, it is obvious that the maximum $h\nu$ = 2.554 eV is a phonon replica of the line N with the participation of an optical phonon, whose energy is close to $h\nu$ = 0.053 eV.55

The paper presents a model of the connection of GaP crystal structure with appearance of the *S*- and *N*-similarities in current-voltage characteristics at low temperatures.

Estimates have been made of the deep levels recombination concentration's changes due to LED's irradiation by electrons with E = 2 MeV. The life time damage coefficient of minority charge carriers for electron irradiation is determined ($k_\tau = 1.5 \cdot 10^7$ s $\cdot$ cm^{-2}). It was found that the emitting intensity's restoration in the irradiated samples in the isochronous annealing process is two-stage, and heating to temperature higher than 350 C is accompanied by both the diode *p*-region destruction and the optical transmission deterioration of the lens material.

The reverse current-voltage characteristics study results of red and green phosphide-gallium LEDs, irradiated by 2 MeV electrons are presented. It was found that at voltage value $U_r \leq 9$ V the current is mainly due to the carriers tunneling and at $U_r \geq 13$ V due to the avalanche multiplication; within U = 9…13 V both mechanisms are involved. Current increase at the higher voltage ($U_r >$ 19 V) is limited by the diode base resistance. At significant reverse currents ($I >$ 1 mA) irradiation of diodes results in a shift of current-voltage characteristics towards higher voltages. The direct current growth in the low-voltage region of irradiated samples is due to the voltage drop redistribution at the base and *p*-*n*-junction.

It has been established that neutron irradiation results in monotonical extinguishing of all components of the electroluminescent spectrum and emitting of exciton bonded to an isolated nitrogen is the most sensitive to radiation. The dislocation tunneling model allowed us to estimate the dislocation density in the depleted part of the *p*-*n*-junction. For

green diodes this value is close to $\rho_D = 7.5 \cdot 10^{10}$ cm^{-2}; for red $\rho_D = 4 \cdot 10^8$ cm^{-2}. Neutron irradiation does not significantly affect ρ_D of red LEDs. The disordered areas introduced by neutrons can not 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.

The ultrasonic effect on electroluminescence emission of LEDs grown on the base of a solid GaAs-GaP solution (initial and irradiated by electrons with $E = 2$ MeV, $\Phi = 8.24 \cdot 10^{14}$ e/cm^2) was also studied. It was found that the emitting intensity of the ultrasound loaded samples in the process of prolonged storage ($t = 12$ h) increases; current through diode causes the emitting brightness relaxation and subsequent growth with the ultrasound inclusion. The dislocations' density calculation responsible for extinguishing of electroluminescence within the degradation region are presented. The peculiarities of the ultrasound influence on samples irradiated with electrons are revealed.

Keywords: LED, gallium phosphide, GaP, $GaAs_{1-x}P_x$, electroluminescence, CVC, ultrasound, irradiation, electrons, neutrons.

Підписано до друку 29.08.2019 р. Зам. № 980.
Формат 60х90 1/16. Папір офсетний. Друк – цифровий.
Наклад 100 прим. Ум. друк. арк. 0,9.
Друк ЦП «КОМПРИНТ». Свідоцтво ДК №4131 від 04.08.2011 р.
м. Київ, вул. Предславинська, 28
095-941-84-99, 067-209-54-30
email: komprint@ukr.net