

УДК 621.315.592, 548.4

ISSN 1729-4428

П.Г. Литовченко¹, В.С. Манжара⁴, В.Я. Опилат², І.В. Петренко¹,
В.П. Тартачник¹, В.М. Шапар³

Випромінювальна рекомбінація в опроміненному фосфіді галію

¹ Науковий центр Інститут ядерних досліджень АН України,
² Національний педагогічний університет імені М.П. Драгоманова,
³ Інститут фізики напівпровідників АН України,
⁴ Інститут фізики НАН України. E-mail: opylat@ua.fm

Досліджувались спектри випромінювальної рекомбінації світлодіодів GaP. Показано, що опромінення γ -квантами Co^{60} та електронами з $E = 1$ MeV спричиняє деградацію свічення, яка обумовлена введенням безвипромінювальних рівнів радіаційних дефектів. Виявлено, що екситонне випромінювання, пов'язане з анігіляцією зв'язаних на атомах азоту екситонів, проявляє підвищену чутливість до радіації порівняно з іншими лініями спектру

Ключові слова: фосфід галію, радіаційні дефекти, деградація, люмінесценція.

Стаття постуила до редакції 19.10.2004; прийнята до друку 24.11.2004.

Вступ

Незважаючи на значні успіхи у виробництві твердотільних джерел світла на основі твердих розчинів напівпровідникових сполук групи A^3B^5 , інтерес до вивчення оптичних властивостей класичного на сьогодні електролюмінесцентного матеріалу фосфиду галію залишається стабільно високим, оскільки випромінюючи в широкому спектральному діапазоні, він є модельним об'єктом: спектр люмінесценції GaP містить лінії, обумовлені анігіляцією вільних екситонів, зв'язаних на ізоелектронних домішках та їхніх парах, а також серію ліній, відповідальних за переходи між донорами та акцепторами, роз'єднаними різними відстанями [1]. Зручність використання фосфиду галію, як випромінювача, полягає ще й у тому, що традиційний активатор зеленого свічення-ізоелектронна домішка азоту, не змінює концентрацію вільних носіїв струму і тому обмеження, які накладаються безвипромінювальним ефектом Оже, їй не стосуються [2-4].

Поліпшення якості світлодіодних структур, вирощених як на основі GaP, так і на основі його твердих розчинів, можливе лише за умови підвищення рівня досконалості кристалів.

Опромінення швидкими частинками – зручний спосіб введення у зразок структурних пошкоджень певного виду, вивчення властивостей яких сприяє вдосконаленню як існуючих, так і впровадженню найновіших технологій – іонної імплантації, ядерного легування, акусто-термічних обробок

готових виробів та інше [5-7].

I. Експеримент.

Спектри фотолюмінесценції зразків GaP n- та р-типу, вирощених із розчину-розплаву, вимірювались при 4 К; спектри електролюмінесценції – в інтервалі температур 77-350 К.

Опромінення електронами з $E = 1$ MeV відбувалося при температурі, нижчій від кімнатної, охолодження зразків здійснювалося парами азоту. Дози електронного опромінення коливалися в межах $\Phi = (6 \cdot 10^{15} \div 3 \cdot 10^{16}) \text{см}^{-2}$.

Опромінення γ -квантами Co^{60} проводилося при кімнатній температурі. Максимальна температура відпалу зразків, опромінених електронами, становила 600°C . Спектральний розподіл інтенсивності електролюмінесценції діодів GaP, вирощених методом подвійної рідинної епітаксії, одержано на зразках трьох груп, причому в кожній з них проведено вимірювання вихідних зразків та опромінених різними дозами γ -квантів.

Як видно з рис. 1, 2 спектр вихідного діода 77 К з першої групи має вигляд широкої асиметричної смуги із двома максимумами ($\lambda_m = 565$ нм, $\lambda_m = 585$ нм).

Спектральний розподіл випромінювання зразків 2-ї групи окрім основного максимуму $\lambda_m = 585$ нм містить побічний $\lambda_m = 555$ нм, а також $\lambda_m = 545$ нм.

На рис. 3 показані залежності інтенсивності випромінювання смуги $\lambda_m = 585$ нм від величини

струму через р-n-перехід, зняті при різних

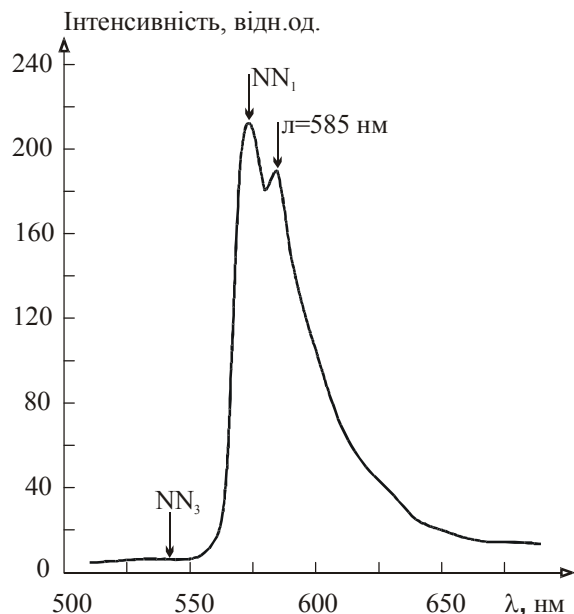


Рис. 1. Спектр електролюмінесценції вихідних зразків першої групи світлодіодів GaP:N, $T = 77\text{ K}$, $I = 3\text{ mA}$ NN1-565 nm, $h\nu = 2,19\text{ eV}$; NN 3-545 nm, $h\nu = 2,27\text{ eV}$.

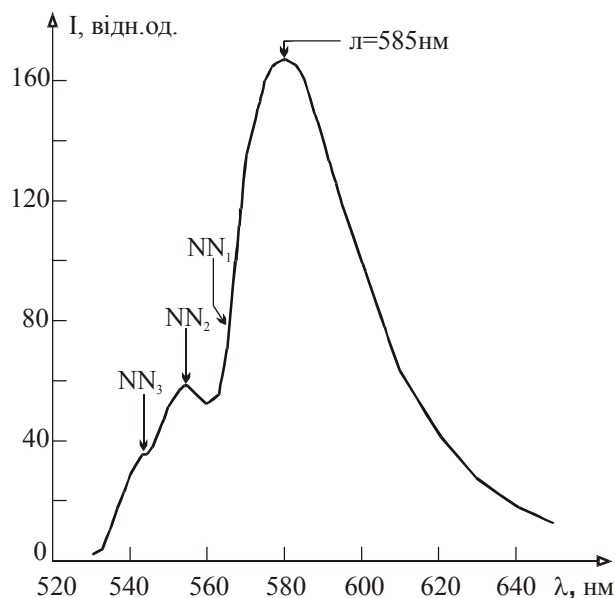


Рис. 2. Спектр вихідних зразків другої групи світлодіодів GaP:N при $T = 77\text{ K}$, $I = 3\text{ mA}$ NN 1-565 nm, $h\nu = 2,19\text{ eV}$; NN 2-555 nm, $h\nu = 2,25\text{ eV}$; NN 3-545 nm, $h\nu = 2,27\text{ eV}$.

температурах. Досліджувані діоди при $77 \div 90\text{ K}$ переходили у низькоомний стан із виникненням S-подібної ділянки на ВАХ.

Температурні залежності яскравості для типового зеленого діода мають вигляд кривих, зображених на рис. 4. Видно, що потужність світлового випромінювання кривих з $\lambda_m = 585\text{ nm}$ та $\lambda_m = 575\text{ nm}$ монотонно зменшується з підвищенням температури зразка; крива з $\lambda_m = 555\text{ nm}$ проходить через максимум в межах $77\text{--}100\text{ K}$, виникнення якого обумовлене ефектом переходу діода з високоомного у низькоомний стан.

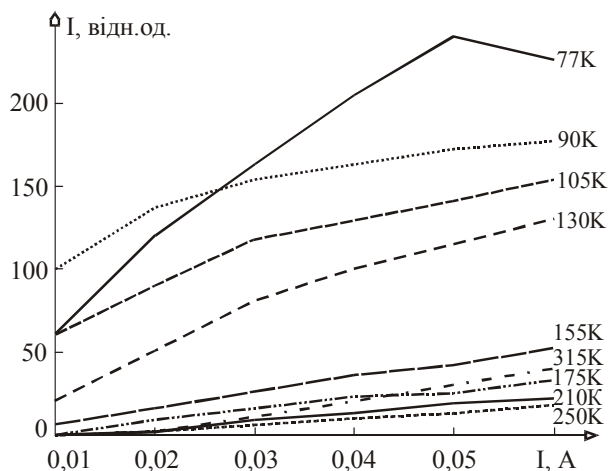


Рис. 3. Залежність інтенсивності випромінювання смуги з $\lambda = 585\text{ nm}$ від струму при різних температурах.

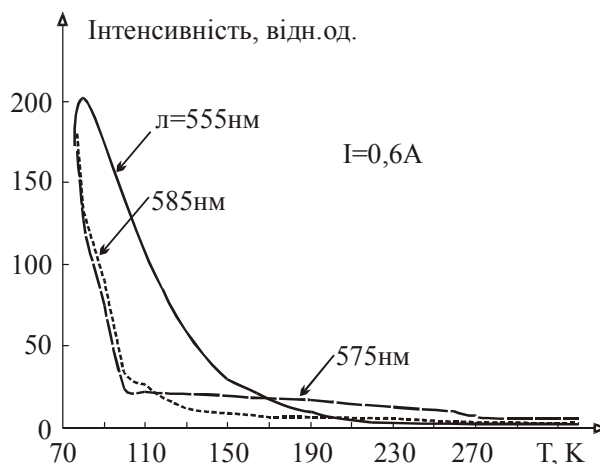


Рис. 4. Температурні залежності інтенсивностей випромінювання для різних смуг GaP:N.

II. Обговорення результатів

З метою уточнення природи рекомбінаційних смуг, ідентифікації окремих ліній, виявлених у спектрах електролюмінесценції промислових діодів GaP, та виявлення механізмів впливу порушень структури, введених швидкими частинками, на рекомбінаційно-деградаційні процеси, проводилися додаткові дослідження кристалів фосфіду галію, вирощених із розчину-розплаву. Характерною особливістю цих об'єктів є підвищена структурна досконалість порівняно з кристалами, вирощеними

іншими методами. На рис. 5 і 6 наведено спектральний розподіл фотолюмінесценції нелегованих зразків n- і р-типу GaP, вирощених за згадану технологією, знятий при 4 К. Домінуючою лінією у спектрі є А-лінія екситона, зв'язаного на

та донорно-акцепторними переходами, може змінювати положення в залежності від виду домішок, відповідальних за її формування.

Горизонтальний виступ в межах 2,16 ÷ 2,20 еВ, присутній в обох спектрах (рис. 5 і 6), очевидно

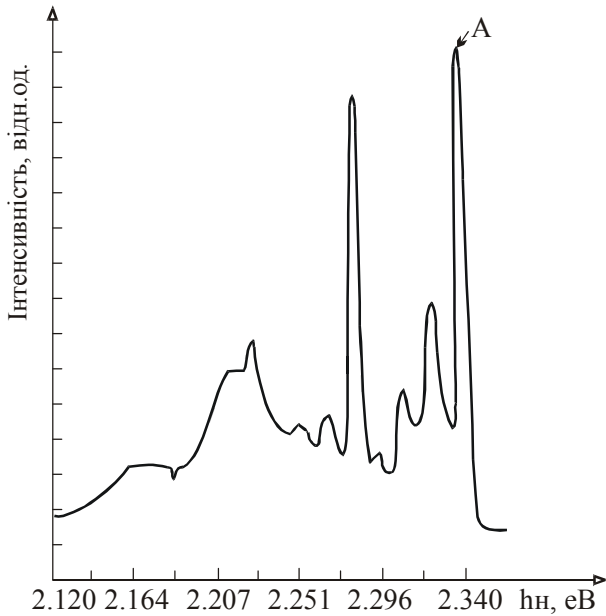


Рис. 5. Спектр фотолюмінесценції зразка GaP n-типу, нелегованого, вирощеного з розчину-розплаву, виміряний при 4 К. А-лінія екситона, зв'язаного на атомі азоту.

атомі азоту, та її фононні повторення. Вона розташована на 11 меВ нижче лінії вільного екситона, якого у фосфіді галію спостерігати складно внаслідок великого значення перерізу утворення зв'язаного екситона на ізоелектронній домішці азоту ($\sigma = 10^{-12} \text{ см}^2$).

Широка смуга з максимумом при $h\nu = 2,21 \text{ eV}$, утворена фононними повтореннями основної лінії А

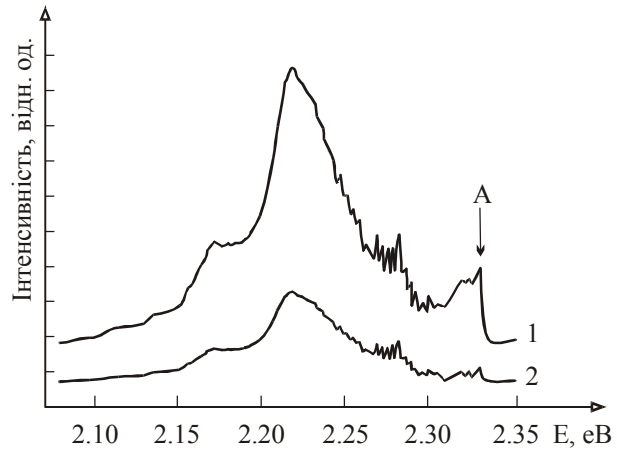


Рис. 6. Спектри фотолюмінесценції зразка GaP р-типу, нелегованого, вирощеного з розчину-розплаву, виміряні при 4 К: 1- до, 2- після опромінення ($\Phi = 6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$). А-лінія екситона, зв'язаного на атомі азоту.

обумовлений накладанням смуги, пов'язаної з донорно-акцепторними переходами та максимуму, утвореного фононними репліками NN-ліній. Про можливість такого суміщення смуг у GaP повідомлялось у роботі [8].

Спектр фотолюмінесценції епітаксійних плівок (рис. 7) не містить виступа 2,16 ÷ 2,20 еВ, що повинно свідчити про незначну концентрацію

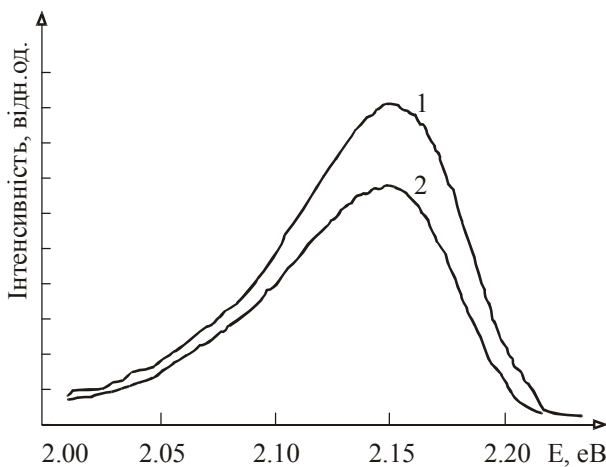


Рис. 7. Спектри фотолюмінесценції вихідного зразка GaP р-типу, вирощеного методом рідинної епітаксії - 1, та після опромінення електронами ($E = 1 \text{ MeV}$, $\Phi = 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) - 2, виміряні при 4 К.

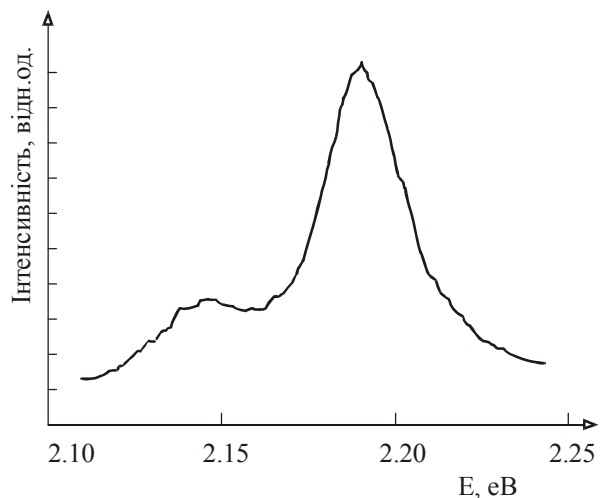


Рис. 8. Спектр фотолюмінесценції зразка GaP р-типу, нелегованого, вирощеного за Чохральським, виміряний при 4 К.

неконтрольованого азоту в епітаксійному матеріалі р-типу порівняно з матеріалом, одаржаним способом Чохральського (рис. 8).

Експериментальні дані, приведені у роботі [8], дають можливість ідентифікувати лінії, виявлені у спектрі досліджуваних діодів.

При азотній температурі лінію екситона, зв'язаного на ізольованому атомі фосфору, у серійних зразках виявити неможливо. При нижчій температурі ($T = 4 \text{ K}$) базова область стає високоомною і не дає змоги створити достатнього рівня інжекції для впевненої ресстрації спектру свічення. Очікуване положення лінії NN_3 у спектрі при 77 K показано стрілкою (рис. 1). Максимум $\lambda = 565 \text{ nm}$ відповідає анігіляції екситона, зв'язаного на найближчих атомах азоту NN_1 і випромінювання $\lambda = 565 \text{ nm}$ - результат накладання нерозділених ліній фононних повторень від NN -груп атомів азоту.

Спектр зразка другої групи (рис. 2) дозволяє виділити лінію NN_2 , проте лінія NN_1 на відміну від попереднього зразка, зливається зі смугою нерозділених фононних повторень NN -груп, утворюючи широку інтенсивну область випромінювання з максимумом біля $\lambda = 585 \text{ nm}$.

Падіння інтенсивності випромінювання при зростанні температури на рис. 4, очевидно, може бути інтерпретованим, як наслідок іонізації екситонів.

Відсутність ділянки насичення інтенсивності випромінювання від рівня інжекції (струму) навіть при великих струмах свідчить про високий рівень легування азотом випромінюючої п-області (згідно з літературними джерелами не менше 10^{19} cm^{-3}) [2].

Третя група промислових діодів (рис. 9) із жовто-зеленим на вигляд свіченням окрім головної NN_1 лінії із фононним супутником при $\lambda = 585 \text{ nm}$ містила у спектрі широку смугу з максимумом $h\nu = 1,8 \text{ eV}$ обумовлену анігіляцією екситона на парах $Zn-O$. Тому видається очевидним, що жовтий колір випромінювання діода є наслідком змішування зеленого свічення п-області із червоним, головним активатором якого є пари $Zn-O$, локалізовані у р-області.

Детальні дослідження, проведені нами з використанням частинок різних видів (електрони, γ -кванти, α -частинки, протони, нейтрони) та різних енергій ($E = 250 \text{ keV} \div 80 \text{ MeV}$) у широкому інтервалі доз показали, що різні типи дефекти, введені у кристали фосфіду галію, не створюють випромінюючих центрів (на відміну, наприклад, від CdS [9]). Опромінення GaP швидкими частинками приводить до монотонного падіння інтенсивності свічення. Типовою картиною деградації випромінювальної здатності може служити дозова залежність яскравості зеленого діода GaP , обробленого γ -квантами Co^{60} (рис. 10).

Спектр епітаксiального GaP , легованого Zn , складається з однієї широкої безструктурної смуги з максимумом $2,153 \text{ eV}$ (рис. 7), обумовленої переходами між рівнями Zn і мілкими донорами.

Відомо, що вільні екситони та екситонні комплекси досить чутливі до наявності

недосконалостей у кристалі, котрі, як правило, є ефективними центрами безвипромінювальної рекомбінації.

Вплив радіаційних дефектів на випромінювання донорно-акцепторних пар практично не досліджено. Тому для вивчення впливу точкових дефектів, введених опроміненням електронами з енергією 1 MeV , на обидва механізми рекомбінації були вибрані кристали GaP р-типу, вирощені з розчину-розплаву GaP в Ga , в яких при $4,2 \text{ K}$ виникає тонка структура, пов'язана як із випромінюванням екситона, зв'язаного на азоті, так і з донорно-акцепторними переходами.

Для порівняння впливу опромінення електронами з $E = 1 \text{ MeV}$ на екситонне випромінювання та на рекомбінацію між донорно-акцепторними парами, зробимо оцінки області простору, яку займає екситон, зв'язаний на атомі азоту, та відстані між парами, яка визначає положення максимуму донорно-акцепторної рекомбінації.

Величина радіуса екситона, зв'язаного на атомі

$$r = \frac{e^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0 E_{\text{екс}}}$$

азоту рівна

Підставляючи $\epsilon_{GaP} = 11$ і $E_{\text{екс}} = 0,021 \text{ eV}$, отримуємо $r = 32 \text{ \AA}$.

Відстань, яка відповідає максимуму випромінювання при рекомбінації на донорно-акцепторних парах, можна визначити, використовуючи залежність

$$h\nu = E_g - (E_g + E_A) + \frac{e^2}{\epsilon r} + \Delta E,$$

$$\text{де: } \Delta E = \frac{e^2 b^5}{\epsilon r^6},$$

E_g – енергія основного стану електрона на рівні донора, відносно E_C ;

E_A – енергія основного стану дірки на акцепторі, відповідно E_V ;

r – відстань між атомами;

ϵ – діелектрична проникність матеріалу;

$b = (6,5)^{\frac{1}{5}} \cdot a_0$, a_0 – борівський радіус носія який, має більшу енергію зв'язку.

Враховуючи, що для великих r $\Delta E \rightarrow 0$, для пар S-C маємо $E_D^C = 46 \text{ eV}$, $E_A^S = 104 \text{ eV}$, $E_{\text{max}} = 2,219 \text{ eV}$.

У результаті розрахунку одержуємо $R_{\text{max}} = 42 \text{ \AA}$.

Як видно, максимум випромінювання донорно-акцепторних пар відповідає відстаням, приблизно рівним радіусу екситона.

Точкові дефекти, введені у кристал GaP електронами з енергією $E = 1 \text{ MeV}$, розподілені по об'єму кристала рівномірно. Тому, при наявності лише одного механізму гасіння люмінесценції для донорно-акцепторних пар та екситонів інтенсивність випромінювання має зменшуватись однаково як для лінії екситона, так і для максимуму донорно-акцепторних пар.

Однак опромінення кристалів GaP показує, що

інтенсивність екситонного випромінювання зменшується швидше, ніж максимум смуги, пов'язаної з донорно-акцепторними переходами. На рис. 6 зображено спектр люмінесценції зразка GaP до опромінення та після опромінення електронами $\Phi =$

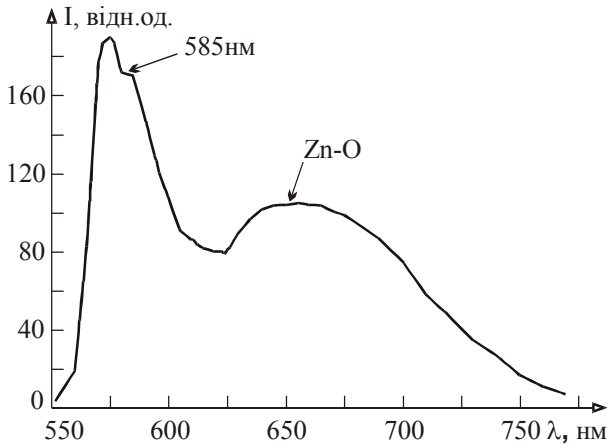


Рис. 9. Спектр вихідних зразків третьої групи світлодіодів GaP:N при $T=77\text{K}$, $I=3\text{mA}$.

$6 \cdot 10^{15}$ ел/см². Оцінки свідчать, що інтенсивність екситонного випромінювання зменшилась у 10 разів, водночас інтенсивність максимуму смуги донорно-акцепторних переходів, зменшилась лише у 3,6 рази.

Внаслідок зменшення інтенсивності випромінювання тонка структура для донорно-акцепторних переходів перестає спостерігатися. В області зв'язаних екситонів виразно виділяється лише фонне повторення екситона, зв'язаного на атомі азоту. Повне зникнення екситонних ліній спостерігається при інтегральному потоці $\sim 10^{16}$ ел/см².

Головною причиною зменшення та повного зникнення люмінесценції, обумовленої донорно-акцепторними переходами та зв'язаними екситонами зі збільшенням дози опромінення є введення при опроміненні глибоких центрів, здатних захвачувати носії, які приймають участь у донорно-акцепторних переходах і які знаходяться у зв'язаному стані на атомах ізоелектронної домішки.

Менша чутливість максимуму донорно-акцепторної рекомбінації до введення радіаційних дефектів впливає, очевидно, з того факту, що в основі механізму гасіння парної рекомбінації лежить вплив рівнів радіаційного походження, як конкуруючого каналу безвипромінювальної рекомбінації; зменшення ж інтенсивності екситонного випромінювання обумовлене впливом двох факторів: введенням конкуруючого каналу безвипромінювальної рекомбінації та руйнуванням екситонних комплексів полями радіаційних пошкоджень.

Інтенсивність випромінювання кристалів, вирощених методом Чохральського, методом рідиної епітаксії і зонної плавки, також монотонно

зменшується зі збільшенням інтегрального потоку опромінення.

Відпал дефектів, відповідальних за зменшення інтенсивності люмінесценції, проводився у матеріалі р-типу, легovanому Zn. На рис. 11 показаний

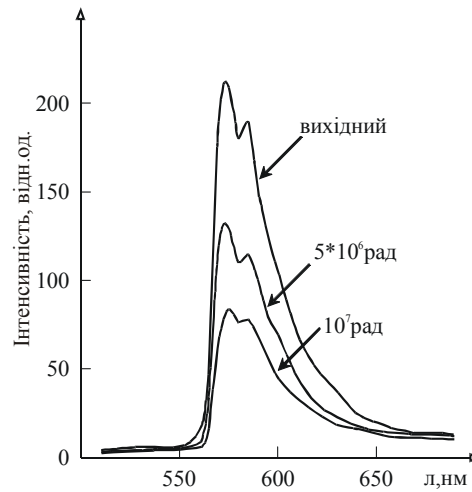


Рис. 10. Дозова залежність спектрального розподілу інтенсивності випромінювання GaP:N при 77K.

результат відпалу зразка, опроміненого $\Phi = 3 \cdot 10^{16}$ ел/см². Спектр вихідного кристала характеризувався добре розділеними, але слабкими лініями донорно-акцепторних переходів, екситонів і їхніми фонними повтореннями. При використаному рівні збудження опромінений зразок не виявляє структури у спектрі екситонів та донорно-акцепторних пар.

Часткове відновлення інтенсивності випромінювання донорно-акцепторних пар у максимумі починається лише після відпалу при 300°C. Деталі тонкої структури донорно-акцепторних переходів виявляються лише після відпалу при температурі 400°C. Зростання інтенсивності екситонних ліній починається в інтервалі 400-500°C; при підвищенні температури до 600°C інтенсивність люмінесценції зростає, після відпалу при 600°C вона зменшується.

Проведений паралельно з опроміненим зразком відпал неопроміненого зразка цієї ж технологічної партії показав, що після відпалу при температурі 600°C також починається падіння інтенсивності випромінювання, але у порівнянні з опроміненим зразком цей процес протікає повільніше.

Як відмічалось у роботі [7] характерною особливістю відпалу точкових дефектів у кристалах GaP р-типу у порівнянні з відпалом точкових дефектів в кристалах GaP n-типу є існування значної частки невідпалених дефектів після відпалу на першій основній стадії навіть після опромінення малими інтегральними потоками електронів з енергією 1 MeV ($\Phi = 3 \cdot 10^{16}$ ел/см²).

Показано також, що відпал точкових дефектів у матеріалі р-типу протікає при температурі 250-300°C. Як видно з результатів, приведених у данній роботі,

початок відновлення інтенсивності максимуму парної

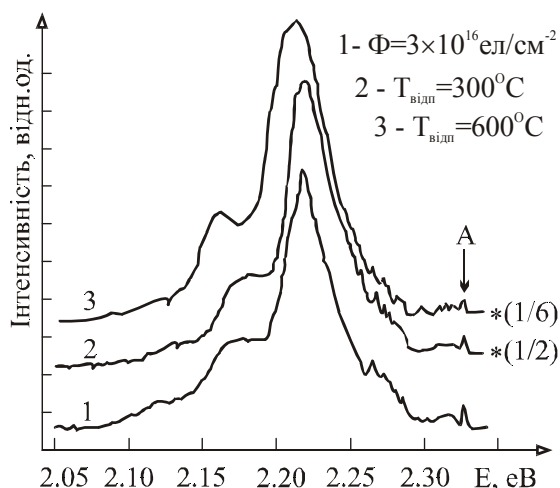


Рис. 11. Відпал фотолюмінесценції кристалу GaP р-типу, опроміненого електронами з $E=1\text{MeV}$.

люмінесценції відповідає відпалу точкових дефектів у GaP.

У роботі [7] показано, що при малих інтегральних потоках електронів ($\Phi = 2 \cdot 10^{16} \text{ел/см}^2$) у інтервалі 300-400⁰К відпал σ , η , μ не відбувається, але при збільшенні дози до $\Phi = 2,6 \cdot 10^{16} \text{ел/см}^2$ в інтервалі 300-400⁰С спостерігається відпал дефектів, складніших, ніж точкові.

Зміни в екситонних спектрах, які спостерігаються при $T = 300\text{-}400^{\circ}\text{C}$, очевидно повинні служити додатковим аргументом на користь висновку про вищу чутливість екситонного випромінювання до полів радіаційних дефектів порівняно з парним світінням.

III. Висновки

Виявлено, що спектральний розподіл інтенсивності випромінювання кристалів GaP, вирощених із розчину-розплаву, містить при 4 К, дві серії ліній обумовлених екситонами, зв'язаними на атомах азоту з їхніми фононними повтореннями та лініями донорно-акцепторних пар.

Спектр випромінювання зелених електролюмінесцентних діодів GaP при $T = 77\text{ К}$ складається із чотирьох ліній, існування яких обумовлено анігіляцією екситонів, зв'язаних на ізольованих атомах азоту та на парних комплексах типу NN. Серед промислових світлодіодів є зразки, у спектрі яких спостерігається малоінтенсивна смуга, присутність якої пов'язана з домішками кисню та цинку у р-області діода. Показано, що екситонне світіння у декілька разів чутливіше до наявності у зразку радіаційних дефектів, ніж донорно-акцепторне випромінювання. Відпал радіаційних пошкоджень, які впливають на випромінювальну рекомбінацію у р-GaP, протікає в області температур 300-600⁰С.

Литовченко П.Г. – док. фіз.-мат. наук, професор, завідувачий відділом радіаційної фізики;

Манжара В.С. – канд. фіз.-мат. наук, старший науковий співробітник;

Опилат В.Я. – канд. фіз.-мат. наук, доцент;

Петренко І.В. – провідний інженер відділу радіаційної фізики;

Тартачник В.П. – док. фіз.-мат. наук, професор, провідний науковий співробітник відділу радіаційної фізики;

Шапар В.М. – старший науковий співробітник.

- [1] А. Берг, П. Дин. *Светодиоды*. Мир, М. 686 с. (1979).
- [2] E.C. Lightowers, J.C.North, O.I. Lorimer. Nitrogen concentration in GaP measured by optical absorption and by proton-induced nuclear reaction // *J. Appl. Phys.*, **45**, p.2191 (1974).
- [3] P.J.Dean, R.A.Faulkner, S.Kimura. Absorption and luminescence of excitons and neutral acceptors in gallium phosphide // *Phys.Rev.*, **4**, p.1926, (1971).
- [4] K.P.Sinha, M.J. Didomenico. Effects of plasma screening and Auger recombination on luminescence in GaP // *Phys.Rev.*, **1**, p.2623 (1970).
- [5] Е.Ю.Браиловский, П.Г.Литовченко, И.Г.Синищук, В.П.Тартачник. *Способ получения полуизолирующего арсенида галлия*. АС 160705.
- [6] П.І.Баранський, А.В.Федосов, Г.П.Гайдар. *Фізичні властивості кремнію та германію в полях ефективного зовнішнього впливу*. Надстир'я, Луцьк, 278с. (2000).
- [7] В.П.Тартачник. *Радіаційні дефекти у напівпровідникових фосфідах A^3B^5 та $A^2B_2^5$* . Автореферат докторської дисертації. Чернівці, (1993).
- [8] K.Zdansky, J.Zavadil, D.Nohavica, S.Kugler. Degradation of commercial high-brightness GaP:N green light emitting diodes // *J. of Appl. Phys.* **83**(12), pp.7678-7684 (1998).
- [9] Г.Е. Давидюк. *Електричні і оптичні властивості монокристалів CdS з дефектами радіаційного походження*. Автореферат докторської дисертації. ІФН, Київ (1995).

Р.Н. Lytovchenko¹, V.S. Manzhara⁴, V.Ya. Opylat², I.V. Petrenko¹,
V.P. Tartachnyk¹, V.M. Shapar³

Radiation Recombination on Irradiation Gallium Phosphide

¹ *Research Center of Institute of Nuclear Researches NAS of Ukraine,*

² *'M.P. Drahomanov' National Pedagogical University,*

³ *Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine,*

⁴ *Institute of Physics NAS of Ukraine, E-mail: opylat@ua.fm*

The GaP LED radiative recombination spectra were investigated. The nature of separate lines is found out. It is shown, that Co⁶⁰ γ -quanta and 1 MeV electrons irradiation introduces non-radiating levels of radiative defects, which causes glow degradation. It is revealed, that the exciton radiated emission which caused by bounded to atom of nitrogen exciton annihilation, shows the raised sensitivity to the radiation treatment compared with others spectral lines.