

PACS numbers: 71.35.-y, 72.40.+w, 73.50.Pz, 78.20.Ci, 78.55.Nx, 78.56.-a, 79.60.Jv

## Влияние примесных атомов Nd на спектр фотолюминесценции слоистого монокристалла $\text{Ge}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{S}$

Р. С. Мадатов<sup>1</sup>, А. С. Алекперов<sup>2</sup>, А. Э. Набиев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,  
ул. Б. Вагабзаде, 9,  
AZ1143 Баку, Азербайджан

<sup>2</sup>Азербайджанский государственный педагогический университет,  
Гаджибейли Узеира, 68,  
AZ1000 Баку, Азербайджан

В широком температурном интервале исследованы спектры фотолюминесценции и оптического поглощения слоистого монокристалла  $\text{Ge}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{S}$  для создания на его основе различных опто- и микроэлектронных приборов. Большую роль в формировании светоизлучающих центров в прямозонных полупроводниках играют экситонно-примесные центры. Установлено, что ионы  $\text{Nd}^{3+}$  образуют такие комплексы; ассоциация этих комплексов сопровождается излучением с длиной волны 0,9 мкм и 1,1 мкм. Определён оптимальный состав монокристалла и температурный режим экситонной люминесценции.

В широкому температурному інтервалі досліджено спектри фотолюмінесценції й оптичного вбирання шаруватого монокристалу  $\text{Ge}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{S}$  для створення на його основі різних опто- та мікроелектронних приладів. Велику роль у формуванні світловипромінювальних центрів у прямозонних напівпровідниках відіграють екситонно-домішкові центри. Встановлено, що йони  $\text{Nd}^{3+}$  утворюють такі комплекси; асоціація цих комплексів супроводжується випромінюванням з довжиною хвилі 0,9 мкм і 1,1 мкм. Визначено оптимальний склад монокристалу та температурний режим екситонної люмінесценції.

Extensive use of layered crystals in optoelectronics significantly increases interest in these materials in recent years. The specific feature of these crystals is the sharp anisotropy of physical properties. Anisotropy manifests itself in the optical and magnetic properties of the substances. Despite all the advantages, the physical properties of layered crystals, including GeS crystals, were studied casually. Recently, a nanostructure similar to a carnation was fabricated from layered GeS crystal, and large amounts of energy can be accumulated with the use of solar panels composed of them. The field transistor

created on the base of GeS crystal with a thickness of  $\cong 28$  nm overcomes its analogues due to its flexibility and multifunctionality. All this suggest that layered GeS single crystal as the main research object can be used to produce microprocessors, nanostructures capable meeting modern requirements. The study of the spectral distribution of photoconductivity of layered GeS single crystal shows that this crystal is semiconductor substance photosensitive in the visible and near-infrared ranges of the spectrum. At the same time, there are opportunities to create optoelectronic devices on the base of germanium monosulfide. Since the GeS crystal is a direct-band-gap semiconductor, in its photoluminescence spectrum, radiative electron transitions in the near-infrared range are detected. In modern electronics, rare earth metals (REM) are used to obtain more intense radiative electron transitions. Exactly, complicated complexes created by REM have the ability to create radial recombination centres in the different binary compounds, including the GeS matrix, in a wide temperature range. Studies show that, in the most of the layered crystals, the role of exciton phenomena in the formation of photoluminescence spectrum and the optical absorption is significant. The aim of this research is to investigate the role of the exciton phenomena in photoconductivity as well as in the formation of radiative electron transitions in layered GeS single crystals (GeS:Nd) doped with Nd atoms, and to correlate the obtained results with the optical absorption spectrum.

**Ключевые слова:** слоистые монокристаллы, редкоземельные металлы, экситонные состояния, фотолюминесценция, оптическое поглощение, экситонно-примесные комплексы, рекомбинационные излучения.

**Ключові слова:** шаруваті монокристали, рідкісноземельні метали, екситонні стани, фотолюмінесценція, оптичне вбирання, екситонно-домішкові комплекси, рекомбінаційні випромінювання.

**Key words:** layered single crystals, rare-earth metals, exciton states, photoluminescence, optical absorption, exciton-impurity complexes, recombination radiation.

*(Получено 19 апреля 2018 г.; после доработки — 29 августа 2018 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Слоистые полупроводники характеризуются отсутствием оборванных связей на поверхности слоёв, слабой адсорбционной способностью, высокой фоточувствительностью в широкой области спектра. Моносльфид германия обладает высокой дифракционной эффективностью, возможностью многократной перезаписи информации [1]. Монокристаллические наноленты на основе GeS впервые были синтезированы методом химического осаждения из газовой фазы. Структурная характеристика показала, что наноленты растут вдоль направления [001] толщиной 20–50 нм, шириной в несколько микрон и длиной в сотни микрометров. Наноленты GeS ведут себя как

*p*-тип, и фотоприёмники реагируют на весь видимый спектр падающего света, поглощённый в запрещённой зоне моносulfида германия. Сильная нелинейность интенсивности света на отклик наблюдалась между показателями освещённости, максимальной чувствительностью и внешнего квантового выхода. Эти результаты указывают на то, что нанолента GeS является перспективным полупроводниковым наноматериалом для приборов с высокой чувствительностью видимого света [2].

Синтезированные наноленты из GeS и GeSe по своей природе являются монокристаллическими с поперечными микрометрическими размерами. Измерения фотоотклика нанолент GeS и GeSe показали, что наноленты чрезвычайно фоточувствительны к падающему свету и под действием лазерного диода (405 нм) демонстрируют высокую чувствительность, которая на несколько порядков выше, чем значения для графена и многих других нанолент халькогенидов металлов [3].

Большую роль в формировании оптических свойств полупроводниковых кристаллов играют экситоны. Экситонные спектры являются наиболее чувствительными средствами исследования как внутреннего строения кристаллов, так и внешнего влияния на них дефектов. Ширина экситонных линий позволяет судить о факторах рассеяния и уровнях загрязнения кристалла примесями и дефектами различного рода. Долгое время предполагали, что экситоны являются электрически нейтральными квазичастицами и экситонное поглощение не сопровождается изменением фотопроводимости [4]. Однако выяснилось, что экситонная фотопроводимость (ЭФП), а также экситонная фотолюминесценция (ЭФЛ) существуют. Следует отметить, что в настоящее время однозначно не решён вопрос о динамике формирования экситонов при поглощении света кристаллом [5]. По современным представлениям имеются два механизма образования экситонов при поглощении световых квантов: формирование из термализованного электронно-дырочного газа и прямое возникновение при воздействии светового излучения на кристалл [6]. Выделены два типа спектральных кривых ЭФП в зависимости от соответствия линиям экситонного поглощения максимумов (первый тип) и минимумов (второй тип) [7].

Полупроводниковые материалы, легированные редкоземельными металлами (РЗМ), представляют большой интерес [8]. Существуют несколько перспективных направлений в исследовании и использовании этих металлов в электронной технике. Технологии полупроводниковых материалов РЗМ применяются для: а) повышения радиационной стойкости кристалла; б) очистки растущего монокристалла; в) обеспечения внутрицентральной люминесценции в прямозонных кристаллах [9]. Внутрицентровые переходы в РЗМ — это  $f-f$  переходы между спин-орбитально расщеплёнными состояниями, и

линии этого излучения температурно стабильны, а их положение не меняется при переходе редкоземельного иона от одной матрицы к другой. Таким образом,  $f-f$ -переходы являются эффективными источниками излучения. В этом плане не исключаются  $\text{Nd}^{3+}$ -ионы, которые, как известно, используются в качестве активаторов в лазерных кристаллах [10]. В данной работе рассмотрено влияние экситонно-примесного комплекса на формирование спектра фотолюминесценции (ФЛ) слоистого монокристалла  $\text{Ge}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{S}$ .

## 2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

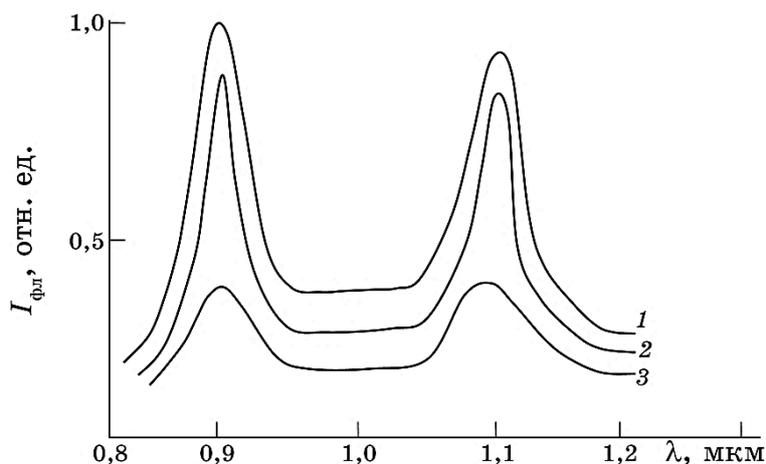
Исследуемые монокристаллы  $\text{Ge}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{S}$  выращивались методом Бриджмена. Для синтеза поликристаллов использовались: германий с удельным сопротивлением 50 Ом·см, сера марки «В5» и неодим марки «Нм-2». Образцы представляют собой пластинки  $5 \times 8$  мм толщиной около 1 мм с плоскостью, перпендикулярной орторомбической оси  $c$  кристалла.

Температура плавления поликристаллов была определена дифференциально-термическим анализом на установке 'Perkinelmer' с программным обеспечением. Структура и фазовый состав образцов исследовались на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (излучение  $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0,1542$  нм) в интервале углов  $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$ .

Для возбуждения люминесценции использовались лампы накаливания мощностью 300 Вт через фильтр — водный раствор  $\text{CuSO}_4$  и поляризатор. Поляризационные исследования показали, что максимальная интенсивность излучения наблюдается в поляризации  $E \parallel a$ ; поэтому все исследования проводились при данной поляризации. Регистрация сигнала ФЛ производилась с помощью  $\text{JnGaAs}$ -pin-диода 'Hamamatsu' (в ИК-диапазоне) и фотоэлектронного умножителя ФЭУ-62. Спектр ФЛ измерялся в интервале температур 80–300 К с помощью монохроматоров МДР-2 и ДФС-13. Регистрация осуществлялась по стандартной схеме с применением синхронного детектора В9-2. В качестве согласующего элемента между приёмником и селективным усилителем У2-8 включался малошумящий предусилитель. Температура образцов измерялась платиновым датчиком марки ИС-568А, который находился между кристаллом и азотной ванной.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Благодаря применению различных спектроскопических методов исследования достигнут определённый прогресс в экспериментальном изучении энергетической зонной структуры слоистых кристаллов. Более обширная информация о зонной структуре слоистого моно-

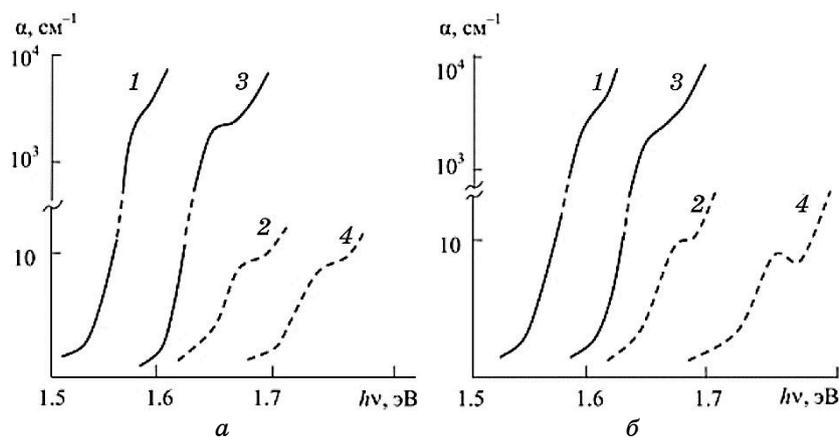


**Рис. 1.** Спектр фотолюминесценции монокристалла  $\text{Ge}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{S}$  для различных температур: 1 —  $T = 260$  К; 2 —  $T = 200$  К; 3 —  $T = 300$  К.<sup>1</sup>

кристалла  $\text{Ge}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{S}$  получена из спектра ФЛ. В инфракрасной области спектра ФЛ монокристалла  $\text{Ge}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{S}$  регистрируются узкие линии длиной волны 0,9 мкм и 1,1 мкм, положение которых мало зависит от температуры и обнаруживается до комнатной температуры (рис. 1). Полученные результаты подтверждаются при исследовании спектров оптического поглощения монокристалла  $\text{Ge}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{S}$  вблизи края фундаментального поглощения. Для подтверждения этого факта исследованы спектры поглощения (СП) слоистого монокристалла  $\text{Ge}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{S}$  в поляризациях  $E\|a$  и  $E\|b$  при 100 и 300 К. Как видно из рис. 2, в низкочастотном диапазоне 1,5–1,58 эВ коэффициент поглощения незначительно и плавно растёт. Начиная с 1,5 эВ вместо экспоненциального увеличения коэффициента поглощения с ростом энергии, как и для большинства слоистых кристаллов [11], он резко возрастает, и при 1,62 эВ обнаруживается перегиб. С понижением температуры край фундаментального поглощения становится резче, смещается в коротковолновую сторону, где явно проявляется особенность — плато, обусловленное образованием экситонов. После экситонной полосы (1,74–1,76 эВ) коэффициент поглощения снова сильно увеличивается.

Энергия связи экситона в кристалле  $\text{Ge}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{S}$  (13,18 эВ) позволяет предположить, что энергия света при высоких частотах ( $h\nu > 1,76$  эВ) идёт на возбуждение экситонов, которые мигрируют в решётке, но не дают вклад в электропроводность, так как являются электрически нейтральными. Все это подтверждает участие экситонов в поглощении света в монокристалле  $\text{Ge}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{S}$ .

В отличие от спектра монокристалла GeS, в спектре оптического поглощения монокристалла  $\text{Ge}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{S}$  в области тонкой структу-



**Рис. 2.** Поляризационные спектры поглощения монокристаллов GeS (а) и  $\text{Ge}_{0.995}\text{Nd}_{0.005}\text{S}$  (б), измеряемые при 80 (3, 4) и 300 К (1, 2);  $E\parallel a$  (1, 3) и  $E\parallel b$  (2, 4).<sup>2</sup>

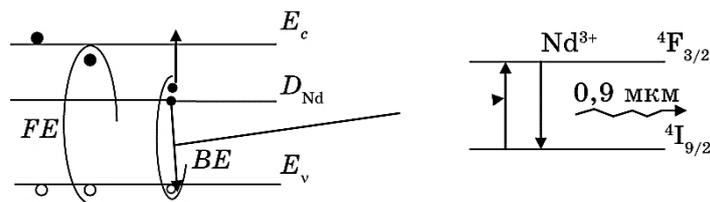
ры, расположенной в длинноволновой части вблизи края фундаментального поглощения, наблюдается ступенчатая структура. При увеличении концентрации примесей искажается периодический потенциал и возникает потенциальная яма, которая может связать экситон и образует экситонно-примесный комплекс (ЭПК) на примеси Nd. При повышении температуры под действием колебаний решётки ЭПК распадается, и происходит температурное тушение.

Таким образом, анализ результатов спектров оптического поглощения монокристаллов GeS и  $\text{Ge}_{0.995}\text{Nd}_{0.005}\text{S}$  и их сравнение со спектром фотолюминесценции подтверждает, что экситонные эффекты и тонкая структура экситонной полосы связаны непосредственно с атомами Nd.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты многочисленных исследований подтверждают, что редкоземельные металлы, в том числе ионы  $\text{Nd}^{3+}$ , образуют сложные комплексы в полупроводниковых матрицах [11, 12]. При поглощении света образуются свободные экситоны, которые мигрируют по кристаллу и захватываются комплексами, образованными неодимом (рис. 3). При увеличении температуры кристалла экситоны мигрируют к сложным комплексам и ионизируют его.

В нашем случае при температуре  $T > 200$  К свободный экситон имеет большую вероятность быть захваченным на нейтральном донорном центре, образованном экситонно-примесным комплексом (ЭПК). Оже-возбуждение 4f-оболочки иона  $\text{Nd}^{3+}$  происходит при



**Рис. 3.** Схема экситонного механизма возбуждения иона неодима. *FE* — свободный экситон; *BE* — связанный экситон;  $D_{\text{Nd}}$  — донорный уровень неодимового комплекса.<sup>3</sup>

рекомбинации связанного экситона. Избыток энергии передаётся электрону, уже находящемуся на нейтральном донорном центре, в результате чего он выбрасывается в зону проводимости.

С увеличением температуры возрастает термическая диссоциация экситонов, и это сопровождается увеличением экситонной проводимости. При достижении температурой критического значения ( $T > 260$  К) экситонная проводимость уменьшается. Видимо, это связано с температурным гашением — уменьшением рекомбинационного времени жизни электронно-дырочных пар и ЭПК.

Низкий уровень рассеянного света, наряду с высоким разрешением современных спектральных приборов, и развитие высокочувствительных методов регистрации слабых интенсивностей света сделали люминесцентный метод одним из широко распространённых методов исследования физики экситонов полупроводников. Учитывая это, нами был исследован спектр ФЛ слоистого монокристалла  $\text{Ge}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{S}$  в ИК-области. Как видно из рис. 1, бесфононная линия излучения  ${}^4\text{F}_{3/2} - {}^4\text{I}_{9/2}$  почти резонансно совпадает с экситонным пиком ФП. Возрастание интенсивности по всему спектру ФЛ в температурном интервале 200–260 К связано с уменьшением скорости безизлучательной рекомбинации на поверхности кристалла. При дальнейшем увеличении температуры происходит температурное гашение интенсивности экситонной люминесценции. При малой концентрации  $\text{Nd}^{3+}$  РЗМ можно рассматривать как независимый набор излучающих центров. Очевидно, что в этом предельном случае интенсивность люминесценции будет линейно связана с концентрацией РЗМ. Однако при превышении некоторой концентрации редкоземельного металла начинается взаимодействие ионов и резонансная передача энергии между ионами. В ходе резонансной передачи возрастает вероятность безизлучательной потери энергии. Поэтому интенсивность экситонной ФЛ спадает с увеличением концентрации  $\text{Nd}^{3+}$  [13].

Основным отличительным свойством экситонных спектров является очень высокая чувствительность к внешним воздействиям. Спектры ФЛ экситонных примесных комплексов дают возмож-

ность установить наличие различных примесей и собственных дефектов решётки кристалла GeS, найти оптимальный состав и режим работы для создания светоизлучающего лазерного материала в ИК-области спектра.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Существование экситонного спектра монокристалла  $\text{Ge}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{S}$  до комнатной температуры является замечательным свойством и требует особого объяснения. Экситоны в слоистом монокристалле  $\text{Ge}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{S}$  формируются из термализованного электронно-дырочного газа, и спектральные кривые экситонного поглощения относятся к первому типу. Экситон является квазичастицей, одной из важнейших характеристик которой является время жизни. По-видимому, в заметном возрастании времени жизни экситонов в совершенных монокристаллах следует искать причину этого эффекта [14, 15]. Увеличение времени жизни может быть связано с высокой степенью кристаллического порядка и относительно малым содержанием примесей редкоземельных металлов. С другой стороны, при малой концентрации редкоземельного металла РЗМ можно рассматривать как независимый набор излучающих центров, так как передача энергии от свободно мигрирующих экситонов к ионам неодима сопровождается излучением, и слоистый монокристалл  $\text{Ge}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{S}$  можно отнести к перспективному лазерному материалу.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Блецкан, В. Н. Кабацкий, М. М. Блецкан, *Материалы Междунар. науч.-практ. конф. «Современные информационные и электронные технологии»* (Одесса: 2015), с. 228–229.
2. Changyong Lan, Chun Li, Yi Yin, Huayang Guo, Shuai Wang, *Journal of Materials Chemistry C*, **3**: 8074 (2015).
3. Parthiban Ramasamy, Dohyun Kwak, Da-Hye Lim, Hyun-Soo Ra, and Jong-Soo Lee, *Journal of Materials Chemistry C*, **4**: 479 (2016).
4. А. С. Каминский, В. А. Карасюк, Я. Е. Покровский, *Украинский физический журнал*, **141**, вып. 6: 713 (1983).
5. В. А. Киселев, Б. В. Новиков, А. Е. Чередниченко, *Экситонная спектроскопия приповерхностной области полупроводников* (Санкт-Петербург: Изд-во СПбГУ: 2003).
6. Н. С. Аверкиев, Д. А. Зайцев, Г. М. Савченко, Р. П. Сейсян, *Физика и техника полупроводников*, **48**, вып. 10: 1311 (2014).
7. А. С. Батырев, Р. А. Бисенгалиев, Н. В. Жукова, Б. В. Новиков, Э. И. Читыров, *Физика и техника полупроводников*, **45**, вып. 11: 1961 (2003).
8. William M. Yen, Shigeo Shionoya, and Hajime Yamamoto, *Phosphor Handbook* (London: Taylor & Francis Group: 2006).

9. А. Т. Гореленок, А. В. Каманин, Н. М. Шмидт, *Физика и техника полупроводников*, **37**, вып. 8: 922 (2003).
10. Н. В. Знаменский, Ю. В. Малюкин, *Спектры и динамика оптических переходов редкоземельных ионов в кристаллах* (Москва: Физматлит: 2008).
11. A. Henderson and G. F. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids* (USA: 1989).
12. В. Ф. Мастеров, *Физика и техника полупроводников*, **27**, вып. 9: 1435 (1993).
13. В. В. Малютина-Бронская, В. Б. Залесский, Т. Р. Леонова, А. М. Поликанин, В. А. Мудрый, А. В. Семченко, В. В. Сидский, *Проблемы физики, математики и техники*, **13**, вып. 4: 26 (2012).
14. М. Ф. Панов, А. Н. Пихтин, *Физика и техника полупроводников*, **31**, вып. 7: 848 (1997).

## REFERENCES

1. D. I. Bletskan, V. N. Kabatsiy, and M. M. Bletskan, *Materialy Mezhdunar. Nauch.-Prakt. Konf. 'Sovremennyye Informatsionnyye i Ehlektronnyye Tekhnologii'* [Proc. International Conf. 'Modern Information and Electronic Technologies] (Odessa: 2015), p. 228–229 (in Russian).
2. Changyong Lan, Chun Li, Yi Yin, Huayang Guo, Shuai Wang, *Journal of Materials Chemistry C*, **3**: 8074 (2015).
3. Parthiban Ramasamy, Dohyun Kwak, Da-Hye Lim, Hyun-Soo Ra, and Jong-Soo Lee, *Journal of Materials Chemistry C*, **4**: 479 (2016).
4. A. S. Kaminskiy, V. A. Karasyuk, and Ya. E. Pokrovskiy, *Ukrainian Physical Journal*, **141**, No. 6: 713 (1983).
5. V. A. Kiselev, B. V. Novikov, and A. E. Cherednichenko, *Ehksitonnyaya Spektroskopiya Pripoverkhnostnoy Oblasti Poluprovodnikov* [Exciton Spectroscopy of the Surface Region of Semiconductors] (Saint Petersburg: Izd. SPb State University: 2003).
6. N. S. Averkiev, D. A. Zaitsev, G. M. Savchenko, and R. P. Seysyan, *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, **48**, No. 10: 1311 (2014).
7. A. S. Batyrev, R. A. Bisengaliev, N. V. Zhukova, B. V. Novikov, and Eh. I. Chityrov, *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, **45**, No. 11: 1961 (2003).
8. William M. Yen, Shigeo Shionoya, and Hajime Yamamoto, *Phosphor Handbook* (London: Taylor & Francis Group: 2006).
9. А. Т. Гореленок, А. В. Каманин, и Н. М. Шмидт, *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, **37**, No. 8: 922 (2003).
10. N. V. Znamenskiy and Yu. V. Malyukin, *Spektry i Dinamika Opticheskikh Perekhodov Redkozemel'nykh Ionov v Kristallakh* (Moscow: Fizmatlit: 2008).
11. A. Henderson and G. F. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids* (USA: 1989).
12. V. F. Masterov, *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, **27**, No. 9: 1435 (1993).
13. V. V. Malyutina-Bronskaya, B. B. Zalesskiy, T. R. Leonova, A. M. Polikanin, V. A. Mudryi, A. V. Semchenko, and V. V. Sidskiy, *Problemy Fiziki, Matematiki i Tekhniki*, **13**, No. 4: 26 (2012).
14. M. F. Panov and A. N. Pikhtin, *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, **31**, No. 7: 848 (1997).

---

<sup>1</sup>*Institute of Radiation Problems, N.A.S. of Azerbaijan,  
9 B. Vahabzadeh Str.,  
AZ1143 Baku, Azerbaijan*

<sup>2</sup>*Azerbaijan State Pedagogical University,  
68 U. Hajibeyli Str.,  
AZ1000 Baku, Azerbaijan*

<sup>1</sup> Fig. 1. Photoluminescence spectrum of  $\text{Ge}_{0.995}\text{Nd}_{0.005}\text{S}$  single crystal for various temperatures. 1— $T = 260$  K; 2— $T = 200$  K; 3— $T = 300$  K.

<sup>2</sup> Fig. 2. Polarized absorption spectra of the GeS (a) and  $\text{Ge}_{0.995}\text{Nd}_{0.005}\text{S}$  (b) single crystals measured at 80 K (3, 4) and 300 K (1, 2);  $E\parallel a$  (1, 3) and  $E\parallel b$  (2, 4).

<sup>3</sup> Fig. 3. Scheme for excitonic actuation mechanism of Nd ion. FE—free exciton; BE—bound exciton;  $D_{\text{Nd}}$ —donor energy level of neodymium complex.