

03,09

Фотолюминесценция кристаллов Cu_2O различного происхождения

© В.Ф. Агемян, А.Ю. Серов, Н.Г. Философов

Санкт-Петербургский Государственный Университет,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: v.agekyan@spbu.ru

Поступила в Редакцию 26 июня 2019 г.

В окончательной редакции 26 июня 2019 г.

Принята к публикации 26 июня 2019 г.

Проведено сравнение спектров низкотемпературной люминесценции кристаллов Cu_2O , выращенных методами окисления меди, индукционного плавления шихты, магнетронного распыления и гидротермальным методом, а также кристаллов природного происхождения. Сделан вывод о том, что высокое качество природных кристаллов и кристаллов, выращенных гидротермальным методом, обусловлено тем, что они формируются в течение длительного времени при сравнительно низких температурах, что способствует минимизации напряжений.

Ключевые слова: закись меди, люминесценция, экситон.

DOI: 10.21883/FTT.2019.11.48405.540

Хорошо известно, что экспериментальным доказательством существования экситона большого радиуса явилось обнаружение водородоподобной серии линий в низкотемпературном спектре поглощения кристалла закиси меди [1], и уже в пятидесятые годы прошлого столетия наблюдалось до восьми членов этой так называемой желтой серии [2,3]. В девяностые годы в спектрах экситонного поглощения кристаллов закиси меди природного происхождения наблюдались дискретные разрешенные состояния p -типа с главным квантовым числом $n = 12$ (одnofотонное поглощение) и запрещенные состояния с волновыми функциями s - и d -типов с $n = 9$ (двухфотонное поглощение) [4].

Недавно интерес к экситонам в Cu_2O резко возрос в связи с тем, что в кристаллах природного происхождения удалось наблюдать состояния с $n = 25$ (ридберговские экситоны с радиусом порядка микрометра) [5]. На этих кристаллах были выполнены подробные исследования спектров поглощения экситонов с большими значениями n в электрических и магнитных полях [6,7].

Многочисленные исследования экситонных состояний проводились на кристаллах закиси меди, отличающихся друг от друга по качеству. Поэтому представляет интерес сравнительное исследование спектров фотолюминесценции кристаллов различного происхождения в одинаковых экспериментальных условиях. Эти спектры состоят из излучения свободных и мелких связанных экситонов, их фонных реплик, а также широких полос, относящихся к переходам типа дефект–зона. Поскольку нижайшее состояние экситона в закиси меди с $n = 1$ запрещено в дипольном приближении, экситонная люминесценция хорошо наблюдается только в образцах высокого качества. Первые данные об экситонной люминесценции в Cu_2O были опубликованы в работе [8].

Объектами для изучения оптических свойств Cu_2O являются следующие типы кристаллов:

1. Кристаллы, выращенные методом окисления меди, в том числе подвергнутые послеростовой обработке (отжиг, зонная плавка).
2. Кристаллы, выращенные гидротермальным методом.
3. Кристаллы, выращенные методом индукционного плавления шихты в тигле.
4. Кристаллы природного происхождения.
5. Кристаллы, выращенные методом магнетронного распыления.

В дальнейшем мы будем использовать обозначения „кристалл № 1–5“ соответственно.

Традиционным способом получения кристаллов № 1, в спектре которых впервые наблюдалась серия экситонных линий, является окисление меди при температурах 900–950°C и давлении кислорода 10^{-3} Торг. Этим методом можно получить пластины, состоящие из кристаллов различных размеров, как правило, не имеющих естественной огранки. Оказалось, что качество спектров экситонного поглощения поликристаллических образцов, выше, чем у монокристаллов большого размера. В частности, в спектре желтой серии поликристаллических образцов значительно слабее линии, относящиеся к s - и d -экситонам, запрещенным в дипольном приближении. Протяженные дефекты и неоднородные механические напряжения порождают локальные электрические поля, смешивающие запрещенные s - и d -состояния с разрешенными p -состояниями. По-видимому, в поликристаллических образцах дефекты, в том числе дислокации, концентрируются в области межкристаллических границ. Экситонная люминесценция в кристаллах № 1 слаба или не наблюдается вообще, их спектр излучения состоит из широких полос I и II в области 1.7–1.4 eV (рис. 1, а). В работе [9] показано, что полоса I имеет

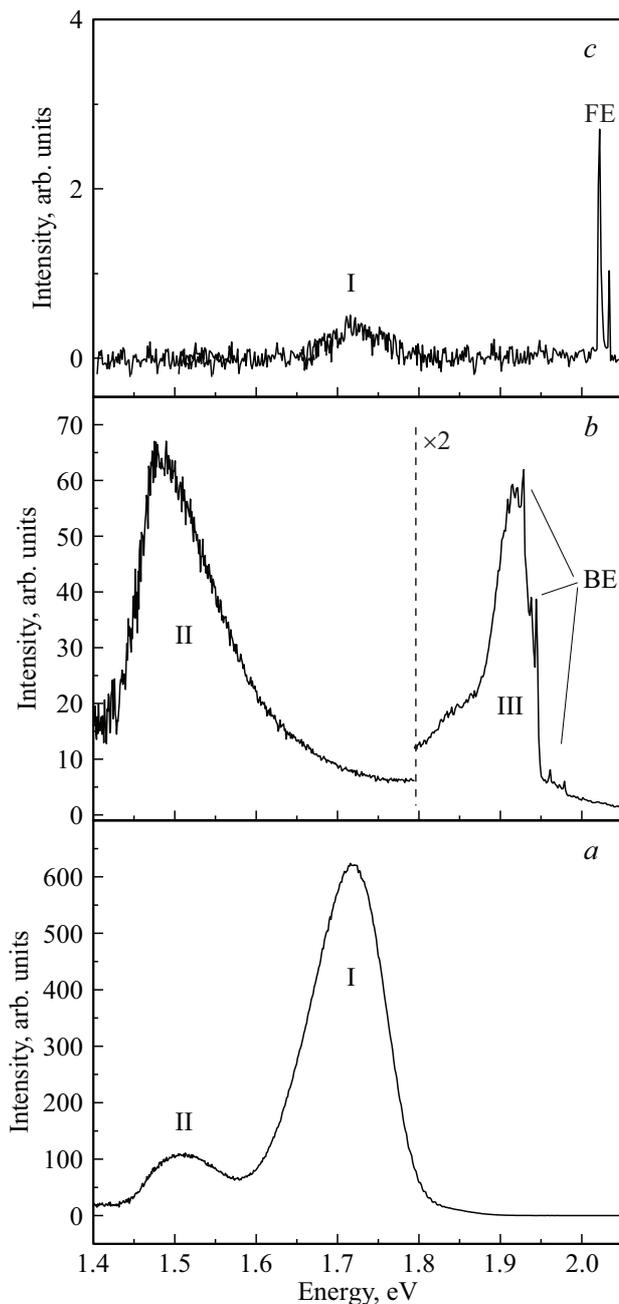


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции кристаллов Cu_2O , полученных различными методами, $T = 5 \text{ K}$. FE и BE — свободные и связанные экситоны и их фотонные повторения, I, II и III — переходы типа дефект–зона; *a* — кристалл № 1, выращенный методом окисления меди; *b* — кристалл № 2, выращенный гидротермальным методом; *c* — кристалл № 3, выращенный методом индукционного правления шихты в „холодном“ тигле.

две компоненты с максимумами 1.72 и 1.77 eV, времена затухания которых отличаются друг от друга на два порядка. Исследование свойств полосы 1.77 eV методом оптического детектирования ЭПР, показало, что эта полоса относится к дефекту, имеющему локальную симметрию D_{3d} . В кристаллическом поле такой симметрии

находится атом меди, так что причиной появления полосы 1.77 eV могут быть либо замещение меди другим элементом, либо образование вакансий меди. Резкое ослабление этой полосы после высокотемпературного отжига образца позволяет сделать вывод, что эта полоса связана с вакансиями меди.

Послеростовая обработка кристаллов № 1 методом зонной плавки способствует удалению примесей и недоокисленной меди и разложению высших окислов меди [10]. В результате многократной перекристаллизации в спектре люминесценции ослабевают широкие низкоэнергетические полосы и усиливается излучение свободного экситона (рис. 1, *b*). Спектры поглощения свидетельствуют о том, что в процессе зонной плавки в кристалле возникают неоднородные напряжения, это, в частности, проявляется в уширении узкой квадрупольной линии экситона с $n = 1$. Последующий температурный отжиг ослабляет напряжения и улучшает структуру спектра поглощения, при этом экситонная люминесценция сохраняется. Напряжения также релаксируют в процессе изготовления тонких образцов, о чем свидетельствует отсутствие „запрещенных“ линий в спектре желтой серии.

Гидротермальный синтез закиси меди осуществляется при высоком давлении в камере, заполненной растворителем. В камере создается градиент температур, шихта Cu_2O помещается в горячую область камеры, в холодной области образуются кристаллы с естественной огранкой [11]. В кристаллах № 2, выращенных в слабом щелочном растворе, наблюдается люминесценция свободных экситонов. При использовании слабой кислотной среды наблюдается яркая люминесценция мелких связанных экситонов, сильная кислотная среда приводит к тушению экситонной люминесценции. В спектрах излучения гидротермальных кристаллов Cu_2O , выращенных в лабораторных условиях, не наблюдается полоса II, что указывает на отсутствие вакансий меди. Полоса III с максимумом около 1.92 eV, которая перекрывается с излучением связанных экситонов (рис. 1, *b*), не наблюдается в спектрах природных и выращенных другими методами кристаллов. Хорошему качеству гидротермальных кристаллов способствует то, что, во-первых, синтез происходит при сравнительно низкой температуре (300–400°C), во-вторых, примесь окиси меди при растворении шихты восстанавливается до закиси меди, а медь выпадает в виде дендритов кристаллов меди.

Кристалл № 3 выращен из шихты Cu_2O методом индукционного плавления [12]. Применение техники СВЧ позволяет достигнуть внутри тигля температуры, значительно превышающей температуру плавления закиси меди, при этом примеси собираются около холодных стенок тигля. Этот метод имеет сходство с методом многократной перекристаллизации (зонная плавка), где примеси также уходят из расплава в холодную зону. Люминесценция свободных экситонов в спектре образца 4 оказалась самой яркой, а широкие примесные полосы проявляются слабо (рис. 1, *c*).

Общим недостатком высокотемпературных методов является то, что даже медленное охлаждение и отжиг образцов не позволяют полностью избавиться от механических напряжений.

Кристаллы № 4, в спектре поглощения которых наблюдается рекордное число линий желтой серии [4–6], имеют естественную огранку. В их спектре фотолюминесценции наблюдаются излучение свободных экситонов, слабое излучение мелких связанных экситонов, а также широкая полоса I. Мы обнаружили, что интенсивность полосы I сильно изменяется в зависимости от позиции возбуждающего лазерного пятна на поверхности образца — в некоторых точках преобладает излучение свободного экситона, в других точках полоса I доминирует, а также появляется излучение мелких связанных экситонов (рис. 2). Это показывает, что в природных кристаллах закиси меди имеется значительная концентрация неоднородно распределенных точечных дефектов, что, однако, не препятствует стабильности экситонов с гигантскими радиусами. При нагревании кристалла № 4 экситонная люминесценция ослабляется, а интенсивность полосы I возрастает (рис. 3). Важным преимуществом кристаллов природного происхождения является отсутствие напряжений. Образование этих кристаллов происходит, по-видимому, по гидротермальному типу в течение длительного времени при низкой температуре.

Пленки закиси меди большой площади получают методом высокочастотного магнетронного распыления [13,14]. Усовершенствование этого метода актуально в связи с тем, что на основе Cu_2O создаются высокоэффективные преобразователи солнечной энергии [15]. В последнее время удалось значительно улучшить качество слоев Cu_2O , выращенных магнетронным методом, об этом свидетельствуют их спектры отражения и рамановского рассеяния [14]. Однако, люминесценция в кристалле № 5 не наблюдается, из этого следует, что качество поликристаллических слоев Cu_2O , выращенных методом магнетронного распыления, все еще существенно ниже качества кристаллов, выращенных другими методами.

Отметим, что в последние годы активно развиваются новые технологии получения тонких, в том числе эпитаксиальных слоев и нанонитей Cu_2O (см, например, [16–18]).

Итак, спектры низкотемпературной люминесценции кристаллов Cu_2O различного происхождения сильно различаются по интенсивности и по относительным вкладам трех механизмов излучения (свободные экситоны, мелкие связанные экситоны, переходы типа дефект-зона). В некоторых образцах Cu_2O даже при низких температурах доминирует излучение свободных экситонов. Важной проблемой является минимизация напряжений, которые не удается полностью устранить послеростовой обработкой кристаллов, полученных высокотемпературными методами. В этом отношении гидротермальный синтез имеет преимущество, причем минимальные напряжения, видимо, свойственны кристаллам природного

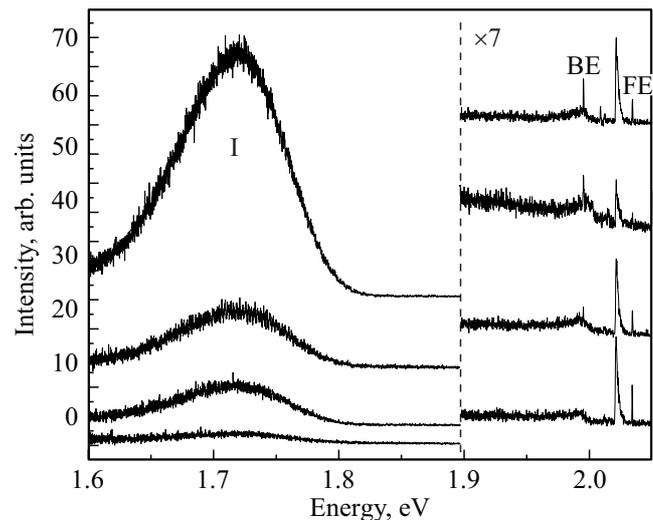


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции кристалла № 4 природного происхождения, полученные от разных областей образца при $T = 5$ К. FE и BE — свободные и связанные экситоны и их фотонные повторения, I — переход типа дефект-зона.

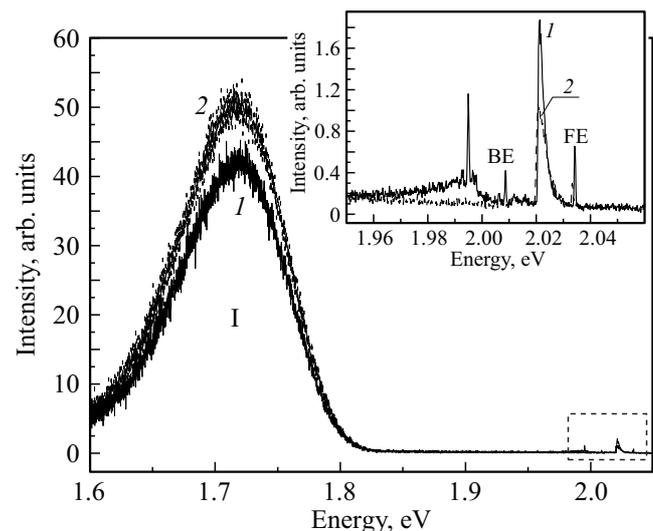


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции кристалла № 4 природного происхождения при температурах 5 (1) и 20 (2) К. FE и BE — свободные и связанные экситоны и их фотонные повторения, I — переход типа дефект-зона.

происхождения, которые формируются в течение длительного времени при низкой температуре. Благодаря этому в спектрах поглощения природных кристаллов удается наблюдать ридберговские состояния экситонов со значениями n до 25 [4–6], несмотря на то, что их спектры люминесценции свидетельствуют о значительной концентрации неоднородно распределенных дефектов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Е.Ф. Гросс, Н.А. Каррыев. ДАН СССР **84**, 471 (1952).
- [2] Е.Ф. Гросс, Б.П. Захарченя, П.П. Павинский. ЖТФ **27**, 2177 (1957).
- [3] Е.Ф. Гросс, Б.П. Захарченя, Н.М. Рейнов. ДАН СССР **97**, 57 (1954).
- [4] H. Matsumoto, K. Saito, M. Hasuo, S. Kono, N. Nagasawa. Solid State Commun. **97**, 125 (1996).
- [5] T. Kazimierzczuk, D. Fröhlich, S. Scheel, H. Stolz, M. Bayer. Nature (London) **514**, 343 (2014).
- [6] J. Heckötter, D. Fröhlich, M. Aßmann, M. Bayer. Phys. Solid State **60**, 1595 (2018).
- [7] M.A. Semina. Phys. Solid State **60**, 1527 (2018).
- [8] Е.Ф. Гросс, Ф.И. Крейнгольд. Письма в ЖЭТФ **7**, 281 (1968).
- [9] С.В. Гастев, И.П. Кузьмина, О.А. Лазаревская, Н.С. Соколов, Н.Л. Яковлев. ФТТ **25**, 2338 (1983).
- [10] И.П. Кузьмина, А.Н. Лобачев, Б.С. Предтеченский, Л.С. Старостина, В.П. Стопачинский, Н.М. Хайдуков. Кристаллография **18**, 835 (1973).
- [11] И.П. Кузьмина. Геология рудных месторождений **3**, 101 (1963).
- [12] Б.Т. Мелех, А.А. Андреев, Н.Ф. Картенко, И.В. Коркин, В.В. Смирнов, В.Н. Филин. Неорганические материалы **18**, 98 (1982).
- [13] Z.G. Yin, H.T. Zhang, D.M. Goodner, M.J. Bedzyk, R.P.H. Chang, Y. Sun, J.B. Ketterson. Appl. Phys. Lett. **86**, 061901 (2005).
- [14] V.F. Agekyan, E.V. Borisov, A.S. Gudovskikh, D.A. Kudryashov, A.O. Monastyrenko, A.Yu. Serov, N.G. Filosofov. Semiconductors **52**, 383 (2018).
- [15] T. Minami, H. Tanaka, T. Shimakawa, T. Miyata, H. Sato. Jpn. J. Appl. Phys. **3**, L17 (2004).
- [16] M. Kracht, J. Schormann, M. Eickhoff. J. Cryst. Growth **436**, 87 (2016).
- [17] S. Brittman, Y. Yoo, N.P. Dasgupta, S. Kim, B. Kim, P. Yang. Nano Lett. **14**, 4665 (2014).
- [18] J. Li, Z. Mei, D. Ye, H. Liang, L. Liu, Y. Liu, A. Galeckas, A.Yu. Kuznetsov, X. Du. Opt. Mater. Express **3**, 2072 (2013).

Редактор К.В. Емцев