

## Оптические свойства нановискеров $\text{Cu}_2\text{O}$

© М.Э. Лабзовская<sup>1</sup>, Б.В. Новиков<sup>1</sup>, А.Ю. Серов<sup>1</sup>, С.В. Микушев<sup>1</sup>,  
В.Ю. Давыдов<sup>2</sup>, А.Н. Смирнов<sup>2</sup>, В.Г. Талалаев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
199034 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: xru@mail.ru

Поступила в Редакцию 2 ноября 2022 г.

В окончательной редакции 14 ноября 2022 г.

Принята к публикации 14 ноября 2022 г.

Исследованы оптические свойства нановискеров  $\text{Cu}_2\text{O}$ , полученных жидкостным методом с осаждением материала в электрическом поле. В спектрах комбинационного рассеяния света обнаружены линии, запрещенные правилами отбора в совершенных кристаллах  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Анализируется природа соответствующих фоновых состояний. В спектрах фотолюминесценции в красной и ближней ИК областях наблюдаются широкие полосы дефектного происхождения. Обнаружено, что особенностью фотолюминесценции нановискеров является наличие полосы на 650 нм (1.9 эВ). Изучены ее свойства и обсуждены возможные механизмы излучения. В области собственного поглощения нановискеров обнаружена полоса фотолюминесценции на 572 нм (2.17 эВ), связанная с переходами зона–зона. При низком уровне возбуждения наблюдается излучение свободного экситона  $n = 1$  желтой экситонной серии с одновременным излучением оптического фона.

**Ключевые слова:**  $\text{Cu}_2\text{O}$ , нановискеры, КРС, ФЛ, локализация экситонов.

DOI: 10.21883/FTR.2022.11.54258.4272

### 1. Введение

Закись меди ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) является модельным объектом для изучения экситонных состояний. В нем наблюдаются спектры поглощения и излучения свободных экситонов, экситонные спектры с участием оптических фононов, излучение связанных и так называемых релаксированных экситонов в ближней ИК области [1–4].

С другой стороны,  $\text{Cu}_2\text{O}$  имеет разнообразное техническое применение. Закись меди используется как преобразователь солнечной энергии с КПД 18%. В последние годы нанокристаллы  $\text{Cu}_2\text{O}$  применяются в качестве фотокатализаторов в промышленных масштабах для разложения воды на водород и кислород [5,6].

В данной работе исследуются оптические свойства нановискеров  $\text{Cu}_2\text{O}$ , с использованием методов фотолюминесценции (ФЛ) и комбинационного рассеяния света (КРС). Цель работы — изучение структуры уровней энергии, присущей нановискерам, полученным жидкостным методом.

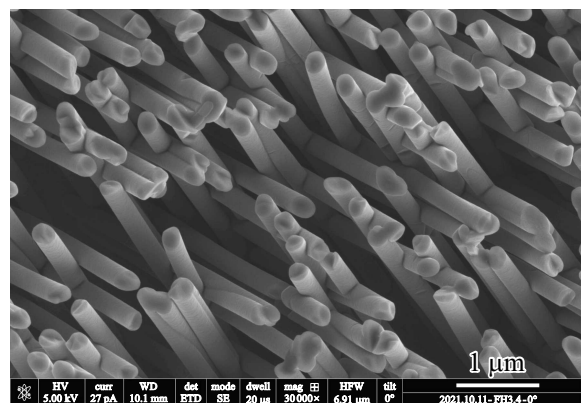
### 2. Методика эксперимента

Нанокристаллы  $\text{Cu}_2\text{O}$  были получены жидкостным способом с использованием метода осаждения вещества в электрическом поле [7]. Образцы представляли собой массив вискероидов со средней длиной 2 мкм и диаметром 180 нм, расположенный на медной подложке (рис. 1). Вискеры имели поликристаллическую структуру и сохраняли кубическую модификацию [7]. Для сравнения с нановискерами, нами были исследованы объемные

кристаллы  $\text{Cu}_2\text{O}$ , полученные методом высокотемпературного окисления меди из расплава шихты методом СВЧ, и природный минерал  $\text{Cu}_2\text{O}$  из Намибии.

Исследования фотолюминесценции проводились в гелиевом криостате замкнутого цикла фирмы „Janis Research Company“ в интервале температур 5–300 К. Использовался двойной монохроматор МДР-204-2 (пр-во фирмы ЛОМО-Фотоника, Санкт-Петербург) с дисперсией 25 Å/мм. Возбуждение спектров осуществлялось лазерами с длинами волн 325, 454.6 и 532 нм.

Исследования  $\text{Cu}_2\text{O}$  методом КРС проводились при комнатной температуре. Для измерения неполяризованных спектров в геометрии „рассеяние назад“ использовался спектрометр LabRAM HREvo UV-VIS-NIR-Open



**Рис. 1.** SEM-изображение массива вискероидов  $\text{Cu}_2\text{O}$ , полученных жидкостным методом.

(Horiba, Lille, Франция), оснащенный конфокальным микроскопом и кремниевой ПЗС матрицей, охлаждаемой до температуры жидкого азота. Для возбуждения спектров КРС использовалась линия  $\lambda = 532$  нм (2.33 эВ) Nd:YAG-лазера (Torus, Laser Quantum, Inc., Edinburg, UK). Для фокусировки луча лазера на поверхности образца в пятно диаметром  $\sim 1$  мкм применялся объектив Olympus 100 $\times$  (NA = 0.9). Спектры регистрировались с использованием дифракционных решеток 1800 и 600 штрихов/мм.

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Комбинационное рассеяние света

$\text{Cu}_2\text{O}$  кристаллизуется в кубической решетке, которая принадлежит пространственной группе  $O_h^4$ , или  $Pn\bar{3}m$  (точечная симметрия  $O_h$ , или  $m\bar{3}m$ ). Элементарная ячейка  $\text{Cu}_2\text{O}$  содержит две формульные единицы (6 ионов) в элементарной ячейке и, следовательно, в  $\Gamma$  точке зоны Бриллюэна имеется 18 колебательных мод. Три акустические моды имеют симметрию  $T_{1u}$ . Среди 15 оптических мод две трижды вырожденные моды симметрии  $T_{1u}$  активны в инфракрасном (ИК) спектре, одна трижды вырожденная мода  $T_{2g}$  активна в спектре КРС, а остальные 6 мод являются „молчащими“ [8]. Таким образом, в спектре КРС первого порядка  $\text{Cu}_2\text{O}$  должна наблюдаться только одна линия, разрешенная правилами отбора.

На рис. 2 представлены спектры КРС, полученные при комнатной температуре от массива вискеро́в  $\text{Cu}_2\text{O}$  (кривая 1) и от высококачественного монокристалла  $\text{Cu}_2\text{O}$  (минерал из Намибии) (кривая 2). Аналогичные спектры от монокристаллов были представлены в большом количестве работ, посвященных исследованиям динамики кристаллической решетки структурно-совершенных монокристаллов и пленок  $\text{Cu}_2\text{O}$  [9]. Видно, что в спектре доминирует линия на частоте  $220 \text{ см}^{-1}$ , что находится в сильном противоречии с положением  $550 \text{ см}^{-1}$  для моды, разрешенной к наблюдению в спектре КРС  $\text{Cu}_2\text{O}$ , которое было предсказано теоретически [8]. В работе [10] впервые было показано, что линия на частоте  $220 \text{ см}^{-1}$  в действительности является обертоном моды  $110 \text{ см}^{-1}$ , разрешенной к наблюдению только в ИК спектрах. В этой же работе была объяснена доминирующая роль пика на частоте  $220 \text{ см}^{-1}$  в спектре КРС монокристалла  $\text{Cu}_2\text{O}$ . С этой целью авторами указанной работы были проанализированы расчеты Sarabatos and Prevot фононных дисперсионных кривых  $\text{Cu}_2\text{O}$  [11], которые указывают на то, что особый характер поведения дисперсионной кривой моды  $110 \text{ см}^{-1}$  должен приводить к появлению интенсивного узкого пика в двухфононной плотности состояний. В свою очередь сравнение спектра КРС и желтой серии экситонной люминесценции позволило авторам работы [10] обнаружить, что экситон-фононное взаимодействие для фонона с частотой  $110 \text{ см}^{-1}$  намного сильнее, чем для какого-либо другого фонона. Это взаимодействие вызывает нарушение правил отбора и, как

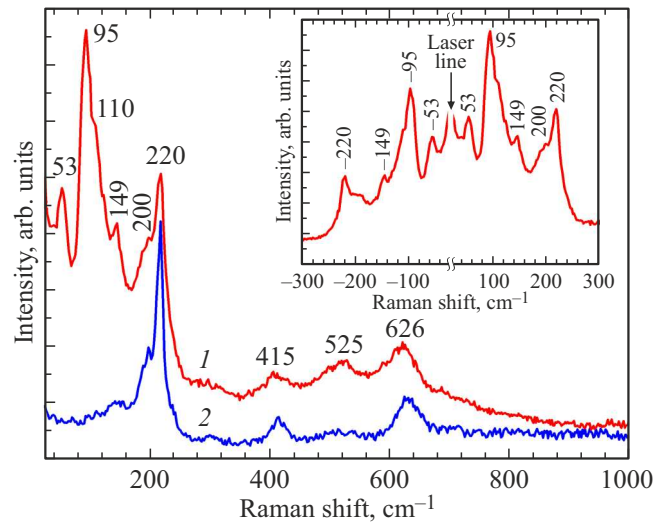


Рис. 2. Спектры КРС массива вискеро́в  $\text{Cu}_2\text{O}$  (кривая 1) и монокристалла  $\text{Cu}_2\text{O}$  (кривая 2) при  $T = 300$  К. На вставке — низкочастотный спектр КРС нановискеро́в в стоксовой и антистоксовой областях.

следствие, доминирование линии на частоте  $220 \text{ см}^{-1}$  в спектре совершенного монокристалла  $\text{Cu}_2\text{O}$ . В работе [10] было также показано, что разрешенная правилами отбора линия в спектре КРС  $\text{Cu}_2\text{O}$ , которая не наблюдается при комнатной температуре, проявляется на частоте  $515 \text{ см}^{-1}$  в спектре, измеренном при  $T = 4$  К.

Как было показано в целом ряде работ (см., например, [12,13]), нарушение правил отбора в спектрах КРС  $\text{Cu}_2\text{O}$  происходит не только вследствие сильного экситон-фононного взаимодействия вблизи резонансов, но также из-за наличия дефектов и нестехиометричности элементного состава. Как следствие, в спектрах КРС таких образцов наблюдаются запрещенные моды. Примером этому может служить спектр КРС нановискеро́в, показанный на рис. 2 (кривая 1). В этом спектре, кроме моды на частоте  $220 \text{ см}^{-1}$ , можно видеть дополнительные моды на частотах 53, 95, 110, 149, 415 и  $626 \text{ см}^{-1}$ , которые относятся к запрещенным модам, их комбинациям, либо обертонам высоких порядков  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Эти моды возникают в спектре КРС вследствие нарушения правил отбора фононов по волновому вектору, что указывает на несовершенство кристаллической структуры нановискеро́в. Наиболее низкочастотная фононная мода в спектре КРС нановискеро́в  $\text{Cu}_2\text{O}$  находится на частоте  $53 \text{ см}^{-1}$ , что подтверждается ее наблюдением в антистоксовой части спектра КРС, приведенной на вставке к рис. 2. Насколько нам известно, это первое экспериментальное обнаружение данной моды.

В заключение этого раздела отметим необычное поведение линии на частоте  $525 \text{ см}^{-1}$ , которая близка к частоте моды, разрешенной правилами отбора в спектре КРС монокристалла  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Эта линия не наблюдается в спектре совершенного кристалла, измеренном при комнатной температуре, однако хорошо

видна в спектре нановискеров (рис. 2, кривая 1). Аналогичное возгорание интенсивности этой спектральной особенности наблюдалось в дефектных монокристаллах  $\text{Cu}_2\text{O}$  [12,13]. Причина низкой интенсивности линии на частоте  $525\text{ см}^{-1}$  в спектре КРС идеального кристалла  $\text{Cu}_2\text{O}$  и ее увеличение с ростом дефектности структуры до сих пор не нашла надежного объяснения. В моде  $T_{2g}$  ( $\sim 550\text{ см}^{-1}$ ), разрешенной к наблюдению в спектрах КРС, осциллируют только атомы кислорода. Можно высказать предположение, что причина ее низкой интенсивности есть следствие компенсации вкладов продольной и поперечной деформационных поляризуемостей связей  $\text{Cu}-\text{O}$  в структуре с идеальными тетраэдрами.

### 3.2. Спектры фотолюминесценции

На рис. 3 показан спектр ФЛ массива вискеров  $\text{Cu}_2\text{O}$  при 5 К. Спектр состоит из интенсивных полос с максимумами на длинах волн  $\sim 650$  и  $720\text{ нм}$ , а также слабых широких полос с максимумами на  $570$  и  $810\text{ нм}$ . Во всех исследованных образцах также наблюдается максимум ФЛ в области  $910-940\text{ нм}$  (на рисунке не показан). Отметим, что максимум излучения при  $570\text{ нм}$  находится в области желтой экситонной серии. В некоторых точках массива при низкой интенсивности возбуждения можно наблюдать также узкую линию при  $\lambda = 614\text{ нм}$ , что соответствует состоянию  $n = 1$  желтой экситонной серии с одновременным излучением оптического фонона (см. вставку на рис. 3). С ростом интенсивности возбуждения экситонная линия исчезает в спектре. Данное обстоятельство свидетельствует о том, что в исследованных нами образцах могут существовать свободные экситоны, присутствующие в объемных кристаллах. Коротковолновая полоса с максимумом  $572\text{ нм}$  ( $2.17\text{ эВ}$ ) может быть связана с переходами зона-зона [14], а в длинноволновой части максимума — с неразрешенными линиями желтой экситонной серии.

Положение широких максимумов может несколько сдвигаться в различных точках образца (рис. 3).

Для сравнения с нановискерами нами были исследованы объемные кристаллы  $\text{Cu}_2\text{O}$  (рис. 4). Образец 1 был получен методом высокотемпературного окисления меди, образец 2 — выращен из расплава шихты методом СВЧ, образец 3 — минерал из Намибии. Образец 3 считается наиболее совершенным: в его экситонных спектрах поглощения и люминесценции [15] наблюдается наибольшее количество экситонных линий. Большая изменчивость спектров широких полос указывает на их дефектное происхождение. Во всех исследованных объемных образцах, как видно из рисунков, не наблюдается полоса при  $650\text{ нм}$ . Эта полоса вообще редко наблюдается в спектре объемных образцов  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Природа широких полос в объемных кристаллах исследовалась многократно [4,16–18]. Излучение в них связывалось с различными вариантами переходов зона проводимости-дефект и дефект-валентная зона. В работе [4] излучение полос

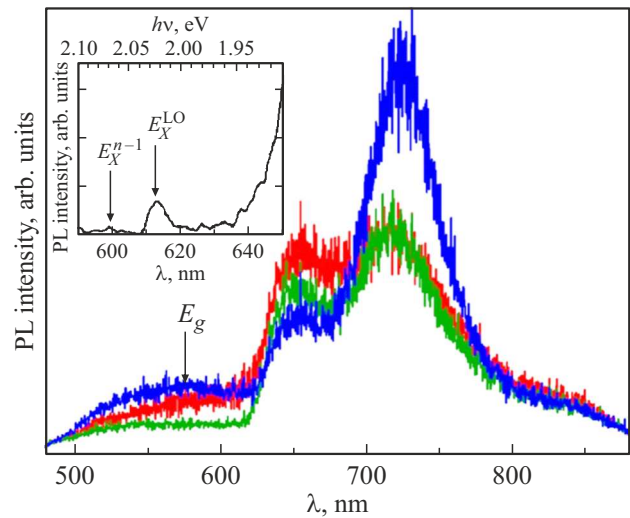


Рис. 3. Спектры ФЛ массива вискеров  $\text{Cu}_2\text{O}$  при  $T = 5\text{ К}$  в разных точках образца. На вставке — ФЛ спектральной области  $n = 1$  желтой экситонной серии  $\text{Cu}_2\text{O}$ . (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).

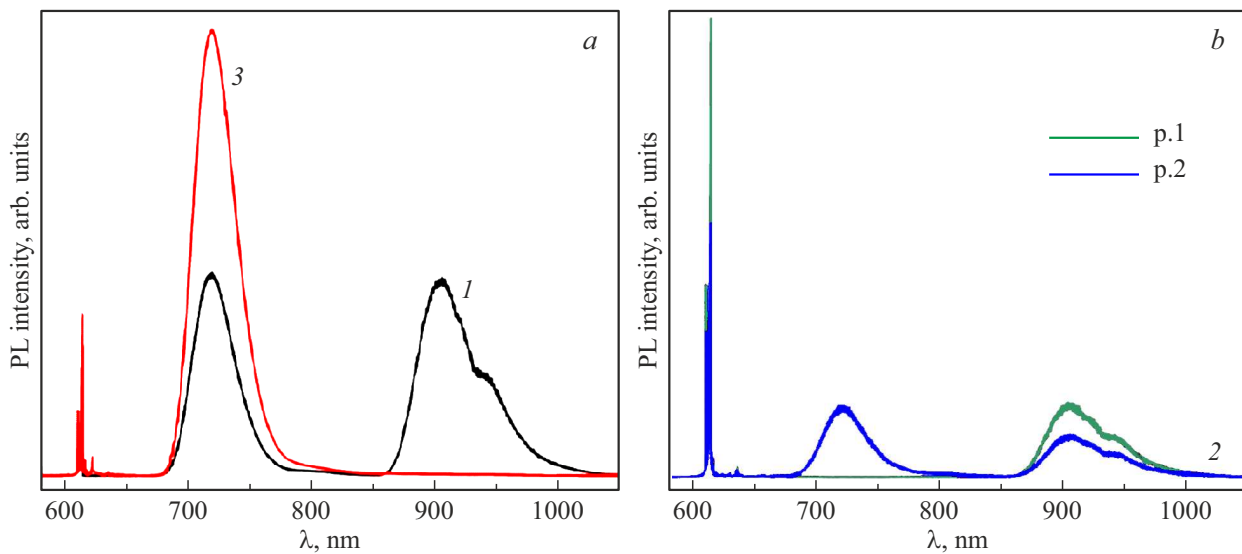
$\sim 700$  и  $900\text{ нм}$  связывалось с излучением экситонов, релаксированных на дефектных состояниях.

Намного меньше данных имеется о полосе с  $\lambda = 650\text{ нм}$ . В работе [3] авторы наблюдали структуру этой полосы и связали ее с процессом экситон-экситонного взаимодействия. Отметим, что такой процесс возможен при высокой плотности экситонов. В работе [16] предполагается, что эта линия возникает при переходе зона проводимости-дефект.

Спектральное положение широких полос в излучении нановискеров может несколько различаться в разных точках массива (рис. 3). Также может изменяться соотношение интенсивностей полос, однако их число остается постоянным.

На рис. 5 показано изменение спектра ФЛ нановискеров при увеличении интенсивности возбуждения. В исходном состоянии при низком уровне возбуждения полосы  $650$  и  $720\text{ нм}$  имеют примерно равную интенсивность, но с ростом интенсивности возбуждающего лазера полоса  $720\text{ нм}$  оказывается преобладающей в спектре. Отметим также сдвиг полосы  $650\text{ нм}$  в коротковолновую сторону. Из рисунка видно, что скорость увеличения интенсивности с усилением возбуждения для полосы  $720\text{ нм}$  больше, чем для полосы  $650\text{ нм}$ .

Было обнаружено, что спектр ФЛ массива нановискеров зависит не только от интенсивности возбуждения, но и от энергии возбуждающего лазера. На рис. 6 представлены спектры ФЛ вискеров, полученные при использовании лазеров с различными длинами волн генерации. При первичном возбуждении ФЛ зеленым лазером ( $\lambda = 532\text{ нм}$ ) в излучении образца обычно наблюдается только одна полоса в области  $650\text{ нм}$  (рис. 6, а, кривая 1). При последующем возбуждении этой же точки массива вискеров лазером с  $\lambda = 434\text{ нм}$  в излучении



**Рис. 4.** Спектры ФЛ кристаллов  $\text{Cu}_2\text{O}$ , полученных различными методами: 1 — методом высокотемпературного окисления меди; 2 — из расплава шихты методом СВЧ (показаны спектры в разных точках); 3 — природный минерал из Намибии. (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).

проявляется в основном полоса 720 нм (рис. 6, *a*, кривая 2). И наконец, кривая 3 на рис. 6, *a* демонстрирует (третье измерение) ФЛ той же области образца при возбуждении зеленым лазером ( $\lambda = 532$  нм) — в этом случае в спектре излучения одновременно присутствуют обе полосы 650 и 720 нм.

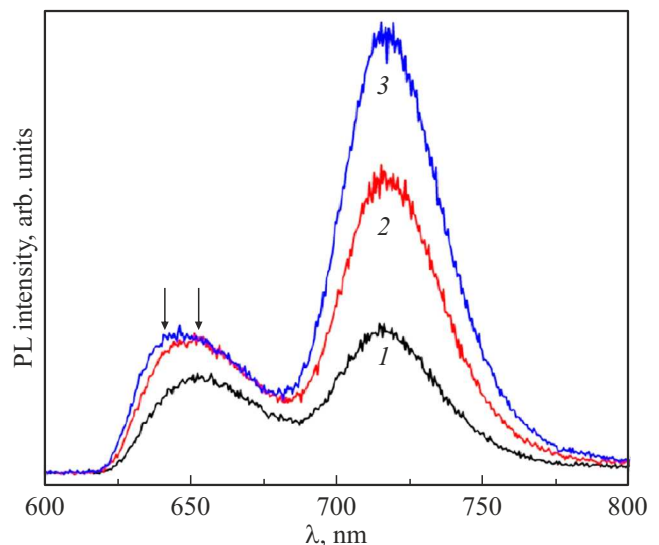
Описанная картина излучения в основном наблюдается по всей поверхности образца, однако в отдельных точках в исходном спектре ФЛ полоса 720 нм присутствует уже при первичном возбуждении зеленым лазером (рис. 6 *b*, кривая 1), и последующая засветка этой области лазером 434 нм (рис. 6, *b*, кривая 2) приводит только к относительному усилению полосы 720 нм (ср. с кривой 2 на рис. 6, *a*).

Следует отметить, что использование „синего“ лазера в исследованных образцах всегда приводит к изменению соотношения полос ФЛ, интенсивность полосы 650 нм существенно снижается и преобладающей в излучении становится полоса с максимумом 720 нм.

В дальнейшем при обсуждении природы указанных полос следует принимать во внимание сравнительные интенсивности использованных лазеров и влияние возможного нагрева образцов при высокой интенсивности возбуждения.

При анализе ФЛ нановискеров важным фактом является присутствие полосы 650 нм при самых низких уровнях возбуждения, что говорит против ее принадлежности к процессам экситон-экситонного взаимодействия.

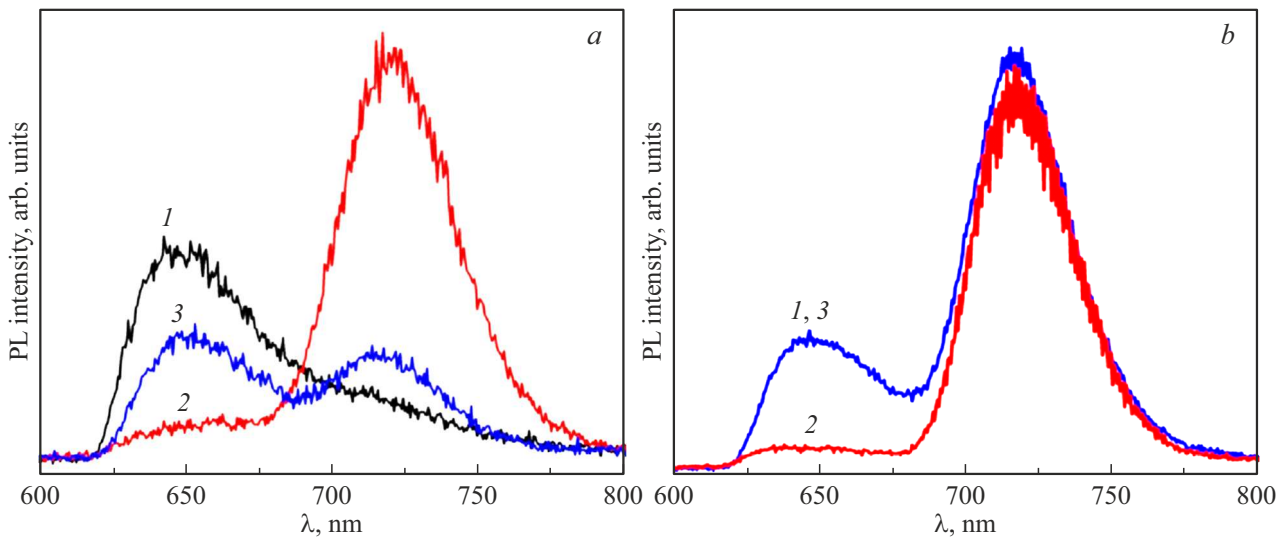
В объемных кристаллах в описанной спектральной области наблюдается только полоса излучения 720 нм и серия узких полос в области 610–635 нм, принадлежащих излучению желтой серии экситона. Спектры ФЛ спектрально почти не изменяются при возбуждении любым из использованных нами лазеров.



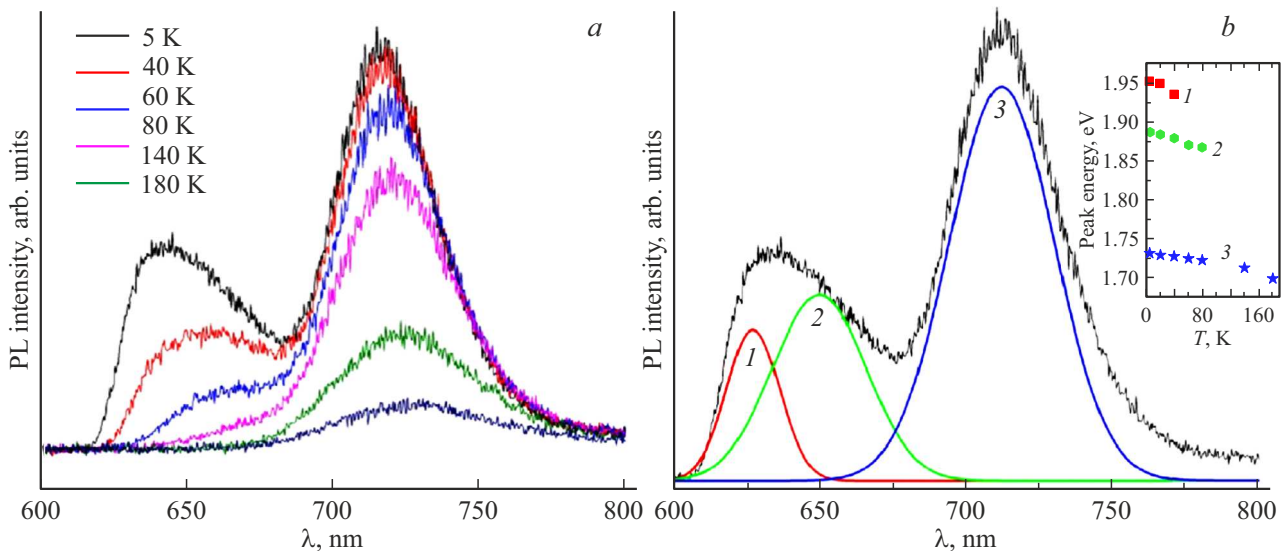
**Рис. 5.** Спектры ФЛ массива вискеров  $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $T = 5$  К) при различной мощности лазерного возбуждения, мВт: 1 — 10, 2 — 40, 3 — 60.

С повышением температуры обе полосы ФЛ: 650 и 720 нм ослабевают по интенсивности и смещаются в длинноволновую сторону (рис. 7, *a*). Полоса 720 нм наблюдается в спектрах ФЛ вплоть до 180 К, тогда как излучение 650 нм исчезает уже при  $T = 80$  К. При этом интенсивность коротковолновой части полосы 650 нм уменьшается быстрее. С ростом температуры полоса становится более симметричной. Анализ спектров ФЛ исследованных образцов нановискеров при разных температурах позволяет предположить сложный характер излучения полосы 650 нм. На рис. 7, *b* представлен





**Рис. 6.** Спектры ФЛ вискеров, полученные в разных точках образца (a) и (b) при использовании лазеров с разными длинами волн генерации: 1, 3 — возбуждение ФЛ лазером с  $\lambda = 532$  нм, 2 —  $\lambda = 434$  нм.



**Рис. 7.** a — спектры ФЛ массива вискеров  $\text{Cu}_2\text{O}$  в зависимости от температуры ( $T = 5\text{--}180$  К). b — результат разложения спектра ФЛ  $\text{Cu}_2\text{O}$  при  $T = 5$  К. На вставке — температурная зависимость интенсивности максимумов ФЛ для полос: 535 (1), 657 (2) и 720 нм (3).

результат разложения спектра ФЛ при  $T = 5$  К. Видно, что излучение 650 нм состоит из двух полос с максимумами 635 и 657 нм. На вставке рис. 7, b представлены температурные зависимости всех трех полос ФЛ, сделанные на основе разложения спектров. Видно, что коротковолновая часть полосы 650 нм исчезает уже при  $T = 60$  К, длинноволновая часть наблюдается в спектре до  $T = 80$  К.

Сложная природа полосы излучения 650 нм, возможно, также ответственна и за характер трансформации ФЛ при увеличении мощности накачки (рис. 5). Возможно, наблюдаемый нами коротковолновый сдвиг полосы

650 нм связан с перераспределением описанных выше компонент 635 и 657 нм, т.е. при усилении накачки коротковолновая компонента растет быстрее.

Таким образом, в спектрах ФЛ исследованных нановискеров наблюдается богатая структура в красной и ближней ИК областях спектра. В ИК области — это широкие полосы, некоторые из которых наблюдаются и в объемных образцах. Отличительной особенностью нановискеров является существование полосы излучения при 650 нм, которая редко наблюдается в объемных кристаллах. Характерными свойствами этой полосы являются смещение в коротковолновую сторону при увеличении

интенсивности возбуждения; селективное возбуждение из области, близкой к ширине запрещенной зоны; резкая, в отличие от полосы 720 нм, температурная зависимость, а также ее дублетная структура.

Мы предполагаем, что полоса 650 нм имеет сложную структуру, включающую вклады экситона и акцепторного центра. Как было показано в работе [19], экситон может локализоваться в слое объемного заряда. Этому соответствует образование в потенциальной яме дискретных уровней. Они могут быть несколько уширены за счет диссоциации в электрических полях и экранирования.

Предварительно можно предположить, что полоса 650 нм является проявлением поверхностного экситона, локализованного на акцепторных центрах. Наличие двух максимумов в контуре полосы 650 нм в этом случае соответствует уровням поверхностного экситона. При увеличении накачки возрастает более высокий уровень, он же в первую очередь гаснет при повышении температуры. Энергия связи поверхностного экситона будет определяться глубиной потенциальной ямы. Как следует из эксперимента, максимумы, связанные с ним, исчезают в спектре уже при температуре 80 К. Относительно редкое наблюдение полосы 650 нм следует связать с состоянием поверхности. Можно предположить, что полоса 650 нм будет чувствительна к различного рода поверхностным воздействиям.

Полосы ФЛ 720 нм, а также 910–940 нм в литературе относят к ФЛ экситонов, релаксированных на дефектах. Природа этих полос в монокристаллах  $\text{Cu}_2\text{O}$  изучалась многократно [4,18].

Кроме того, в области желтой экситонной серии наблюдается широкая полоса ФЛ с максимумом  $\sim 570$  нм. По спектральному положению максимум полосы совпадает с энергией ширины запрещенной зоны  $\text{Cu}_2\text{O}$  и в работе [14] связывается с рекомбинацией свободных носителей. Исчезновение люминесценции свободных экситонов может быть связано как с их ионизацией в сильных неоднородных электрических полях на поверхности и в объеме образцов [20], так и с кулоновским экранированием при увеличении концентрации носителей. Влияние кулоновского экранирования на исчезновение экситонных линий в кристаллах CdSe наблюдалось в работе [21]. Преобладание эффектов экранирования в наших экспериментах более вероятно. Линия  $n = 1$  наблюдается в спектре нановискеров только при малых интенсивностях возбуждения и исчезает при усилении накачки.

#### 4. Заключение

Проведенные оптические исследования выявили важные особенности в спектрах КРС и ФЛ нановискеров  $\text{Cu}_2\text{O}$ , полученных оригинальным жидкостным методом — возгорание запрещенных переходов в КРС,

экранирование экситонных состояний при высокой плотности возбуждения, возникновение переходов зона–зона и наблюдение в спектрах ФЛ полосы 650 нм.

Показано, что наличие полосы 650 нм (1.9 эВ) является отличительной особенностью изученных образцов нановискеров. Исследование свойств этого излучения позволило сделать предположение о его связи с излучением поверхностного экситона, локализованного на акцепторном центре.

Сделано заключение о природе полосы ФЛ на 572 нм (2.17 эВ) в области собственного поглощения нановискеров. Предположено, что она связана с переходами зона–зона. Обнаружено, что при низком уровне возбуждения наблюдается излучение свободного экситона  $n = 1$  желтой экситонной серии с одновременным излучением оптического фонона.

#### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Санкт-Петербургского государственного университета № 93020138.

В.Ю. Давыдов и А.Н. Смирнов благодарят за поддержку работы государственное задание Министерства науки и высшего образования Российской Федерации ФТИ им. А.Ф. Иоффе (0040-2019-0006).

#### 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, Ф.И. Крейнгольд. Письма ЖЭТФ, **7**, 281 (1968).
- [3] M. Takahata, N. Naka. Phys. Rev. B, **98**, 195205 (2018).
- [4] S.V. Gastev, A.A. Kaplyanski, N.S. Sokolov. Solid State Commun., **42**, 5, 389 (1982).
- [5] M. Hara, T. Kondo, M. Komoda, S. Ikeda, J. Kondo, K. Domen, M. Hara. Chem. Commun., **3**, 357 (1998).
- [6] N. Thi, T. Mai, M.M. Neto, P. Van Thang, N.N. Thung, N.C. Tu, T.N. Dung, H.D. Chinh, T.L. Anh. Mater. Trans., **61**, 9, 1868 (2020).
- [7] F. Caddeo, R. Vogt, D. Weil, W. Sigle, M.E. Toimil-Molares, A.W. Maijenburg. Appl. Mater. Interfaces, **11**, 25378 (2019).
- [8] C. Carabatos. Phys. Status Solidi B, **37**, 773 (1970).
- [9] W. Yu, M. Han, K. Jiang, Zh. Duan, Y. Li, Z. Hu, J. Chu. J. Raman Spectrosc., **44**, 142 (2013).
- [10] A. Compaan, H.Z. Cummins. Phys. Rev. B, **6**(12), 4753 (1972).
- [11] C. Carabatos, B. Prevotr. Phys. Status Solidi B, **44**, 701 (1971).
- [12] H. Solache-Carranco, G. Juárez-Díaz, M. Galván-Arellano, J. Martínez-Juárez, G. Romero-Paredes, R. Peña-Sierra. 5th Int. Conf. on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control (CCE 2008). IEEE Catalog Number: CFP08827-CDR. ISBN: 978-1-4244-2499-3, p. 421 (2008).
- [13] D. Powell, A. Compaan, J.R. MacDonald, R.A. Forman. Phys. Rev. B, **12**, (11), 20 (1975).

- [15] T. Kazimierzczuk, D. Fröhlich, S. Scheel, H. Stolz, M. Bayer. *Nature*, **514**, 343 (2014).
- [16] В.Ф. Агекян, А.Ю. Серов, Н.Г. Философов. *ФТТ*, **61**, 11 (2019).
- [17] M. Zouaghi, B. Prevot, C. Carabatos. *Phys. Status Solidi A*, **11**, 449 (1972).
- [18] В.К. Myer. *Phys. Status Solidi B*, **249**, 1487 (2012).
- [19] V.A. Kiselev, B.V. Novikov. *Phys. Status Solidi B*, **135** (2), 597 (1986).
- [20] Е.Ф. Гросс, Б.П. Захарченя. *ЖТФ*, **28** (2), 231 (1958).
- [21] И.Х. Акопян, Б.С. Разбирин. *ФТТ*, **16**, 189 (1974).

*Редактор А.Н. Смирнов*

## Optical properties of $\text{Cu}_2\text{O}$ nanowhiskers

*M.E. Labzovskaya*<sup>1</sup>, *B.V. Novikov*<sup>1</sup>, *A.Yu. Serov*<sup>1</sup>,  
*S.V. Mikushev*<sup>1</sup>, *V.Yu. Davydov*<sup>2</sup>,  
*A.N. Smirnov*<sup>2</sup>, *V.G. Talalaev*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> St. Petersburg State University,  
199034 St. Petersburg, Russia

<sup>2</sup> Ioffe Institute,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The optical properties of  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanowhiskers grown by the liquid method with material deposition in an electric field have been studied. The spectral lines forbidden by the selection rules for perfect  $\text{Cu}_2\text{O}$  crystals were found in the Raman spectra. The nature of related phonon states is analyzed. In the photoluminescence spectra in the red and near-IR regions, broad bands of defective origin are observed. It was found that the presence of a band at 650 nm (1.9 eV) is a specific feature of the photoluminescence of nanowhiskers. Its properties are studied and possible radiation mechanisms are discussed. In the intrinsic absorption region of nanowhiskers, the photoluminescence band at 572 nm (2.17 eV) associated with band–band transitions is detected. At a low excitation level, the emission of a free exciton  $n = 1$  of the yellow exciton series is observed with simultaneous emission of an optical phonon.