

Ю. И. КАРХАНИН и действительный член АН УССР В. Е. ЛАШКАРЕВ

О ПРИРОДЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЗАКИСИ МЕДИ

Исследования инфракрасной люминесценции закиси меди, начатые одним из авторов и К. М. Косоноговой⁽¹⁾, привели в дальнейшем к установлению следующих ее свойств (частично опубликованных в 1952 г.⁽²⁾):

1. Излучение состоит из узкой линии. При температуре 20° $\lambda_m = 0,96 \mu$ (1,29 эв), полуширина $\delta \approx 0,24$ эв. Положение и ширина линии не зависят от $\lambda_{\text{в}}$ возбуждающего света и термической обработки образца. Имеет место некоторая зависимость от температуры. При $t = -180^\circ$ $\lambda_m = 0,93 \mu$ (1,34 эв), $\delta \approx 0,18$ эв (см. рис. 1).

2. Квантовый выход для травленных азотной кислотой образцов не зависит от длины волны возбуждающего света в области интенсивного поглощения $0,41 \div 0,65 \mu$ (3,1 $\div$ 1,9 эв). Для нетравленных или полированных образцов квантовый выход в той же области спектра падает с уменьшением длины волны (см. рис. 1). На отдельных образцах в области $0,65 \div 0,78 \mu$ (1,9 $\div$ 1,6 эв) наблюдалось некоторое увеличение квантового выхода.

3. Квантовый выход монотонно растет с охлаждением образца, стремясь к насыщению (исследовано от $+130^\circ$ до -183° . Температурная зависимость удовлетворительно описывается формулой

$$B = \frac{B_0}{1 + A_1 e^{-\varphi_1/kT} + A_2 e^{-\varphi_2/kT}}. \quad (1)$$

Значения φ_1 и φ_2 несколько варьируют от образца к образцу. Для одного из образцов (см. рис. 2) $\varphi_1 = 0,43$ эв, $\varphi_2 = 0,08$ эв.

4. Абсолютное значение квантового выхода было определено по методу фотометрического шара⁽³⁾. При комнатной температуре наблюдались B_k до 25%, а при охлаждении выход достигал 50%. Измельчение образца начинает заметно тушить люминесценцию при размерах зерна меньше $10 \div 15 \mu$. Наблюдалось уменьшение свечения до 5 раз при диаметре зерен $0,5 \mu$.

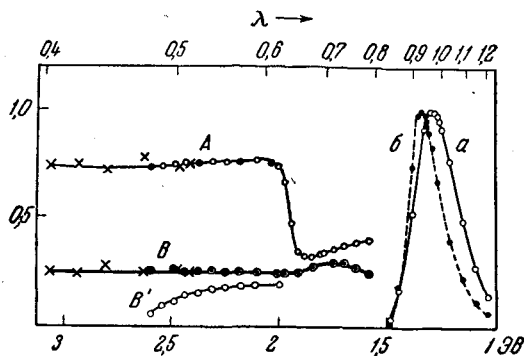


Рис. 1. Спектры поглощения, выхода и люминесценции закиси меди. a — спектр люминесценции при 20° ; b — спектр люминесценции при -183° . A — спектр поглощения образца закиси меди толщиной $0,3 \text{ мм}$ в %; B — спектр квантового выхода травленного образца при $T = 20^\circ$ в %; B' — спектр квантового выхода нетравленного образца в произвольных единицах. Крестики — результаты измерений, выполненных при помощи интерференционных фильтров

5. По последним данным Н. А. Толстого и Н. Н. Ткачука⁽⁴⁾ время высвечивания весьма мало и убывает с охлаждением (от $0,6 \div 1,5 \cdot 10^{-6}$ сек. при $+20^\circ$ до $2 \div 4 \cdot 10^{-8}$ сек. при -180°).

Значительная величина квантового выхода (не менее 50% при низких температурах) в достаточно широкой области фундаментальной полосы, где коэффициент поглощения порядка $1 \mu^{-1}$ и даже больше, является доказательством того, что люминесценция связана с поглощением света в решетке закиси меди. При поглощении света в решетке возможны два типа возбуждений: токопроводящие, с появлением фотоэлектронов в свободной зоне, и токонепроводящие (экситоны).

Представлялось важным выяснить, с каким типом возбуждения связано появление люминесценции. Этот вопрос в принципе можно решить путем удаления электронов из образца полем немедленно

после их возникновения. Убыль люминесценции в этом случае указывала бы на участие фотоэлектронов в процессе высвечивания энергии возбуждения.

В работах одного из авторов и К. М. Косоноговой⁽⁵⁾ было показано, что движением фотоэлектронов в Cu_2O можно управлять при помощи сравнительно небольших электрических полей. Если на пластинку закиси меди нанести полупрозрачные электроды, то при освещении образца сквозь один из них можно было на 90% вытянуть фотоэлектроны из образца на металлический электрод при полях порядка 200 в/см (плюс на электроде, освещаемом сильно поглощаемым светом). В этих опытах у освещаемого электрода имелся антизапорный слой. При наличии запорного слоя и при использовании света, поглощаемого на глубине порядка 1μ , электрическое поле запорного слоя должно само вытягивать практически все возбужденные светом

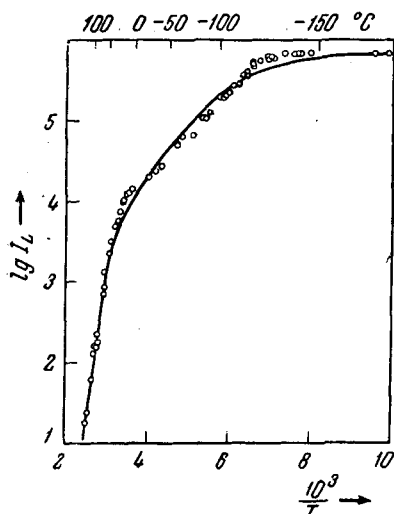


Рис. 2. Зависимость интенсивности люминесценции Cu_2O от температуры. Сплошная кривая соответствует формуле (1). Кружки — опытные данные

в металлический электрод электроны.

Мы предприняли попытку повлиять на люминесценцию Cu_2O при помощи поля, приложенного к образцу при освещении последнего сквозь полупрозрачный металлический электрод. Были приготовлены многочисленные образцы как с запорным, так и с антизапорным приконтактными слоями. В них при кратковременном включении напряжения оказалось возможным создавать средние поля любого знака, достигавшие 1000 в/см. Ни в одном случае влияния поля на интенсивность люминесценции в пределах точности измерений 0,5% обнаружено не было. Это наблюдение убедило нас в том, что появление свободных электронов в Cu_2O не имеет отношения к возникновению люминесценции, в отличие от других кристаллофосфоров, в которых действие электрического поля на люминесценцию неоднократно констатировалось.

Эти опыты являются серьезным аргументом в пользу того, что люминесценция закиси меди возбуждается не фотоэлектронами, а непосредственно экситонами. Кроме того, они позволяют сделать еще одно важное заключение. Учитывая величину и постоянство квантового выхода, мы приходим к выводу, что поглощение света в фундаментальной полосе является экситонным, по крайней мере, на 50%

(при -180°) не только на ее длинноволновой границе, но и в глубине (порядка 1 эв от границы). Этот результат на первый взгляд кажется неожиданным. После открытия водородоподобной серии экситонных линий на границе фундаментальной полосы^(6,7) считалось, что обнаруженные экситоны являются комбинацией связанных друг с другом электрона и дырки и что граница серии является границей сплошного поглощения, соответствующего диссоциации экситона с возникновением электрона и дырки⁽⁸⁾. Однако опыты, проведенные Е. Ф. Гроссом и Б. П. Захарченя⁽⁹⁾ и др.⁽¹⁰⁾ на очень тонких образцах Si_2O , показали, что в области весьма сильного фундаментального поглощения также существуют дискретные линии, которые необходимо приписать экситонным возбуждениям. Не исключена возможность того, что при работе с еще более тонкими образцами будет обнаружено экситонное поглощение в еще более глубоких областях фундаментального поглощения решетки. Этот вопрос нуждается в дальнейшем экспериментальном и теоретическом изучении.

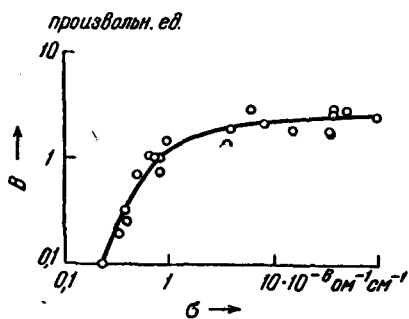


Рис. 3. Зависимость выхода люминесценции Si_2O от проводимости образцов

Рассмотрим возможные случаи потери экситоном энергии возбуждения, приводящие в принципе к люминесценции.

1. Аннигилирует свободный экситон без передачи решетке импульса и энергии. При этом должны излучаться два кванта в противоположных направлениях с энергиями, равными половине энергии экситона. Полагая, что экситон аннигилирует с излучением, находясь в нижайшем энергетическом состоянии (≈ 2 эв), следовало бы ожидать люминесценции с $\lambda_m = 1,24 \mu$. Такого излучения мы не наблюдали.

2. Экситон излучает, аннигилируя в поле нарушения периодичности решетки: а) решетке передается импульс (но не энергия) и излучается квант с $\lambda_m = 0,62 \mu$; такого излучения в Si_2O нет; б) решетке передается импульс и часть энергии экситона, остаток энергии экситона излучается в виде одного кванта; чтобы при этом излучалась определенная энергия, необходимы как однотипность нарушений, так и определенность энергетического состояния экситона в поле дефекта перед началом аннигиляции, т. е. переход экситона в связанное с дефектом состояние.

3. Экситон возбуждает донорный примесный центр, но не ионизирует его, так как в последнем случае люминесценция исчезала бы в присутствии электрического поля, удаляющего фотоэлектроны из образца. Остаток энергии экситона переходит в тепло. Излучает примесный центр.

Только два последних случая (2б и 3) могут конкурировать при объяснении природы люминесценции закиси меди. Однако для предположения о реализации случая 3 в Si_2O нет достаточных оснований. Обычным родом «примесей», присутствующих в Si_2O в заметной концентрации, являются вакансии ионов меди (часто интерпретируемые как избыток кислорода). С этими вакансиями связаны акцепторные, свободные при абсолютном нуле, уровни. Частичное заполнение их тепловым движением сообщает Si_2O дырочную проводимость. Правда, в специальных условиях, не имевших места в наших опытах, в Si_2O могут быть введены донорные примеси (медь и другие металлы). Однако, как было показано непосредственными опытами⁽¹¹⁾, эти примеси имеют уровни, расположенные вблизи верхней зоны, и в дырочной Si_2O свободны от электронов. К люминесценции Si_2O они не

имеют отношения. Концентрацию вакансий меди можно изменять в широких пределах путем отжига образца при различных температурах в атмосфере с различным содержанием кислорода. С ростом концентрации вакансий растет удельная проводимость σ образца.

Путем исследования люминесценции многих образцов с различными σ мы убедились (см. рис. 3), что при уменьшении σ от 10^{-4} до $2 \cdot 10^{-7} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, т. е. при значительном приближении к стехиометрии, люминесценция Cu_2O убывает во много раз.

Таким образом, мы приходим к выводу, что вакансии меди, не люминесцируя сами по себе, являются теми центрами, которые, взаимодействуя с экситоном, вынуждают его к аннигиляционному излучению. Монотонное возрастание люминесценции с охлаждением при одновременном убывании во много раз концентрации дырок говорит о том, что упомянутое выше взаимодействие с экситоном присуще вакансиям меди, свободным от электронов.

В. П. Жузе и С. М. Рывкин⁽¹²⁾, исходя из установленной ими одинаковой температурной зависимости квантового выхода фотопроводимости и концентрации дырок, выдвинули предположение о том, что возбуждение фотоэлектронов в Cu_2O связано со столкновением экситонов с акцепторными уровнями, занятыми электронами. Сочетание наших результатов с результатами Жузе и Рывкина позволяет дать единое объяснение как люминесценции, так и фотопроводимости Cu_2O с точки зрения теории экситонов.

Нагревание образца должно увеличивать квантовый выход фотопроводимости и уменьшать квантовый выход люминесценции, что действительно и наблюдается. Согласно этим представлениям, приближение к стехиометрии должно уменьшать квантовый выход не только люминесценции, но и фотопроводимости. Мы исследовали на образцах Cu_2O с различным отклонением от стехиометрии как люминесценцию, так и фотопроводимость. Действительно, резкому падению люминесценции при больших удельных сопротивлениях образцов соответствовало и резкое падение фотопроводимости.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступило
28 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Е. Лашкарев, К. М. Косоногова, ДАН, **54**, 125 (1946).
² Ю. И. Карханин, Изв. АН СССР, сер. физ., **16**, 108 (1952). ³ В. В. Антонов-Романовский, М. И. Эпштейн, ДАН, **64**, 483 (1949). ⁴ Н. А. Толстой, Н. Н. Ткачук, ДАН, **95**, 65 (1954). ⁵ В. Е. Лашкарев, ЖЭТФ, **18**, 953 (1948); В. Е. Лашкарев, К. М. Косоногова, ЖЭТФ, **18**, 962 (1948).
⁶ Е. Ф. Гросс, Н. А. Карриев, ДАН, **84**, 471 (1952). ⁷ М. Hayashi, К. Katsuki, J. Phys. Soc. Japan, **5**, 380 (1950). ⁸ И. М. Дыкман, С. И. Пеккар, ДАН, **83**, 825 (1952); Тр. И.Ф. АН УССР, в. 3, 92 (1952). ⁹ Е. Ф. Гросс, Б. П. Захарченя, ДАН, **90**, 745 (1953). ¹⁰ М. Hayashi, К. Katsuki, J. Phys. Soc. Japan, **7**, 599 (1952). ¹¹ В. Е. Лашкарев, Изв. АН СССР, сер. физ., **5**, 442 (1941); В. Е. Лашкарев, К. М. Косоногова, там же, **5**, 478 (1941).
¹² В. П. Жузе, С. М. Рывкин, ДАН, **77**, 241 (1951).