

# Cu<sub>2</sub>O 室温电调制反射激子光谱

王 宣 王桂芬 张光寅 马根源 张存洲  
(南开大学物理系)

## 提 要

本文用电解液电调制反射谱方法,研究了室温下 Cu<sub>2</sub>O 的青系蓝系激子谱。实验结果用最小二乘法对 Aspens 的理论进行了曲线拟合。将拟合结果与低温和室温下的反射、吸收谱数据进行比较,得到在电解液电反射谱中,不仅有青系  $n=1$  的激子效应,而且也包含  $n=2$  的激子效应。文中也做了不同抛光表面样品的电反射谱,发现它们有显著不同的光谱特征。

关键词: 激子谱, 电调制反射谱, 曲线拟合。

## 一、引 言

近年来,随着光计算机研究的发展,寻找有效的、在室温下能工作的光学双稳态材料是一项很重要的工作在<sup>[1]</sup>。考虑到 Cu<sub>2</sub>O 有很强的激子效应,特别是它在室温下有显著的激子谱线<sup>[2,3]</sup>,所以它是室温激子双稳态器件的重要候选材料之一。因而研究 Cu<sub>2</sub>O 的室温激子效应有着极其重要的意义。

本文报道在室温下测得的 Cu<sub>2</sub>O 青系、蓝系激子所在的光谱区(3800~5500 Å)内的电解液电调制反射谱,并用最小二乘法进行曲线拟合。从拟合结果区分出叠加在一起的调制光谱结构,并能精确确定这些结构的参数。通过比较激子和带间跃迁的不同性质,得到了新的现象。

## 二、实验及其结果

实验采用普通的电解液电调制反射谱方法。实验装置不再赘述<sup>[4]</sup>。本文着重讨论电解液的选取和样品表面的处理。

对大多数半导体样品(如 Si、Ge、GaAs 等)来说,用 KCl 的 0.1 M 水溶液作电解液电调制反射谱信号既大又稳定<sup>[5]</sup>。对 Cu<sub>2</sub>O 样品,也用 KCl 水溶液测量时,虽然信号较大,但很不稳定。这可能是由于 Cu<sub>2</sub>O 在电场的作用下与 KCl 水溶液发生化学反应的结果。通过反复试验发现用 KCl 的甲醇饱和溶液作电解液可以得到较大而且稳定的信号(每小时变化小于 5%)。

激子电反射谱对样品表面处理的好坏极其敏感<sup>[6]</sup>。它要求样品表面有很好化学抛光。电解液电反射谱对样品表面也有很严格的要求<sup>[5]</sup>。这是因为若样品表面存在大量的表面态将会屏蔽调制电场的作用。对于化学抛光质量不好的表面,仍存在一定数量的缺陷。这时

激子也同样很难形成。

我们在实验中分别对  $\text{Cu}_2\text{O}$  表面进行了机械抛光基础上,用稀硝酸化学抛光和浓硝酸化学抛光。在  $3800 \sim 5500 \text{ \AA}$  光谱区三种不同抛光样品的电调制反射谱如图 1 所示。从图 1 中可以看出,机械抛光样品比稀硝酸抛光样品,稀硝酸抛光样品比浓硝酸抛光样品的信号幅度都近似小一个数量级。而且机械抛光样品和稀硝酸抛光样品的电调制反射谱较浓硝酸抛光样品大大展宽。由此得知,浓硝酸化学抛光  $\text{Cu}_2\text{O}$  表面质量最好,稀硝酸次之,机械抛光质量最差。

浓硝酸抛光样品的电调制反射谱图 1(a) 与文献[6]中的谱结构很相似。文献[6]中提出

所得到的光谱结构是由于带间跃迁引起的。我们认为得此结论的理由不充分。为了判明图 1 中光谱结构的归属,我们对所得到的实验曲线用 Aspens 的电反射谱线形公式<sup>[7]</sup>和文献[8]、[9]中的公式进行了最小二乘法拟合。

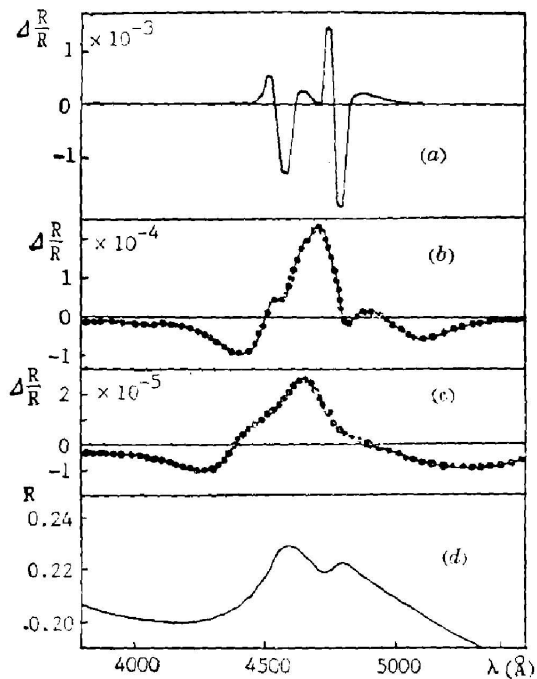


Fig. 1 EER spectra of  $\text{Cu}_2\text{O}$ . The surface smoothed differently

(a) concentrated nitric acid etching (b) dilute nitric acid etching and (c) mechanic. (d) is a reflection spectrum of  $\text{Cu}_2\text{O}$  etched by concentrated nitric acid

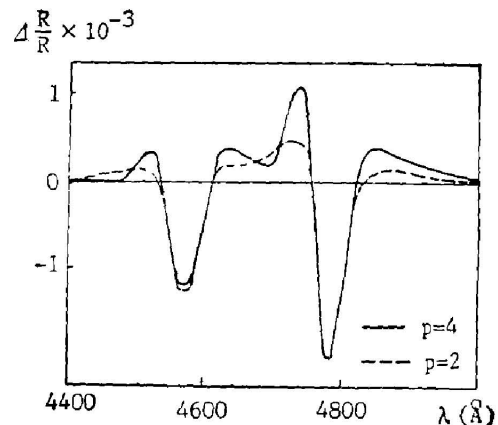


Fig. 2 EER spectrum of  $\text{Cu}_2\text{O}$  etched by concentrated nitric acid

考虑到前述理论公式均仅适用于低场条件,故我们的实验都安排在低场条件下进行的<sup>[5]</sup>,首先我们假定图 1(a)中  $4750 \text{ \AA}$  和  $4550 \text{ \AA}$  附近分别对应一个光谱结构,拟合的结果如图 2 中虚线所示。显然,只用两个结构是不能说明图 1(a) 中的光谱结构。图 2 中实线是假定存在四个结构拟合的结果。可以看出,它与实验点几乎完全重合。四个结构的波长位置列在表 1 中。图 1 中圆点为实验结果,实线为拟合结果。图 1(b)、(c) 的拟合的结果亦列于表 1 中,因文献[12]得出带间跃迁结论的主要依据是低温下  $\text{Cu}_2\text{O}$  的激子反射、吸收谱数据及其温度特性,我们将拟合的结果与文献[2]、[10]中低温  $\text{Cu}_2\text{O}$  光谱数据及文献[3]中室温激子反射谱数据进行了比较,均列于表 1 中。为了排除因样品或实验条件不同带来的误差,

Table. 1

		blue-green series			blue series				
			n=1	n=2		n=1	n=2		
77 K	reflection		4805	4732		4575	4525 (4508)	reference [2]	
			4797	4731	4708	4566	4506	4487	reference [5]
	absorption		4750			4575		reference [2]	
			4818	4738					reference [5]
295 K	reflection		4824			4609		reference [3]	
			4807			4610		UV-365	
EER	Fig. 1(a)		4789	4738		4599	4548	DC: -0.5 V AC: 1.0 V	
	Fig. 2		4789	4742		4594	4546	DC: 0.7 V AC: 1.5 V	
			4790	4745		4544	4547	DC: -0.5 V AC: 1.0 V	
	Fig. 1(b)	4908	4785		4715	4600		4536	DC: -0.5 V AC: 1.0 V
	Fig. 1(c)	4895	4788		4692			4400	DC: 1.0 V AC: 1.0 V

我们对同一块用浓硝酸化学抛光的样品在 UV-365 紫外, 可见, 近红外分光光度计上测量了室温下的反射光谱, 如图 1(d)。结果与文献 [3] 中的数据基本相同, 亦列于表 1。从表 1 中可看出从 77K 到室温, Cu<sub>2</sub>O 青系、蓝系激子反射峰约向长波平移 30 Å。实验<sup>[11]</sup>表明, 在较弱的电场中激子结构位置几乎不改变。当电场接近激子的电离能时, 激子开始被电离且向高能(短波)方向移动。假定电调制反射谱较反射谱向短波平移约 10 Å。比较表 1 中的数据, 我们可以初步断定图 1(a) 中四个光谱结构分别是价带  $I_{\frac{1}{2}}^+$  和  $I_{\frac{3}{2}}^+$  到导带  $I_{\frac{1}{2}}^+$  间形成的青系、系  $n=1, 2$  激子效应。在室温反射谱中, 虽然只能观察到  $n=1$  的激子效应, 而  $n=2$  激子由于温度效应而消除, 但由于  $n=2$  激子有较小的电离能, 所以它对调制电场更加敏感, 故在电调制反射谱中有很明显的结构。

在实验中发现直流偏压的大小对电调制反射谱线形和位置影响很小。这是由于样品表面势垒层中的自建电场较外电场大得多的缘故。由于图 1(b)、(c) 信号很弱且结构严重展宽, 拟合结果误差较大。但从表 1 中可以看出在 4900 Å 和 4400 Å 附近较图 1(a) 多出两个结构。其中 4400 Å 的结构与文献 [12] 的结果相吻合, 而 4900 Å 的结构可能是由于杂质或

Table 2

		$\theta$ (degree)	$\Gamma$ (meV)	$E_p$ (Å)	
1	Fig. 2	167	23.4	4789	etched by concentrated HNO <sub>3</sub>
2		150	26.5	4789	etched by concentrated HNO <sub>3</sub>
3	Fig. 1(a)	169	19.6	4790	etched by concentrated HNO <sub>3</sub>
4	Fig. 1(b)	213	47.0	4785	etched by dilute HNO <sub>3</sub>
5	Fig. 1(c)	277	255	4788	smoothed by mechanic (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )

表面层干涉的结果。

为了比较三种不同抛光样品中激子的行为,在表2中列出了由更线拟合得出的青系 $n=1$ 激子的展宽参数 $\Gamma$ 位相因子 $\theta$ 和能量位置 $E_0$ 在三种不同抛光样品电调制反射谱中的值。从表2中可以看出,随着样品表面缺陷的增加激子结构不但振幅减弱,而且加宽参数急剧增加。使得激子结构变得很模糊,直至分辨不出。

### 三、理论分析

#### 1. 电场、温度、表面缺陷对激子光谱的影响

为了理解电场对激子的影响,我们看一下 $\text{Cu}_2\text{O}$ 黄系激子在直流电场中的吸收谱<sup>[3]</sup>。如

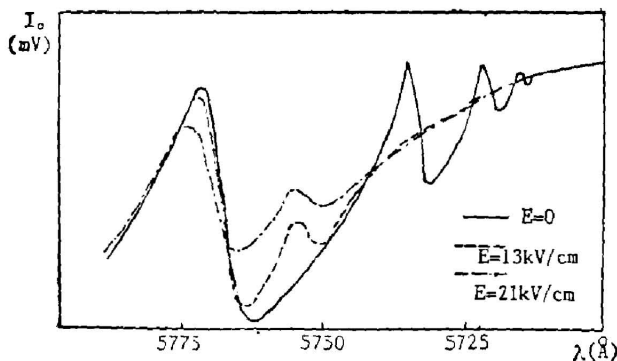


Fig. 3 Absorption spectra of the yellow series for different dc applied fields

图3所示,当电场为零时只存在 $P$ 态( $n=2$ 到 $n=6$ )跃迁。当加上直流电场后,在 $nP$ 线间开始出现弱的吸收线。随着电场的增加,这些弱吸收线加强,同时 $nP$ 线展宽并减弱。一般来说电场对粒子的影响为:当加上较弱的电场时,有可能出现一些零电场时观察不到的谱线。当电场较强时,激子线被展宽、减弱同时有斯塔克移动。激子离化能愈小这种效应愈明显。

温度对激子的影响与电场相类似。在室温下,大多数半导体材料由于激子被离化使激子谱线很宽,所以很难观察到激子效应。对一些激子电离能较大的半导体如 $\text{Cu}_2\text{O}$ 等,在室温下激子被展宽,但不能被完全离化,所以仍能观察到明显的激子效应。一般激子谱有负的温度系数、即温度升高谱线向长波移动。

Wannier 激子具有较大的半径(较晶格常数约大一、二个数量级),为形成激子,晶体表面必须在几个晶胞以上范围内有序。所以,要想观察到激子的反射谱、晶体表面不但要有好的机械抛光外,还要进行高质量的化学抛光<sup>[3,10]</sup>。

由于激子对电场很敏感,所以用电调制谱研究激子性质是一种很灵敏的方法。电调制反射激子光谱的唯像描述如图4所示。实线是零电场时的激子反射谱,虚线是加电场后的激子反射谱。加电场后激子反射谱线被展宽并有斯塔克移动。图4下部为反射率的相对改变,  $(\Delta R/R)$  即电调制反射谱。可以看出电反射谱较普通反射谱分辨率要大得多。按照 Aspens 的理论,激子电反射谱是普通反射谱的一

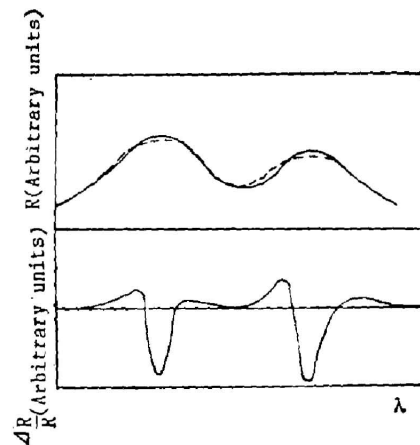


Fig. 4 A schematic diagram of excitonic electroreflectance spectrum

阶微分线型<sup>[7]</sup>。

## 2. 电调制反射谱的 Aspens 理论和一般函数线型理论

低场电反射谱能精确地确定带间跃迁和激子跃迁能量。Aspens 提出带间跃迁电反射谱是能量的三阶微分<sup>[7]</sup>，其线型表达式为

$$\frac{\Delta R}{R} = \sum_{j=1}^p \operatorname{Re}[c_j \exp(i\theta_j) (E - E_{gj} + i\Gamma_j)^{-m_j}] \quad (1)$$

对于激子跃迁电反射谱是能量的一阶微分，线型仍用公式(1)描述，只是其中的  $m$  值不同。(1)式中  $p$  为结构数， $c$  和  $\theta$  分别为振幅和位相因子； $E_g$  为光谱结构能量位置； $\Gamma$  为展宽参数。对二维和三维临界点  $m$  分别等于 3 和 2.5。对激子跃迁  $m$  等于 2。 $E_g$  的确定与  $m$  的取值无关， $m$  值只影响  $\Gamma$  的取值。(1)式能很好地适用于表面无缺陷半导体样品的低场电反射谱。

近年来，为了解释表面存在大量缺陷态半导体的电反射谱，Paul 等人<sup>[8,9]</sup>发展了 Aspens 的三阶微分理论提出，对表面有缺陷态的半导体样品的电反射谱，其中不仅包含能量的三阶微分同时也包含能量的二阶和一阶微分成份。对三维临界点其线型表达式为

$$L(E) = \sum_{j=1}^p c_j E^{-2} [(\hbar\Omega_j)^3 L(E, 5/2) - 4\Delta\sigma_j^2 L(E, 3/2) - 4\Delta E_j L(E, 1/2)], \quad (2)$$

式中  $L(E, m) = \operatorname{Re}[\exp(i\theta)(E - E_g + i\Gamma)^{-m}]$ ， $L(E, 3/2)$  和  $L(E, 1/2)$  表示二阶和一阶微分。从(2)式可看出，若  $\Delta\sigma^2 = \Delta E = 0$  则(2)式就简化为(1)式。若半导体材料内部存在很强的应力(如外延层与衬底间)和表面缺陷，则  $\Delta E$  就很大，反之  $\Delta E$  就很小或可以忽略。对高掺杂样品  $\Delta\sigma^2$  很大。尤其是当样品内有大量缺陷态时， $\Delta E$  和  $\Delta\sigma^2$  都会很大。对于浓硝酸抛光的 Cu<sub>2</sub>O 样品表面缺陷可以忽略，所以其电调制反射谱可以用公式(1)拟合。对于稀硝酸和机械抛光样品表面存在大量的缺陷，故只能用(2)式拟合。

## 四、讨 论

在以往研究激子的工作中，大部分是低温下进行的。这是因为室温下大多数半导体材料观察不到激子效应。为了能在室温下应用激子的光学非线性，研究一些激子电离能较大的半导体材料的室温激子效应是很有必要的。

在低温下 Cu<sub>2</sub>O 能观察到有四个线系的激子光谱。它们分布在几乎整个可见光谱区。由于黄、绿系激子光谱区 Cu<sub>2</sub>O 反射率很小，所以用电反射方法没有观测到激子效应。带边激子对透射应用更加有利，所以用电吸收谱方法研究黄系激子的性质是有必要进行的。

## 参 考 文 献

- [1] D. S. Chemla; *J. O. S. A. (B)*, 1985, 2, No. 7 (Jul), 1134~1143.
- [2] S. Brahm, S. Nikitine; *Solid State Commun.*, 1965, 3, No. 8 (Aug), 209~212.
- [3] 张光寅等;《物理学报》, 1965, 21, No. 2 (Feb), 324~327.
- [4] 王桂芬等;《光学与光谱技术》, 1986, No. 1 (Jan), 49~54.
- [5] M. Cardona *et al.*; *Phys. Rev.*, 1967, 154, No. 3 (Feb), 696~720.
- [6] S. N. Shestatskii, V. V. Sobolev; *Phys. Stat. Sol.*, 1963, 28, No. 2 (Apr), K131~133.
- [7] D. E. Aspens; *Surface Sci.*, 1973, 37 (Jun), 418~442.

- [ 8 ] P. M. Raocah *et al.*; *Phys Rev. Lett.*, 1984, **53**, No. 20 (Nov), 1958~1961.  
[ 9 ] A. Ksendzov *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **49**, No. 11 (Sep), 648~650.  
[10] E. F. Gross, Chang Kuang-Yin; *Soviet Phys. Solid State*, 1962, **4**, No. 2 (Jul), 186~190.  
[11] J. Bordas, E. A. Daris; *Surface Sci.*, 1973, **37**, (Jun), 828~835.  
[12] S. N. Shestatskii, V. V. Sobolev; *Phys. Stat. Sol.*, 1968, **32**, No. 1 (Mar), K109~111.  
[13] S. Nikitine, J. B. Grun *et al.*; *Symp. 4th Conf. Molecular Spectroscopy, Bologna, 1959*

## Excitonic electroreflectance spectrum of cuprous oxide at room temperature

WANG XUAN WANG GUIFEN ZHANG GUANGYIN MA GENYUAN AND ZHANG CHUENZUO  
(Department of Physics, Nankai University, Tianjin)

(Received 5 June 1987; revised 14 December 1987)

### Abstract

We have studied the blue-green and blue exciton series spectra of cuprous oxide ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) with electrolyte electroreflectance method at room temperature and performed experimental results to be the least-square fit to Aspnes theory. Comparing the fit results with the experimental results of reflection and absorption spectra at low and room temperature, we get that the electroreflectance spectra of  $\text{Cu}_2\text{O}$  include not only  $n=1$  exciton effect of blue-green and blue series but also  $n=2$  exciton effect. The electroreflectance spectra of  $\text{Cu}_2\text{O}$  with different smoothing are measured and the obvious spectral feature different is observed.

**Key words:** excitonic spectra; electroreflectance spectrum; least-square fit.