

Температурные зависимости спектров фотолюминесценции монокристаллических пленок $\text{Cr}^{4+}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$

© О.Н. Горшков[†], Е.С. Демидов, Е.М. Дианов*, А.П. Касаткин, В.Ф. Лебедев*,
Г.А. Максимов, С.А. Тюрин, А.Б. Чигинева, Ю.И. Чигиринский, А.Н. Шушунов

Научно-исследовательский физико-технический институт
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского,
603600 Нижний Новгород, Россия

* Научный центр волоконной оптики при Институте общей физики Российской академии наук,
117942 Москва, Россия

(Получена 2 апреля 2002 г. Принята к печати 11 апреля 2002 г.)

Исследована температурная зависимость спектров фотолюминесценции в области длин волн 1.1–1.4 мкм в интервале температур $T = 77\text{--}573\text{ К}$ в монокристаллических пленках $\text{Cr}^{4+}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$, осажденных на поверхности (110) монокристалла Ca_2GeO_4 . Анализ спектров, выполненный в рамках представлений о взаимодействии электронов излучающего центра с колебаниями, возбуждаемыми в пленке, позволяет заключить, что в пленках подавлено взаимодействие электронов с колебаниями кристаллической решетки и доминирует взаимодействие с колебаниями излучающего центра. Экспериментально наблюдаемый сдвиг бесфоновой линии в спектрах пленок относительно таковой в спектрах объемных монокристаллов связывается с увеличением симметрии кислородного тетраэдра оливниновой кристаллической структуры, обусловленным наличием дефектов в пленках.

1. Оптические материалы, легированные хромом в зарядовом состоянии Cr^{4+} , представляют интерес в связи с возможностью генерации лазерного излучения на длинах волн 1.2–1.5 мкм, которое используется для волоконно-оптических систем связи. Авторами работ [1,2] было показано, что перспективными в этом отношении являются объемные монокристаллы со структурой оливина $\text{Cr}^{4+}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$. Получение этого материала в виде пленок на различных подложках важно для развития технологии создания элементов интегральной и волоконной оптики. Нами ранее сообщалось о формировании и исследовании фотолюминесценции рентгено-аморфных [3] и монокристаллических [4] пленок $\text{Cr}^{4+}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$, сформированных методом высокочастотного (ВЧ) магнетронного распыления на подложках из плавленого кварца и на объемных монокристаллах германата кальция Ca_2GeO_4 соответственно. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) аморфных пленок, измеренные при комнатной температуре, содержали широкую полосу, расположенную в интервале длин волн 1150–1500 нм, и практически совпадали с соответствующими спектрами объемных монокристаллов. Спектры ФЛ монокристаллических пленок, измеренные при той же температуре, проявляли специфику, которая состояла в наличии тонкой структуры и которая объяснялась в [4] в рамках модели [5,6], рассматривающей взаимодействие электронов центра Cr^{4+} с возбуждаемыми в пленке колебаниями.

В настоящей работе исследована температурная зависимость спектров ФЛ монокристаллических пленок $\text{Cr}^{4+}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ в интервале температур $T = 77\text{--}573\text{ К}$. Обсуждаются особенности спектров пленок, состоящие в смещении бесфоновой линии (БФЛ) по сравнению

с положением БФЛ в спектрах объемных монокристаллов, а также природа колебательных спутников, соответствующих возбуждению колебаний в пленках. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в пленках в значительной степени подавлено взаимодействие электронов с колебаниями кристаллической решетки и осуществляется взаимодействие с более высокоэнергетическими колебаниями излучающего центра. Показано также, что сдвиг БФЛ в спектрах связан с наличием дефектов, приводящих к увеличению симметрии кислородного тетраэдра.

2. Монокристаллические пленки $\text{Cr}^{4+}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ были сформированы на не легированных хромом монокристаллических подложках германата кальция (Ca_2GeO_4) ориентации (110). Условия и режимы формирования пленок описаны в работах [3,4]. Возбуждение ФЛ осуществлялось с помощью диодного лазера излучением на длине волны $\lambda = 980\text{ нм}$ мощностью $\sim 1\text{ Вт}$. Спектры измерялись с помощью установки, изготовленной на основе монохроматора МДР-23 и оснащенной InGaAs-фотодиодом фирмы DILAS, Co., Ltd. Для анализа особенностей электронно-колебательных спектров использовались приведенные на рис. 1 зависимости интенсивности ФЛ (I), отнесенной к энергии фотона в третьей степени (E^3), от энергии фотона, которые характеризуют так называемую функцию формы спектров [6].

3. В работе [4] мы полагали, что спектры пленок, измеренные при температурах $T = 77$ и 300 К , соответствуют электронному переходу из состояния 3A_1 Cr^{4+} -центра в кристаллическом поле искаженного тетраэдра в основное 3A_2 -состояние. Для анализа спектров была использована модель [5,6], рассматривающая взаимодействие электронов этого центра с возбуждаемыми в пленке колебаниями и позволяющая объяснить основные детали спектров. Далее мы используем эти же представ-

[†] E-mail: lab10@phys.unn.runnet.ru

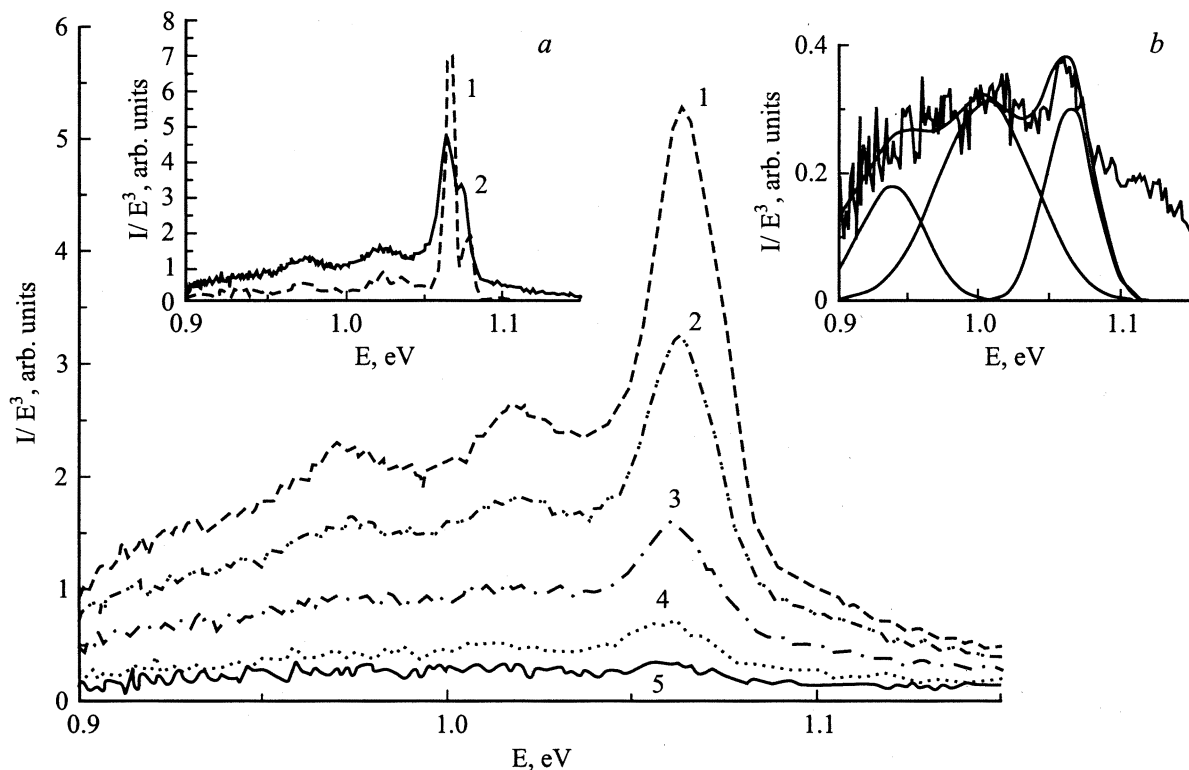


Рис. 1. Спектры фотолуминесценции пленок $\text{Cr}^{4+}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$, осажденных на поверхности (110) монокристалла Ca_2GeO_4 , измеренные при температурах 100 (1), 150 (2), 200 (3), 250 (4), 300°С (5). На вставках: *a* — спектры фотолуминесценции пленок, измеренные при температуре жидкого азота (1) и при комнатной температуре (2); *b* — часть спектра, измеренного при $T = 300^\circ\text{C}$, с разложением на гауссианы.

ления и не рассматриваем влияние безызлучательных процессов на спектры ФЛ пленок.

Измерения показали, что при температуре $T = 77\text{ K}$ максимум БФЛ в спектре расположен при энергии $E_0 \approx 1.066\text{ эВ}$. Ширина линии на половине высоты (ШПВ) равна $W = 59\text{ см}^{-1}$, что примерно совпадает с шириной БФЛ в спектрах объемных монокристаллов, измеренных при $T = 15\text{ K}$ [2]. Это означает, что при $T = 77\text{ K}$ в БФЛ спектров пленок в основном дают вклад 0–0-переходы. Возникновение пика при $E_{01} \approx 1.078\text{ эВ}$ может быть связано с наличием эффектов, которые обуславливают неэквидистантность колебательных уровней и их нетождественность в основном и возбужденном состояниях электрона (частотный эффект, ангармонизм, изменения частот колебаний при электронном возбуждении [5,6]). Это подтверждается измеренными значениями энергии пиков первого (E_1) и второго (E_2) колебательных спутников, которые удовлетворяют соотношению $\Delta E_1 = E_0 - E_1 > \Delta E_2 = E_1 - E_2$, справедливому при всех температурах (см. рис. 2). Как известно [5,6], эти эффекты могут приводить к уширению и смещению БФЛ с увеличением температуры. Следует отметить, что при $T = 77\text{ K}$ они еще не оказывают заметного влияния на ШПВ и на положение БФЛ (см. рис. 1, вставка *a*).

При $T = 300\text{ K}$ ШПВ для БФЛ определяется почти полностью полосами с максимумами при E_0 и E_{01} .

Аппроксимация спектра гауссианами показала, что вклады полос с пиками при E_0 и E_{01} в ШПВ приблизительно одинаковы. Однако положение максимума БФЛ по-прежнему совпадает с E_0 . При этой температуре (см. рис. 1, вставка *a*) начинает проявляться уширение контура БФЛ на высокоэнергетическом крыле (на низкоэнергетическом крыле этот эффект проявляется уже при 77 K), что может быть обусловлено наличием ангармонизма [5]. При еще больших значениях энергии вклад в БФЛ и высокоэнергетическое крыло спектра ФЛ могут давать антистоксовы колебательные спутники.

При $T = 573\text{ K}$ амплитуда первого колебательного спутника примерно достигает амплитуды БФЛ и даже несколько ее превосходит (см. рис. 1, вставка *b*). Однако с увеличением температуры ширина колебательных спутников возрастает значительно быстрее ширины БФЛ. При высоких температурах вклад БФЛ суммируется с вкладом высокоэнергетической части первого спутника. Это приводит к уширению и смещению рассматриваемой полосы в спектре.

Сравним положение колебательных спутников относительно БФЛ в спектрах пленок с положением фоновых спутников и спутников, обусловленных колебаниями центра Cr^{4+} , в спектрах объемных монокристаллов [1,2]. Из рис. 2 видно, что даже при температуре жидкого азота энергия наблюдаемых колебаний в пленках

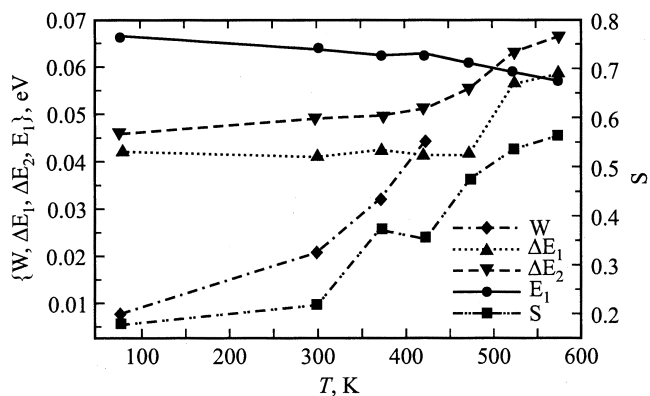


Рис. 2. Температурные зависимости: полной ширины бесфонной линии, измеренной на половине высоты (W); энергетических расстояний в спектрах между пиками БФЛ и первого колебательного спутника (ΔE_1), первого и второго спутников (ΔE_2); фактора Хуана–Риса (S); величины $E_1 = E_0 - 1 \text{ эВ}$, характеризующей положение пика БФЛ E_0 .

(340 см^{-1}) значительно выше энергии фононов в объемных монокристаллах ($\sim 200 \text{ см}^{-1}$) [1,2]. При увеличении температуры энергия колебаний в пленках возрастает и приближается к энергии колебаний излучающего центра Cr^{4+} в объемном монокристалле (740 см^{-1} [2]). Это свидетельствует о том, что возникновение колебательных спутников в спектрах люминесценции пленок с наибольшей вероятностью связано не с колебаниями решетки, а с колебаниями излучающего центра. На рис. 2 для этих колебаний приведена температурная зависимость фактора Хуана–Риса [7,5]: $S = A_1/2A_0 \text{cth}(\nu/2kT)$, где A_0 и A_1 — площади БФЛ и первого колебательного спутника соответственно, $\nu = (\Delta E_1 + \Delta E_2)/2$ — энергия возбуждаемых центром колебаний, k — постоянная Больцмана. В исследованном диапазоне температур значение S изменяется от 0.2 до 0.6. Следует отметить, что для колебаний центра Cr^{4+} в объемных монокристаллах $\text{Cr}^{4+}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ и $\text{Cr}^{4+}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ при 15 К этот фактор равен 0.3 и 0.2 соответственно [2]. Используя полученные для пленок значения S , можно определить параметр $a = S \text{cth}(\nu/2kT)$, характеризующий переход от спектра с тонкой структурой (при $a \ll 1$) к бесструктурной широкой полосе (при $a \gg 1$) [5]. При $T = 77 \text{ К}$ $a = 0.1$, что соответствует тонкой структуре спектров пленок. С повышением температуры до $T = 573 \text{ К}$ значение a возрастает до 1.0, и тонкая структура сохраняется. При этом амплитуда первого колебательного спутника примерно совпадает с амплитудой БФЛ.

Тот факт, что в полученных спектрах фотолуминесценции пленок наблюдаются только спутники, обусловленные колебаниями центра Cr^{4+} , и отсутствуют спутники, обусловленные колебаниями решетки, свидетельствуют об изменении фонового спектра пленок по сравнению со спектром монокристаллов. Данное обстоятельство может быть связано с тем, что формирование пленок осуществлялось методом ВЧ магне-

тронного распыления при температурах, значительно более низких по сравнению с температурой синтеза объемных монокристаллов. В таких пленках следует ожидать достаточно высокого содержания дефектов.

Отметим, что наличием дефектов можно также объяснить сдвиг БФЛ в высокоэнергетическую область (примерно на 260 см^{-1}) в спектрах пленок по сравнению с положением БФЛ в спектрах объемных монокристаллов [2]. Имеются две причины, которые могут привести к рассматриваемому сдвигу: уменьшение размера кислородного тетраэдра, содержащего ион Cr^{4+} , и увеличение симметрии этого тетраэдра. Здесь следует отметить, что отличие в положении БФЛ в спектрах $\text{Cr}^{4+}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ и $\text{Cr}^{4+}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ для рассматриваемого электронного перехода связывается с различием длин связи $\text{Cr}-\text{O}$ в этих материалах [2], которое обусловлено различием в постоянных кристаллической решетки [1,8]. Если исходить из этих данных и значений длин связи $\text{Cr}-\text{O}$ для форстерита (см., например, [9]), то наблюдаемый в спектрах пленок сдвиг БФЛ должен соответствовать уменьшению среднего значения длины связи на величину $\sim 0.06 \text{ \AA}$. С другой стороны, известно, что искажение симметрии кислородного тетраэдра в оливиновой кристаллической структуре приводит к сдвигу рассматриваемого низкоэнергетического уровня [8], причем мерой этого искажения может служить разность между наибольшей и наименьшей длинами связи. Оценки показывают, что наблюдаемый сдвиг может быть обусловлен изменением этой разности всего на $\sim 0.01 \text{ \AA}$. Отсюда следует, что наиболее вероятной причиной сдвига БФЛ в спектрах пленок по сравнению со спектрами объемных монокристаллов являются процессы, приводящие к увеличению симметрии кислородного тетраэдра, а не его симметричное сжатие.

Различие между длинами связей тетраэдра обусловлено, как известно (см., например, [9]), нескомпенсированностью кулоновского отталкивания между ионом Cr^{4+} и тройками металлических ионов в вершине и основании тетраэдра. Поэтому обсуждаемый сдвиг БФЛ мог бы быть обеспечен компенсацией отталкивания ионов металлов. Так, например, при избыточном содержании Са в пленках такие ионы могут занимать октаэдрические пустоты, находящиеся с противоположной стороны по отношению к ближайшей к Cr^{4+} тройке ионов Са (избыточный положительный заряд в целом должен быть скомпенсирован соответствующим отрицательным зарядом, например зарядом избыточных ионов кислорода).

4. Таким образом, полученные результаты показывают, что в монокристаллических пленках $\text{Cr}^{4+}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ подавлено взаимодействие излучающих электронов центра Cr^{4+} с колебаниями кристаллической решетки и осуществляется взаимодействие с более высокоэнергетическими колебаниями излучающего центра. Фактор Хуана–Риса для пленок имеет более низкое значение по сравнению с величиной этого параметра, известной для объемных монокристаллов, что приводит к сохранению тонкой структуры спектра ФЛ вплоть до $T = 573 \text{ К}$.

При увеличении температуры в указанном интервале максимум спектра определяется положением бесфоновой линии, которая слабо смещается в низкоэнергетическую область и уширяется за счет эффектов, обуславливающих неэквидистантность колебательных уровней и их нетождественность в основном и возбужденном состояниях электрона. Наиболее вероятной причиной смещения БФЛ в коротковолновую область спектра является увеличение симметрии кислородного тетраэдра из-за наличия дефектов в пленках.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 01-02-16570.

Список литературы

- [1] V. Petricevic, A.B. Vukov, J.M. Evans, R.R. Alfano. *Optics Lett.*, **21**, 1750 (1996).
- [2] M.F. Hazenkamp, H.U. Gudel, M. Atanasov, U. Kesper, D. Reinen. *Phys. Rev. B*, **53** (5), 2367 (1996).
- [3] О.Н. Горшков, Е.М. Дианов, Н.Б. Звонков, Г.А. Максимов, В.Н. Протопопов, Ю.И. Чигиринский. *Квант. электрон.*, **30** (3), 261 (2000).
- [4] О.Н. Горшков, Е.М. Дианов, Н.Б. Звонков, А.П. Касаткин, В.Ф. Лебедев, Г.А. Максимов, А.Б. Чигинева, Ю.И. Чигиринский. *Письма ЖТФ*, **27** (17), 1 (2001).
- [5] Ю.Е. Перлин, Б.С. Цукерблат. *Эффекты электронно-колебательного взаимодействия в оптических спектрах примесных парамагнитных ионов* (Кишинев, Штиинца, 1974).
- [6] Н.Н. Кристофель. *Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах* (М., Наука, 1974).
- [7] K. Huang, A. Rhys. *Proc. Roy. Soc. A*, **204** (1076), 406 (1950).
- [8] W. Jia, H. Liu, S. Jaffe, W.M. Yen. *Phys. Rev. B*, **43** (7), 5234 (1991).
- [9] Т.Ф. Веремейчик, А.В. Гайстер, Е.В. Жариков, В.Н. Протопопов, В.А. Смирнов, К.А. Субботин. *Квант. электрон.*, **30** (5), 449 (2000).

Редактор Л.В. Шаронова

Temperature dependences of photoluminescence spectra of Cr⁴⁺:Ca₂GeO₄ single crystal films

O.N. Gorshkov, E.S. Demidov, E.M. Dianov*, A.P. Kasatkin, V.F. Lebedev*, G.A. Maximov, S.A. Tyurin, A.B. Chigineva, Yu.I. Chigirinsky, A.N. Shushunov

Physical and Technical Research Institute of Nizhny Novgorod State University, 603600 Nizhny Novgorod, Russia
* Research Center of Fibre Optics, Institute of General Physics, 117942 Moscow, Russia

Abstract Temperature dependence of photoluminescence spectra was investigated at the wavelength of 1.1–1.4 μm and temperature range $T = 77–573$ K for crystal films of Cr⁴⁺:Ca₂GeO₄ deposited on (110) Ca₂GeO₄ substrate. The photoluminescence spectra were analyzed in the frame of the model of interaction between the light emitting center electrons and oscillations excited in the film. Conclusion was drawn that the interaction of the light emitting center electrons with lattice oscillations was depressed while the interaction of electrons with oscillations of the light emitting center dominated. The shift of the zero phonon line in the film spectra with respect to the one for bulk single crystal spectra was observed. This shift was related to improvement of the oxygen tetrahedra symmetry of the olivine structure due to the defects presented in the films.