

06.3;07;12

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

© *О.Н. Горшков, Е.М. Дианов, Н.Б. Звонков,  
А.П. Касаткин, В.Ф. Лебедев, Г.А. Максимов,  
А.Б. Чигинева, Ю.И. Чигиринский*

Научно-исследовательский физико-технический институт  
Нижегородского государственного университета, Н. Новгород  
Научный центр волоконной оптики при ИОФ РАН, Москва  
E-mail: lab10@phys.unn.runnet.ru

*Поступило в Редакцию 23 января 2001 г.*

Обнаружено, что спектры фотолюминесценции монокристаллических пленок  $\text{Cr}^{4+} : \text{Ca}_2\text{GeO}_4$ , выращенных методом магнетронного распыления на подложках из объемных монокристаллов  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ , измеренные при комнатной температуре, содержат резкую линию в области длин волн  $\sim 1.17 \mu\text{m}$ , сопровождаемую спутниками при  $\sim 1.21$  и  $1.27 \mu\text{m}$ . Особенности спектров пленок обсуждаются в рамках модели, рассматривающей взаимодействие электронов центра  $\text{Cr}^{4+}$  с возбуждаемыми в пленке колебаниями.

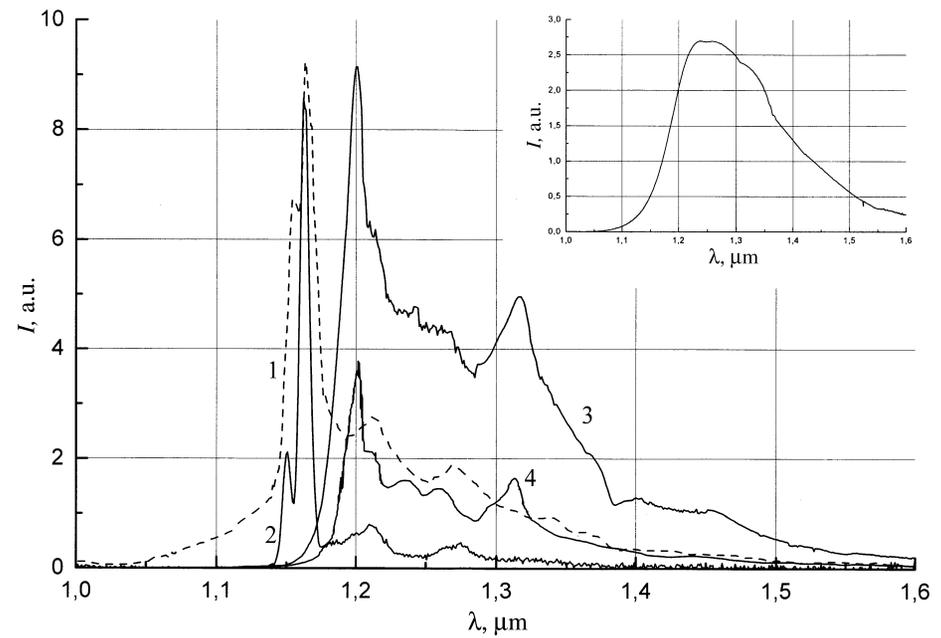
Оптические материалы, легированные хромом, находящимся в состоянии  $\text{Cr}^{4+}$ , представляют интерес в связи с возможностью генерации лазерного излучения в диапазоне длин волн  $1.2\text{--}1.5 \mu\text{m}$ , перспективном для волоконно-оптических систем связи. Особый интерес для создания элементов интегральной оптики представляет формирование таких материалов в пленочном варианте. Недавно в работе [1] были предста-

влены данные по получению рентгеноаморфных пленок  $\text{Cr}^{4+} : \text{Ca}_2\text{GeO}_4$ , полученных методом ВЧ-магнетронного распыления на подложках из плавленного кварца, и показано, что спектр фотолюминесценции пленок, измеренный при комнатной температуре, содержит широкую полосу в области длин волн  $\sim 1.3 \mu\text{m}$ , которая практически совпадает с полосой фотолюминесценции объемных монокристаллов  $\text{Cr}^{4+} : \text{Ca}_2\text{GeO}_4$  при той же температуре [2].

В настоящей работе обсуждаются особенности спектров фотолюминесценции монокристаллических пленок  $\text{Cr}^{4+} : \text{Ca}_2\text{GeO}_4$ , осажденных на монокристаллические подложки германата кальция ( $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ ) с ориентацией (110). Условия и режимы формирования пленок были такими же, как и в случае создания пленок на подложках из плавленного кварца (см. [1]). Структура полученных пленок анализировалась рентгенодифракционными методами на установке "Дрон-3" в геометрии "скользящего пучка". Анализ показал, что полученные пленки были монокристаллическими. Несоответствие параметров кристаллических решеток подложки и пленки определялось из анализа кривой качания, и было показано, что его величина составляет  $5 \cdot 10^{-4} \text{ nm}$ .

Возбуждение фотолюминесценции осуществлялось с помощью диодного лазера на длине волны  $\lambda = 980 \text{ nm}$  излучением мощностью 1 W. Обнаружено, что спектры фотолюминесценции пленок, полученные при комнатной температуре (см. рисунок, кривая 1), содержат резкую линию в области длин волн  $\lambda_1 \sim 1.17 \mu\text{m}$ , сопровождаемую спутниками при  $\lambda_2 \sim 1.21$  и  $\lambda_3 \sim 1.27 \mu\text{m}$ . Спектры такого вида возникают также в объемных монокристаллах с оливиновой структурой  $\text{Cr}^{4+} : \text{Ca}_2\text{GeO}_4$  при температуре жидкого азота (см. рисунок, кривые 3, 4) и  $\text{Cr}^{4+} : \text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (форстерит) при температуре 10 K [3] и соответствуют электронному переходу из состояния  ${}^3\text{A}_1\text{Cr}^{4+}$ -центра в кристаллическом поле искаженного тетраэдра в основное состояние  ${}^3\text{A}_2$  [3]. Следует отметить, что для объемных монокристаллов  $\text{Cr}^{4+} : \text{Ca}_2\text{GeO}_4$  спектры, измеренные при комнатной температуре (кривая на вставке, см. рисунок; см. также соответствующий спектр в [2]), имеют вид широкой полосы с максимумом при  $\lambda_3 \sim 1.25 \mu\text{m}$ .

Спектры пленок (СП) проявляют также следующую специфику: 1) частота колебаний, определенная из СП по усредненному положению первого и второго спутников ( $\nu \sim 337 \text{ cm}^{-1}$ ), превосходит таковую для объемных монокристаллов  $\text{Cr}^{4+} : \text{Ca}_2\text{GeO}_4$  ( $\nu \sim 132 \text{ cm}^{-1}$ ) и  $\text{Cr}^{4+} : \text{Mg}_2\text{SiO}_4$  ( $\nu \sim 153 \text{ cm}^{-1}$ ) [3]; 2) СП имеют дополнительный пик,



Спектры фотолюминесценции пленок  $\text{Cr}^{4+} : \text{Ca}_2\text{GeO}_4$ , осажденных на поверхности (110) монокристалла  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ , измеренные при комнатной температуре (1) и при температуре жидкого азота (2); спектр фотолюминесценции объемных монокристаллов  $\text{Cr}^{4+} : \text{Ca}_2\text{GeO}_4$ , измеренный при температуре жидкого азота (3); 4 — то же из работы [2]. На вставке — спектр фотолюминесценции объемного кристалла  $\text{Cr}^{4+} : \text{Ca}_2\text{GeO}_4$ , измеренный при комнатной температуре.

расположенный на коротковолновом плече резкой линии; 3) наиболее интенсивная линия в СП сдвинута относительно таковой в спектрах объемных монокристаллов (СОМ) в коротковолновую область примерно на 30 nm; 4) в СП слабо представлены спутники с энергией  $\nu \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ , которые проявляют себя в СОМ [3,4]; 5) изменение температуры от 77 до 300 К приводит к уширению резкой линии без существенного сдвига ее максимума и изменения ее формы (см. рисунок, кривые 1, 2).

Спектры объемных монокристаллов  $\text{Cr}^{4+} : \text{Ca}_2\text{GeO}_4$  и  $\text{Cr}^{4+} : \text{Mg}_2\text{SiO}_4$  интерпретируются [2–4] в рамках модели, описывающей взаимодействие электронов  $\text{Cr}^{4+}$ -центра с локальными колебаниями этого центра и оптическими модами колебаний кристаллической решетки [5–7]. Это взаимодействие определяется фактором Хуана–Риса ( $S$ ), характеризующим превращение части энергии, выделяемой при переходе электрона, в энергию локальных колебаний или колебаний решетки. Этот параметр может быть определен, зная из эксперимента отношение площадей первого колебательного спутника и узкой линии (так называемой бесфонной линии (БФЛ)). В этой модели условие перехода от спектра с тонкой структурой, содержащего БФЛ и колебательные спутники, к спектру в виде широкой полосы характеризуется параметром  $a = (S/2)\text{cth}(\nu/2kT)$ , где  $\nu$  — энергия возбуждаемых центром колебаний, которая определяется положением спутников,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура. При рассматриваемом переходе параметр  $a$  меняется от значений  $a \ll 1$  к значениям  $a \gg 1$ .

В нашем случае фактор Хуана–Риса для  $\nu \sim 337 \text{ cm}^{-1}$  равен  $S = 0.2$  и при комнатной температуре  $a = 0.3$ , что соответствует условию формирования тонкой структуры спектра (отметим, что появлению такой структуры способствует достаточно высокое значение  $\nu$ ). По данным работы [3] для объемных монокристаллов  $\text{Cr}^{4+} : \text{Mg}_2\text{SiO}_4$  при 10 К фактор  $S = 0.7$ . Полагая, что этот параметр слабо зависит от температуры, для комнатной температуры при  $\nu = 153 \text{ cm}^{-1}$  получим  $a = 2.2$ . Для объемных монокристаллов  $\text{Cr}^{4+} : \text{Ca}_2\text{GeO}_4$  оценка  $S$  из СОМ, измеренных при температуре жидкого азота, дает  $S = 0.4$ . Делая аналогичные предположения для  $S$  и  $\nu$  ( $132 \text{ cm}^{-1}$ ) при комнатной температуре получим  $a = 1.4$ . Таким образом, при комнатной температуре фактор  $a$  для монокристаллических пленок существенно меньше приведенных значений  $a$  для объемных монокристаллов  $\text{Cr}^{4+} : \text{Mg}_2\text{SiO}_4$  и  $\text{Cr}^{4+} : \text{Ca}_2\text{GeO}_4$ .

При анализе причин возникновения в пленках колебаний с энергией  $\sim 337 \text{ cm}^{-1}$  следует отметить, что с энергией колебаний кристаллической решетки объемного монокристалла  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  в [4] связывают величину  $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ . В нашем случае формирование пленок  $\text{Cr}^{4+} : \text{Ca}_2\text{GeO}_4$  происходит при температурах 450–500°C, значительно более низких по сравнению с температурой синтеза объемных монокристаллов (например, температура плавления в методе Чохральского для оливинной фазы  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  находится в пределах 1410–1490°C [8]). Поэтому следует ожидать наличия значительного содержания дефектов в кристаллической структуре таких пленок, что в свою очередь может привести к модификации фононного спектра пленок в сторону увеличения частот оптических мод. Решение вопроса о том, может ли эта модификация привести к возникновению в фононном спектре пленок моды с  $\nu \sim 337 \text{ cm}^{-1}$  или экспериментально наблюдаемые нами колебания с этой энергией следует отнести к колебаниям центра  $\text{Cr}^{4+}$ , требует проведения дополнительных исследований.

С наличием дефектов может быть связан и наблюдаемый сдвиг БФЛ в СП относительно БФЛ в СОМ в коротковолновую область. Оптические характеристики иона  $\text{Cr}^{4+}$  определяются тетраэдрической симметрией ближайшего (кислородного) кристаллического окружения, силой тетраэдрического кристаллического поля, а также искажением тетраэдрической симметрии. Наличие дефектов в пленках может проявить себя в отмеченном выше увеличении параметра кристаллической решетки пленки и привести к увеличению силы кристаллического поля, соответствующего тетраэдрическому окружению и уменьшению искажения тетраэдра. Оба последних обстоятельства могут привести к наблюдаемому увеличению энергии рассматриваемого электронного перехода.

По-видимому, приведенная выше интерпретация особенностей спектров люминесценции монокристаллических пленок  $\text{Cr}^{4+} : \text{Ca}_2\text{GeO}_4$  не является единственно возможной. Альтернативное объяснение этих особенностей могло бы быть основано на представлении о наличии в пленках других кристаллических фаз [8], которые и обеспечивают возникновение отмеченных особенностей спектра пленок. Вместе с тем следует отметить, что рентгенодифракционный анализ полученных в настоящей работе монокристаллических пленок зафиксировал содержание только оливинной фазы.

Таким образом, впервые экспериментально показано, что в монокристаллических пленках  $\text{Cr}^{4+} : \text{Ca}_2\text{GeO}_4$  возникает ситуация слабого обмена энергией электронов центра  $\text{Cr}^{4+}$  с возбуждаемыми в пленке колебаниями при температурах порядка комнатной, что в свою очередь приводит к возникновению тонкой структуры оптического спектра.

Авторы выражают благодарность Т.Т. Басиеву за обсуждение результатов работы, В. Петрисевичу, который также указал на возможность альтернативного объяснения особенностей СП на основе представления о наличии в пленках некоторых новых фаз, В.Н. Трушину за проведение рентгенодифракционных измерений и В.В. Дозмарову за предоставление пластин объемных монокристаллов  $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  и  $\text{Cr}^{4+} : \text{Ca}_2\text{GeO}_4$ .

## Список литературы

- [1] Горшков О.Н., Дианов Е.М., Звонков Н.Б. и др. // Квант. электроника. 2000. Т. 30. № 3. С. 261–262.
- [2] Petricevic V., Vukov A.B., Evans J.M. et al. // Optics Letters. 1996. V. 21. N 1. P. 1750–1752.
- [3] Jia W., Liu H., Jaffe S. et al. // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. N 7. P. 5234–5242.
- [4] Hazenkamp M.F., Gudel H.U., Atanasov M. et al. / Phys. Rev. B. 1996. V. 53. N 5. P. 2367–2377.
- [5] Пекар С.И. // ЖЭТФ. 1950. Т. 20. № 6. С. 510–522.
- [6] Huang K., Phys. A. // Proc. Roy. Soc. A. 1950. V. 204. N 1076. P. 406–423.
- [7] Перлин Ю.Е., Цукерблат Б.С. Эффекты электронно-колебательного взаимодействия в оптических спектрах примесных парамагнитных ионов. Кишинев: Штиинца, 1974. 368 с.
- [8] Ширвинская А.К., Гребеничиков Р.Г., Торопов Н.А. // Неорг. материалы. 1966. Т. 2. № 2. С. 332–335.