

## Люминесценция пленок $\text{Cr}^{4+} : \text{Ca}_2\text{GeO}_4$ в ближней ИК области спектра

О.Н.Горшков\*, Е.М.Дианов\*\*, Н.Б.Звонков\*, Г.А.Максимов\*,  
В.Н. Протопопов\*\*, Ю.И.Чигиринский\*

*Методом магнетронного ВЧ распыления получены пленки  $\text{Cr}^{4+} : \text{Ca}_2\text{GeO}_4$  на подложках из плавленого кварца. Как исходные, так и отожженные на воздухе при температуре не более  $700^\circ\text{C}$  пленки были аморфными. При лазерном возбуждении на длине волны 980 нм в пленках, отожженных в интервале температур  $500-700^\circ\text{C}$ , обнаружена фотолюминесценция в диапазоне длин волн 1200–1400 нм, что свидетельствует о наличии в них ионов хрома в четырехвалентном состоянии.*

**Ключевые слова:** тонкие пленки, магнетронное распыление, ионы хрома, люминесценция.

Оптические материалы, легированные  $\text{Cr}^{4+}$ , представляют большой интерес, связанный, прежде всего, с возможностью генерации лазерного излучения на длинах волн 1.2–1.5 мкм. Данный диапазон перспективен для волоконно-оптических систем связи. Практическое применение находят также лазерные кристаллы  $\text{Cr}^{4+} : \text{YAG}$  и форстерита  $\text{Cr}^{4+} : \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , в частности лазер на основе последнего перспективен для накачки волоконных ВКР-усилителей, работающих на длине волны 1.31 мкм. [1]. Другой особенностью лазерных кристаллов, легированных  $\text{Cr}^{4+}$ , является широкая спектральная полоса люминесценции, позволяющая создавать фемтосекундные лазеры (см., напр., [2]).

Несомненный интерес представляет поиск других соединений, содержащих хром в четырехвалентном состоянии, в частности кристаллов со структурой оливина (см., напр., [3]), в которых ожидается сильная люминесценция ионов  $\text{Cr}^{4+}$ . В работе [4] была показана перспективность кристаллов  $\text{Cr}^{4+} : \text{Ca}_2\text{GeO}_4$ . Это связано с тем, что в них можно ожидать более высокую по сравнению с форстеритом концентрацию ионов  $\text{Cr}^{4+}$  в тетраэдрических координатных состояниях и, как следствие, более высокую эмиссионную интенсивность. Данное обстоятельство обусловлено близостью ионных радиусов четырехвалентных ионов  $\text{Cr}^{4+}$  и  $\text{Ge}^{4+}$ . В [4] сообщалось о получении объемных кристаллов  $\text{Cr}^{4+} : \text{Ca}_2\text{GeO}_4$  с общей весовой концентрацией  $\text{Cr}^{4+}$  около 0.5 % процентов и о наблюдении полосы фотолюминесценции при комнатной температуре с максимумом интенсивности излучения при  $\lambda = 1290$  нм, которую авторы связывают с  $\text{Cr}^{4+}$ .

Получение  $\text{Cr}^{4+} : \text{Ca}_2\text{GeO}_4$  в виде пленок на различных подложках является важным для развития технологии элементов интегральной и волоконной оптики. Особый интерес представляет формирование данного соединения в виде аморфных пленок. Учитывая, что в оливи-

новой элементарной ячейке тетраэдры и октаэдры максимально разупорядочены и четырехвалентное состояние ионов хрома в тетраэдрическом замещающем положении  $\text{Cr}^{4+} : \text{Ca}_2\text{GeO}_4$  определяется, по существу, ближайшим атомным окружением, можно ожидать, что аналогичными люминесцентными свойствами ионы  $\text{Cr}^{4+}$  будут обладать и в аморфных пленках.

В настоящей работе впервые представлены экспериментальные данные по формированию пленок  $\text{Cr}^{4+} : \text{Ca}_2\text{GeO}_4$  и исследованию их оптических характеристик.

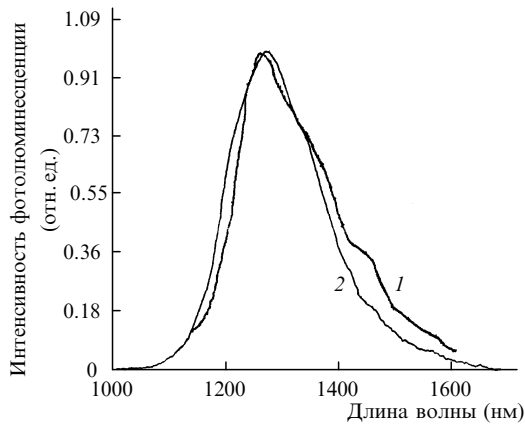
Пленки  $\text{Cr}^{4+} : \text{Ca}_2\text{GeO}_4$  осаждались магнетронным реактивным ВЧ распылением холоднопрессованной мишени состава  $2\text{CaO} + \text{GeO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$  (при весовой концентрации  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0.1–1.5 %) на подложку из плавленого кварца в атмосфере газовой смеси аргон–кислород (весовая концентрация  $\text{O}_2$  20 %) при давлении  $2 \cdot 10^{-1}$  Па, мощности ВЧ разряда  $\sim 6$  Вт/см<sup>2</sup> и частоте 13.6 МГц. Скорость осаждения составляла 0.1 мкм/ч. После осаждения пленки толщиной  $\sim 3$  мкм отжигались на воздухе в интервале температур  $500-900^\circ\text{C}$ . Условия массопереноса вещества в пленку из мишени контролировались с помощью электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа на установке SEM-515 (Philips), оснащенной энергодисперсионным анализатором EDAX-9900 (EDAX).

Была выявлена идентичность состава пленок составу распыляемой мишени. Структура полученных пленок определялась рентгенодифракционными методами на установке «Дрон-3» в геометрии «скользящего пучка». Рентгеноструктурный анализ показал, что исходные и отожженные вплоть до температур  $700^\circ\text{C}$  пленки были рентгеноаморфными. Эллипсометрические измерения показателя преломления  $n$  при  $\lambda = 650$  нм для исходных пленок дали  $n = 1.9 - 2.3$ . Отжиг пленок при температуре  $\sim 700^\circ\text{C}$  дал  $n = 1.69 - 1.7$ , что примерно совпадает с показателем преломления, измеренным на монокристаллическом  $\text{Cr}^{4+} : \text{Ca}_2\text{GeO}_4$ .

Следует также отметить, что формирование оптически-активного пленочного материала  $\text{Cr}^{4+} : \text{Ca}_2\text{GeO}_4$  по методике, использованной в настоящей работе, происходит при температурах, значительно более низких по сравнению с температурой синтеза кристаллов.

\*Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета, Россия, 603600 Н.-Новгород, просп. Гагарина, 23, к. 3

\*\*Научный центр волоконной оптики при ИОФ РАН, Россия, 117942 Москва, ул. Вавилова, 38



Спектр фотолюминесценции пленок  $\text{Cr}^{4+}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  (1) и объемного монокристалла  $\text{CaGeO}_4$  [4] (2).

Спектры поглощения, измеренные для специально приготовленных пленок толщиной 30 мкм, отожженных при температурах 500–900°C, показали наличие полос поглощения ( $\lambda = 600 - 800$  и 1000–1100 нм), характерных как для форстерита, легированного четырехвалентным хромом [5], так и для монокристаллического  $\text{Cr}^{4+}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  [4].

Анализ спектров фотолюминесценции, измеренных при комнатной температуре для пленок с разным весовым содержанием хрома (0.1–1.5%), показал, что полоса фотолюминесценции лежит в пределах 1150–1500 нм, имеет максимум в области длин волн 1250–1410 нм и практически совпадает с соответствующим спектром для монокристаллического образца  $\text{Cr}^{4+}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ . Для примера на рисунке представлен спектр фотолюминесценции отожженной при  $T = 700^\circ\text{C}$  пленки с весовым содержанием хрома 0.5% (кривая 1). Возбуждение осуществ-

лялось с помощью диодного лазера мощностью 1 Вт с  $\lambda = 980$  нм. Сфокусированный лазерный пучок вводился в пленку через торец кварцевой подложки, сошлифованной под углом  $60^\circ$ . На этом же рисунке приведен спектр фотолюминесценции, полученный при комнатной температуре в работе [4] для объемного монокристаллического образца при аналогичных режимах накачки (кривая 2).

Таким образом, люминесценция в аморфных пленках с максимумом интенсивности при тех же длинах волн, что и для монокристаллов, свидетельствует о наличии ионов  $\text{Cr}^{4+}$  в тетраэдрических позициях [5]. Это подтверждает сделанное предположение о возможности реализации четырехвалентного состояния ионов хрома в аморфной матрице  $\text{Cr}^{4+}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  и показывает перспективность использования данного материала для создания на его основе волноводного лазера с излучением в области  $\lambda \sim 1.3$  мкм.

1. Dianov E.M. et al. *Electron.Letts*, **32**, 1481 (1996).
2. Liu X. et al. *Optics Letts*, **23**, 129 (1998).
3. Li Y., Petricevic V., Alfano R.R. *Novel laser sources and applications* (San Jose, California, SPIE Opt.Engng Press, 1994, p.103).
4. Petricevic V., Bykov A.B., Evans J.M., Alfano R.R. *Optics Letts*, **21**, 1750 (1996).
5. Yamaguchi Y., Yamagishi K., Nobe Y. *J.Crystal Growth*, **128**, 996 (1993).

**O.N.Gorshkov, E.M.Dianov, N.B.Zvonkov, G.A.Maksimov, V.N.Protopopov, Y.I.Chigirinskii. Luminescence of  $\text{Cr}^{4+}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  films in the near infrared region.**

The  $\text{Cr}^{4+}:\text{Ca}_2\text{GeO}_4$  films are produced on fused silica substrates by the method of RF magnetron sputtering. Both initial films and those annealed in air at temperature below  $700^\circ\text{C}$ , are amorphous. The films annealed at temperatures from 500 to  $700^\circ\text{C}$  exhibit photoluminescence in the wavelength range from 1200 to 1400 nm upon laser excitation at 980 nm, which suggests that they contain tetravalent chromium ions.