

EPITAKSJA WARSTW Er:YAG Z FAZY CIEKŁEJ

Jerzy Sarnecki, Jerzy Skwarcz

Określono skład wyjściowy do epitaksji warstw YAG i Er:YAG z fazy ciekłej. Wyznaczono temperatury nasycenia wysokotemperaturowego roztworu w zależności od składu dla różnych współczynników molowych R_1 . Otrzymano warstwy granatu Er:YAG o grubościach 2 - 18 μm na podłożu YAG. Przedstawiono widma emisji w temperaturze pokojowej warstw Er:YAG porównując je z widmem emisji objętościowego kryształu Er:YAG

1.WPROWADZENIE

Badania dielektrycznych laserów cienkowarstwowych zapoczątkowało otrzymanie przez Van der Ziela w roku 1972 struktury epitaksjalnej YAG/YAG [1].

W kolejnych latach ukazało się kilka prac poświęconych technologii i własnościom generacyjnym warstw epitaksjalnych granatu $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) domieszkowanych aktywnymi jonami ziem rzadkich [2,3,4]. Brak w tym czasie źródeł światła o niewielkich rozmiarach, wykorzystywanych do wzbudzania cienkowarstwowych laserów dielektrycznych, wstrzymał na kilkanaście lat badania tego typu laserów.

Zainteresowanie się w chwili obecnej źródłami promieniowania laserowego pobudzanych diodami półprzewodnikowymi w szerokim zakresie spektralnym od bliskiego ultrafioletu do bliskiej podczerwieni, związane jest z możliwością wytwarzania wydajnych diod laserowych, służących do pompowania optycznego. Zastosowanie cienkich warstw dielektrycznych jako warstw aktywnych laserów pobudzanych diodami półprzewodnikowymi stało się w ostatnich latach możliwe wskutek postępu w technologii wytwarzania tych diod.

Ośrodek czynny optycznie w postaci warstwy cienkiej granatu ma szereg zalet w porównaniu z laserami objętościowymi. Przewaga ta wynika z możliwości uzyskania większego wzmocnienia dzięki efektowi falowodowemu i otrzymania bardzo wysokich gęstości promieniowania mogących wywołać efekty nieliniowe, niskich progów wzbudzenia, wąskich widm generacji oraz stabilnej pracy w modzie podstawowym.

Kryształy granatu itrowo-glinowego YAG domieszkowane aktywnymi jonami z

grupy lantanowców (RE) są wydajnymi i szeroko stosowanymi ośrodkami laserowymi. Emitowane długości fal przez YAG zależą od jonu domieszkowego i mieszczą się w szerokim zakresie od niebieskiego do bliskiej podczerwieni.

Połączenie zalet falowodów planarnych z generacyjnymi możliwościami kryształów RE:YAG daje w efekcie atrakcyjną strukturę planarną do konstrukcji laserów światłowodowych, wzmacniaczy i modulatorów na ciele stałym. Obecnie najczęściej stosowaną metodą wytwarzania falowodów w kryształach RE:YAG (gdzie RE = Nd, Yb, Er) jest proces implantacji jonów. Falowody te cechuje jednak: poszerzenie linii emisyjnych i wyraźne zwiększenie absorpcji w warstwie implantowanej w stosunku do kryształu objętościowego [5,6].

Nanosząc na powierzchnię kryształu granatu epitaksjalną warstwę monokrystaliczną RE:YAG o jakości odpowiadającej jakości podłoża można wyeliminować wady, jakie wprowadza proces implantacji.

Zainteresowanie tematyką epitaksji warstw RE:YAG jest uzasadnione możliwością praktycznego zastosowania ich w postaci miniaturowych laserów planarnych w układach telekomunikacji optycznej, optyce zintegrowanej czy medycynie. Prace związane z epitaksją warstw YAG nawiązują częściowo do badań prowadzonych przed kilkunastu laty w ITME dotyczących procesów epitaksji z fazy ciekłej granatów magnetycznych [7].

Zdobyte w trakcie tamtych badań doświadczenia stanowiły wydatną pomoc przy opracowaniu założeń stanowiska do epitaksji warstw kryształów tlenkowych z fazy ciekłej.

Granat itrowo-glinowy domieszkowany jonami Er^{3+} jest kryształem zasługującym na uwagę ze względu na kilka przejść laserowych w użytecznym zakresie długości fal: w widzialnym - 550 nm oraz w podczerwieni - 1.55 μm i 2.94 μm . Te cechy potwierdzone, w jednej tylko publikacji o wzroście i badaniu własności laserowych warstw epitaksjalnych Er:YAG skłoniły nas do zainteresowania się tymi warstwami [8].

2. STRUKTURY FALOWODOWE YAG

Monokryształy tlenkowe o strukturze granatu wykorzystywane są obecnie głównie w postaci materiału objętościowego, podczas gdy dla optoelektroniki materiały te są bardziej interesujące w postaci warstwy cienkiej.

Otrzymanie aktywnej struktury cienkowarstwowej o własnościach falowodu optycznego odbywa się przeważnie przez lokalną zmianę warstwy przypowierzchniowej w objętościowym materiale z zastosowaniem implantacji jonów. Tylko z pozoru jest to prosta i skuteczna technika wytwarzania struktur falowodowych.

Przy implantacji np. Yb:YAG stosowane są wiązki jonów He^+ o 2 zmiennych natężeniach i 5 różnych energiach [9]. Podobnie złożony jest proces implantacji dla Nd:YAG i Er:YAG[5,6].

Tak skomplikowana procedura zakończona niskotemperaturowym wygrzewaniem służy do wytworzenia obszaru przypowierzchniowego o obniżonym, następnie zwiększonym i ponownie obniżonym współczynniku załamania. Efektem ostatecznym jest symetryczny falowód *zagrzebany*. W uzyskanych w procesie implantacji falowodach w RE:YAG (RE = Nd, Er) obserwowane jest poszerzenie linii emisji i wzrost absorpcji w warstwie wytworzonej przez implantację He⁺ w porównaniu z kryształem objętościowym. Powodem jest usytuowanie aktywnego jonu RE w uszkodzonej przez implantację sieci oraz dodatkowa absorpcja spowodowana uszkodzeniami radiacyjnymi [5,6].

Porównanie tłumienia progów wzbudzenia oraz wzmocnienia promieniowania, dostarcza argumentów na korzyść warstw epitaksjalnych. Tłumienie falowodów implantowanych wytworzonych w kryształach Nd:YAG [5] i Yb:YAG [9] wynosi odpowiednio 1,5 dB/cm ($\lambda=1,064 \mu\text{m}$) i 2,0 dB/cm ($\lambda=1,03 \mu\text{m}$) i 1,0 dB/cm ($\lambda=1,064 \mu\text{m}$). Dla falowodów epitaksjalnych tłumienie ($\lambda=1,064 \mu\text{m}$) maleje o rząd osiągając wartości: Nd:(YLu)₃(AlGa)₅O₁₂ - 0,15 dB/cm [10], Nd:YAG - 0,1 dB/cm [12] i dla falowodu symetrycznego YAG/Nd:YAG/YAG $\leq 0,05$ dB/cm [11].

W warstwach epitaksjalnych RE:YAG otrzymanych metodą epitaksji z fazy ciekłej (LPE) czasy życia luminescencji, przekroje czynne emisji i inne parametry spektroskopowe zbliżone są do mierzonych w objętościowych kryształach granatów o tym samym składzie.

Można oczekiwać, że epitaksja z fazy ciekłej wyeliminuje z czasem implantację jonów jako metodę wytwarzania struktur falowodowych w monokryształach granatów.

Aby cienka warstwa granatu na podłożu YAG spełniała rolę falowodu wartość jej współczynnika załamania (n_f) powinna być większa niż współczynnika załamania podłoża (n_s).

W przypadku homoepitaksji, a takim w istocie jest wzrost domieszkowanego jonami RE granatu itrowo - glinowego na podłożu z tegoż granatu, zwiększenie współczynnika załamania może być spowodowane jedynie obecnością jonów ziemi rzadkiej (Nd, Pr, Er, Tm).

Metoda LPE umożliwia wzrost warstw granatu o rząd większą koncentracją jonów domieszkowych Nd³⁺ lub Pr³⁺ o dużych promieniach jonowych, wchodzących w położenia dodekaedryczne w porównaniu z kryształami objętościowymi otrzymanymi metodą Czochralskiego, w których maksymalna koncentracja tych jonów wynosi $\sim 1\%$. Koncentracja jonów RE ma wpływ na absorpcję i współczynnik załamania, ale również i na stałą sieci warstwy, co istotnie ogranicza zakres zmian współczynnika załamania. Wzrost koncentracji Nd w kryształach YAG o 1% powoduje zwiększenie niedopasowania stałych sieci podłoża i warstwy o $\sim 1,7 \times 10^{-3} \text{ \AA}$ i jednoczesny wzrost n_f jedynie o 4×10^{-4} ($\lambda = 633 \text{ nm}$) [11].

Silniejszego wzrostu wartości n_f dla warstw YAG można oczekiwać przez zastąpienie części jonów Al³⁺ jonami Ga³⁺. Wymaga to jednak skompensowania wzrostu stałej sieci (Ga³⁺ jest większym kationem niż Al³⁺) poprzez częściowe

wprowadzenie w miejsce Y^{3+} mniejszego jonu np. Lu^{3+} [13].

Taki schemat postępowania, polegający na domieszkowaniu warstw różnymi jonami z grupy ziem rzadkich w celu uzyskania zmian wartości współczynnika załamania i stałej sieci, daje możliwość otrzymywania warstw o zwiększonym n_f warstwy w stosunku do podłoża.

3. EPITAKSJA WARSTW YAG Z FAZY CIEKŁEJ

Z monokryształów tlenkowych w postaci warstw cienkich jedynie granaty magnetyczne itrowo-żelazowe znalazły dotychczas zastosowanie w seryjnie produkowanych przyrządach, w magnetycznych scalonych układach pamięciowych z domenami cylindrycznymi. Masową produkcję epitaksjalnych struktur granatów magnetycznych umożliwiła LPE, zapewniając doskonałą perfekcję strukturalną. Epitaksja z fazy ciekłej zastosowana została przez Levinsteina w roku 1971 do osadzania na podłożach GGG warstw $(YEu)_3(FeGa)_5O_{12}$.

W procesie LPE wzrost warstw zachodzi z przechłodzonego roztworu wysokotemperaturowego. Fazę granatu np. $Y_3Al_5O_{12}$ domieszkowanego Nd tworzy mieszanina tlenków Y_2O_3 , Al_2O_3 , Nd_2O_3 rozpuszczona w topniku $PbO-B_2O_3$. Najpopularniejszą wersją procesu epitaksji jest metoda zanurzeniowa w warunkach izotermicznych z poziomo mocowanym podłożem obracającym się ruchem rewersyjnym.

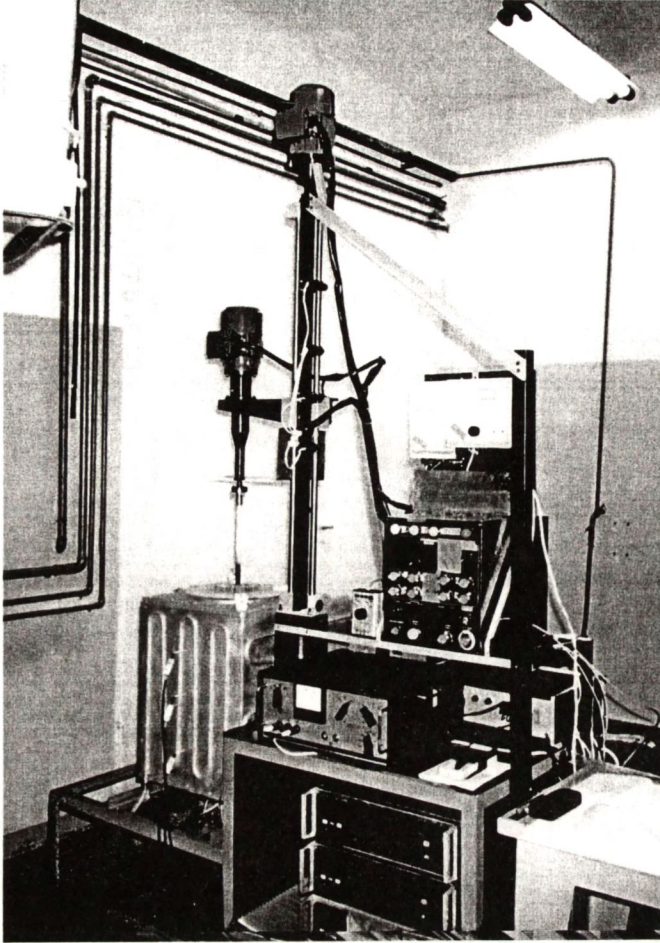
Do zalet metody LPE przy epitaksji warstw granatów zaliczyć można wzrost warstwy w atmosferze powietrza z szybkościami sięgającymi $1 \mu\text{m}/\text{min}$. Materiałem wyjściowym tworzącym fazę granatu są względnie tanie tlenki rozpuszczone w stopionym $PbO-B_2O_3$. Skład rosnącej warstwy jest stechiometryczny, istnieje wspomniana już możliwość domieszkowania YAG jonami Pr^{3+} i Nd^{3+} i uzyskanie większych koncentracji domieszki niż w metodzie Czochralskiego.

Mankamentem epitaksjalnego wzrostu warstw granatów dielektrycznych z fazy ciekłej jest względnie mała rozpuszczalność YAG w stopionym $PbO-B_2O_3$ wynosząca $\sim 3\%$ wagowych składu wyjściowego, podczas gdy rozpuszczalność granatów magnetycznych wynosi $\sim 11\%$. Konieczne jest ograniczenie wbudowywania w wakansy rosnącej warstwy jonów Pb^{2+} powodujących silną absorpcję w bliskiej podczerwieni [13]. Pomocne okazuje się podniesienie temperatury epitaksji powyżej 1000°C , co z kolei zwiększa intensywność parowania tlenków rozpuszczalnika PbO i B_2O_3 .

3.1. URZĄDZENIE DO EPITAKSJI Z FAZY CIEKŁEJ

Proces epitaksji przeprowadzany jest w atmosferze powietrza z użyciem wykonanego z Pt oprzyrządowania, w skład którego wchodzi uchwyt do mocowania płytki podłożowej, tygiel, mieszadło.

Obracający się uchwyt z podłożem wprowadzany jest do roztworu w tempera-



Rys.1. Stanowisko do epitaksji.

Fig.1. Epitaxy growth equipment.

turze wzrostu T_G niższej od temperatury nasycenia T_S na czas potrzebny do wzrostu warstwy o założonej grubości.

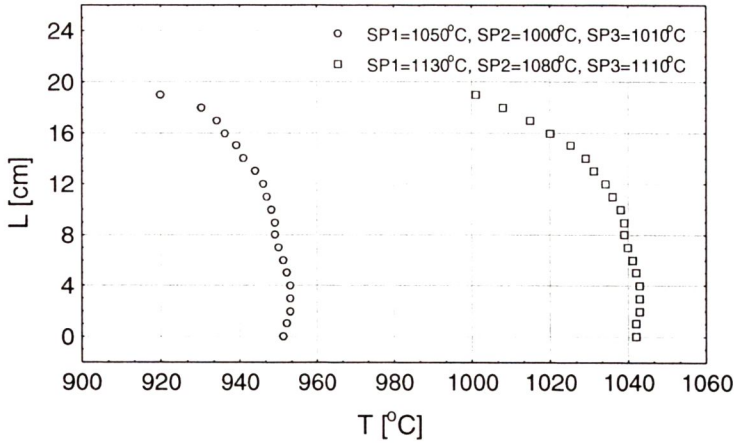
Do prawidłowego przebiegu procesu epitaksji konieczne jest zachowanie jednakowych temperatur podłoża i roztworu w chwili rozpoczynania wzrostu, utrzymanie stałej temperatury w strefie wzrostu z dokładnością $\pm 0,5^\circ\text{C}$ i gradientu na długości tygla $\sim 1^\circ\text{C}/\text{cm}$.

Uwzględniając te wymagania zbudowano w ITME laboratoryjny układ do epitaksji warstw granatów z fazy ciekłej, składający się z trzystrefowego pieca z grzaniem oporowym i mechanizmu ręcznego otwierania i zamykania przestony wylotu pieca, mechanizmu podnoszenia i opuszczania ceramicznej podstawy tygla, zespołu przesuwu i obrotów uchwytu z płytką podłożową i układu regulacji tempe-

peratury. Obudowa pieca chłodzona jest płaszczem wodnym. Zbudowany układ ilustruje Rys.1.

Rozkłady temperatury w strefie epitaksji przedstawiono na Rys.2. Pomiary rozkładu temperatury wykonano z włączonym zewnętrznym chłodzeniem obudowy pieca, z podstawą ceramiczną tygla umieszczoną w położeniu, dla którego tygiel znajduje się w obszarze o najmniejszym gradiencie temperatury.

Do regulacji temperatury w poszczególnych strefach pieca zastosowano mikroprocesorowe, programowane regulatory Eurotherm z końcówkami tyrystorowymi o mocy 25 kW odpowiednio dla strefy górnej i dolnej - Typ 815P i środkowej Typ 818P. Regulatory te zapewniają wymaganą dokładność regulacji temperatury, stabilność w czasie i właściwą wielkość gradientu temperatury w strefie epitaksji.



Rys. 2. Rozkład temperatury w strefie epitaksji. L = 1 cm odpowiada pozycji dna tygla.

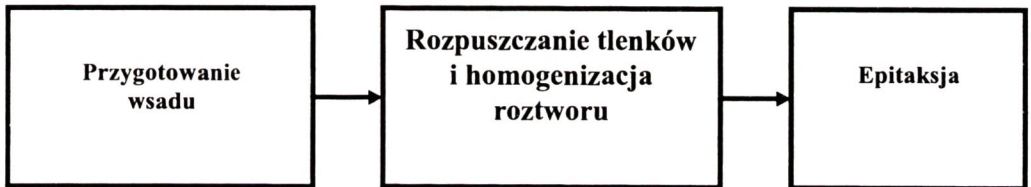
L - długość strefy epitaksji.

Fig. 2. The temperature profile in epitaxy zone. L=1 cm corresponds to the bottom of crucible.

L - the length of epitaxy zone.

3.2. CYKL PROCESU EPITAKSJI

Schemat cyklu przygotowywania procesu epitaksji przedstawia Rys. 3.

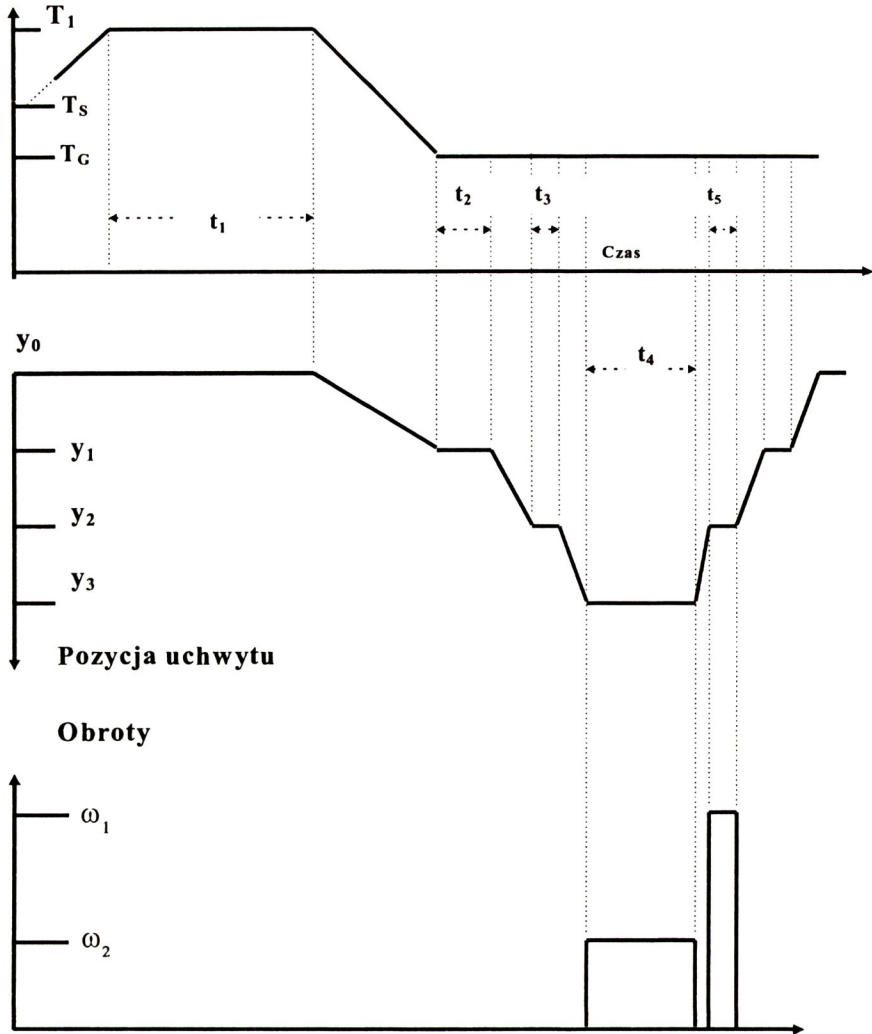


Rys. 3. Cykl przygotowania procesu epitaksji.

Fig. 3. The cycle of epitaxy process preparation.

Po podgrzaniu tygla ze wsadem do temperatury $T_1 > T_s$ roztwór utrzymywany jest w tej temperaturze w ciągu minimum 10 godzin. Wartość T_1 nie przekraczała $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Wyższa temperatura jest niewskazana ze względu na zbyt intensywne parowanie PbO.

Poszczególne fazy wzrostu epitaksjalnego warstw granatów (Rys. 3) pokazano na Rys. 4. Po ustabilizowaniu się warunków i ujednorodnieniu się składu roztworu w czasie t_1 temperatura tygla z wsadem obniżana jest od T_1 do $T_G < T_s$. W kolejnych fazach procesu epitaksji uchwyt z podłożem z położenia górnego y_0 wprowadzany jest do strefy górnej pieca z prędkością 5 mm/min , aż do osiągnięcia położenia y_1 . Równocześnie obniżana jest do wartości T_G temperatura tygla. Po ustaleniu się temperatury uchwyt jest przemieszczany z y_1 z prędkością 1 cm/min do położenia y_2 w tygla $\sim 3\text{ cm}$ nad powierzchnią cieczy. Uchwyt przetrzymywany jest w tym



Rys. 4. Schemat procesu epitaksji warstw granatów z fazy ciekłej.

Fig. 4. Schematic representation of liquid phase epitaxy of garnet layers.

położeniu w czasie $t_3 = 60$ s celem wyrównania temperatur podłoża i roztworu. Następnym krokiem jest wprowadzenie uchwytu z podłożem do roztworu wysokotemperaturowego (położenie y_3) i wzrost warstwy w czasie t_4 przy jednoczesnym ruchu rewersyjnym uchwytu z podłożem z prędkością obrotową ω_1 . Po upływie czasu t_4 uchwyt wyprowadzany jest z roztworu do położenia y_2 i wprawiany w szybkie obroty ω_2 w celu odwirowania z powierzchni płytki i prętów uchwytu pozostałości roztworu. Po obniżeniu obrotów uchwyt z podłożem przemieszczany jest do pozycji

y_1 i następnie z prędkością 5 mm/min osiąga pozycję y_0 na zewnątrz pieca.

Czas i parametry poszczególnych faz procesu epitaksji z wyjątkiem czasu wzrostu warstw były jednakowe dla wszystkich przeprowadzonych procesów i wynosiły odpowiednio: $t_2=120$ s, $t_3 = 60$ s, czas odwirowania $t_5 = 30$ s, prędkość wprowadzania i wyprowadzania uchwyty do i z roztworu wysokotemperaturowego - 15 cm/min, $\omega_1 = 50$ obr/min, $\omega_2 = 650$ obr/min oraz okres zmiany kierunku obrotów - 10 s.

Procesy epitaksji przeprowadzano w tyglu Pt o pojemności ~150 ml. Masa typowego wsadu zajmującego po przetopieniu ~ 50% objętości tygla wynosiła ~ 580 g.

Podkładki były umieszczane w uchwycie z 3 drutów PtIr20% i $\varnothing = 2$ mm, przymocowanym do alundowej rurki o $\varnothing = 16$ mm. Rurka ta poprzez uchwyt umożliwiający jej centrowanie związana jest z wrzecionem mechanizmu obrotowego.

Jako podłoże stosowano płytki o średnicy 20 mm i grubości 0,4 mm polerowane dwustronnie, wycięte z niedomieszkowanego monokryształu $Y_3Al_5O_{12}$ o orientacji $\langle 111 \rangle$.

3.3. TEMPERATURA NASYCENIA

Warunkiem wzrostu epitaksjalnej warstwy jest przechłodzenie (przesycenie) roztworu poniżej temperatury T_s , dla której przy danej koncentracji ΣRE_2O_3 , Al_2O_3 w stosunku do topnika $PbO-B_2O_3$, roztwór jest nasycony względem fazy granatu.

T_s jest najwyższą temperaturą, w której nie obserwuje się jeszcze rozpuszczania zanurzonego w roztworze kryształu granatu YAG.

Przy epitaksji magnetycznych granatów, dla określenia dominującej fazy krystalizującej z roztworu, zaproponowana została przez Blanka i Nielsena metoda współczynników molowych R_i [14]. Współczynniki R_i określają stosunki koncentracji (w molach) poszczególnych tlenków w wyjściowym składzie. Faza granatu, ortoferrytu czy magnetoplumbitu występuje w zależności od wartości R_1 .

Współczynniki te w przypadku epitaksji warstwy niedomieszkowanego YAG wyrażamy jako:

$$R_1 = \frac{[Al_2O_3]}{[Y_2O_3]}, R_3 = \frac{[PbO]}{[B_2O_3]}, R_4 = \frac{[Y_2O_3 + Al_2O_3]}{[PbO + B_2O_3 + Y_2O_3 + Al_2O_3]}$$

R_4 określa rozpuszczalność granatu w topniku $PbO + B_2O_3$.

Przy domieszkowaniu warstw jonami Nd^{+3} R_1 przybiera postać:

$$R_1 = \frac{[Al_2O_3]}{[Y_2O_3 + Nd_2O_3]} \text{ i } R_5 = \frac{[Y_2O_3]}{[Nd_2O_3]}$$

Warunkiem tworzenia się fazy granatu (YIG) $Y_3Fe_5O_{12}$ w układzie YIG - $PbO - B_2O_3$ jest spełnienie zależności $12 < R_1 < 66$ [14,15]. Dla granatów dielektrycznych YAG i GGG obszar istnienia fazy granatu w układzie granat - $PbO - B_2O_3$ znacznie się rozszerza. Krystalizacja granatów dielektrycznych obserwowana była, poczynając

już od $R_1 = 1,66$ [16,17]. Wartość ta odpowiada stechiometrycznemu stosunkowi jonów Al^{3+}/Y^{3+} w granacie $Y_3Al_5O_{12}$.

W Tabeli 1. zestawiono współczynniki R_i . Proporcje tlenków zostały tak dobrane,

Tabela 1. Zestawienie współczynników R_i .

Table 1. Set's of molar ratios R_i .

Lp.	Warstwa	R_1	R_3	R_4	R_5	T_s [°C]
1	$Y_3Al_5O_{12}$	5,75	12,1	0,025	-	1005
2	$Y_3Al_5O_{12}$ *	5,75	12,14	0,027	-	1020
3	Er: $Y_3Al_5O_{12}$	5,0	12,0	0,0255	7,69	975
4	Er: $Y_3Al_5O_{12}$	5,10	12,47	0,0277	3,84	992
5	Er: $Y_3Al_5O_{12}$	5,0	12,0	0,0275	7,70	1023

* [13]

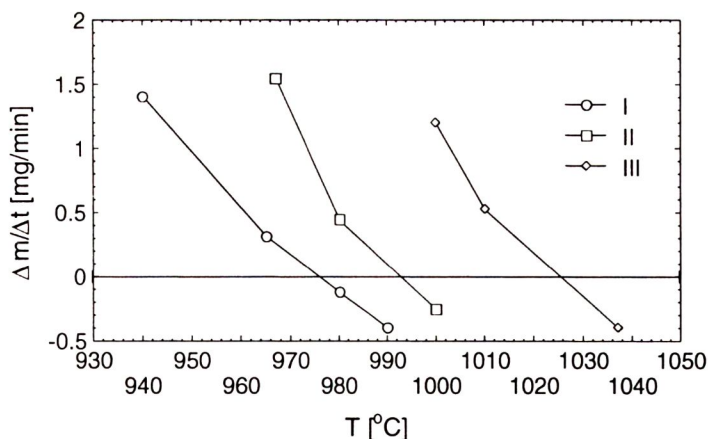
aby odpowiadały wartościom R_1 i R_3 dla składu przeznaczonego do epitaksji warstw granatu Nd:YAG [13]. Umożliwiło to porównanie wpływu na temperaturę T_s zmian proporcji tlenków Er_2O_3 i Nd_2O_3 w stosunku do Y_2O_3 przy zachowaniu stałych wartości $R_1 \approx 5$ i $R_3 \approx 12$. Wsad tygla np. dla roztworu nr 5 stanowiły tlenki w ilości: PbO - 558 g, B_2O_3 - 14,5 g, Al_2O_3 - 6,51 g, Y_2O_3 - 2,55 g i Er_2O_3 - 0,56 g.

Wyznaczenie temperatury nasycenia T_s możliwe jest przez ekstrapolację przebiegu zmian szybkości wzrostu warstw w funkcji temperatury wzrostu do punktu, w którym szybkość wzrostu warstwy $f = 0$.

Dla warstwy Er:YAG na podłożu YAG zbyt mała różnica współczynników załamania uniemożliwia pomiary grubości metodą interferencji. Zmiana masy płytki podłożowej po procesie epitaksji informuje o wzroście warstwy lub rozpuszczaniu się podłoża. Szybkość zmian masy $\Delta m/t$ wyrażoną w mg/min przyjęto jako miarę szybkości wzrostu warstw lub szybkości rozpuszczania się podłoża. Szybkość zmian masy płytki zanurzonej w roztworze zależy od temperatury. Temperatura, dla której masa płytki nie zmieniała się, jest temperatura nasycenia dla danego składu.

Rys. 5 przedstawia zależność $\Delta m/t$ od temperatury wzrostu T_G dla roztworów nr 3, 4 i 5 w Tabeli 1. Punkt na osi temperatury, dla którego $\Delta m/\Delta t = 0$ przyjęto za T_s . Wykres trzypunktowy jest mało dokładny i wyznaczone wartości T_s dla roztworów nr 4 i 5 obarczone są pewnym błędem. Kierunek zmian temperatur nasycenia wynikający z różnych wartości R_4 i R_5 jest jednak jednoznaczny.

Temperatury nasycenia przedstawione są w Tabeli 1. Wyniki pomiarów T_s wskazują na wpływ na wartość T_s zmian koncentracji tlenków rozpuszczalnika oraz Er_2O_3 w stosunku do pozostałych tlenków. Wzrost wartości R_4 z 0,025 do 0,0275 spowodował wzrost temperatury nasycenia ≈ 45 °C. Zwiększenie temperatury nasycenia jest oczywiste, ponieważ ze wzrostem koncentracji tlenków tworzących fazę granatu w stosunku do rozpuszczalnika temperatura T_s powinna rosnąć.



I - $R_1 = 5,0$; $R_3 = 12,0$;
 $R_4 = 0,0255$; $R_5 = 7,69$

II - $R_1 = 5,1$; $R_3 = 12,47$;
 $R_4 = 0,0277$; $R_5 = 3,84$

III - $R_1 = 5,0$; $R_3 = 12,0$;
 $R_4 = 0,0275$; $R_5 = 7,70$

$R_1 = [Al_2O_3 / (Y_2O_3 + Er_2O_3)]$,
 $R_5 = [Y_2O_3 / Er_2O_3]$ i $R_4 = [(Al_2O_3 + Y_2O_3 + Er_2O_3) / (Al_2O_3 + Y_2O_3 + Er_2O_3 + PbO + B_2O_3)]$

Rys.5. Szybkość zmian masy warstw Er:YAG w funkcji temperatury wzrostu.

Fig. 5. The rate of Er:YAG layers mass change versus growth temperature.

Uzupełnienie składu przeznaczonego do epitaksji warstw niedomieszkowanego granatu $Y_3Al_5O_{12}$ o Er_2O_3 w ilości 0.0013 mola spowodowało obniżenie $T_s \sim 30^\circ C$ (skład nr 1 i 3). Wzrost koncentracji Er_2O_3 w składzie wyjściowym obniża wartość T_s . Przy dwukrotnym wzroście zawartości Er_2O_3 w składzie wyjściowym, czyli zmniejszeniu się R_5 z 7,70 do 3,84 T_s zmniejszyła się $\sim 30^\circ C$ (roztwór nr 4 i 5).

Z obserwacji poczynionych przez autorkę pracy [18] wynika, że zwiększenie koncentracji Nd_2O_3 o 2% w stosunku do koncentracji Y_2O_3 przy epitaksji warstw Nd:YAG nieznacznie obniża $T_s \sim 1^\circ C$. Natomiast zwiększenie w składzie wyjściowym koncentracji Y_2O_3 w stosunku do Al_2O_3 ($R_4 = 4 \rightarrow 3$) prowadzi do obniżenia $T_s \sim 20^\circ C$ [13].

Dla wyjaśnienia różnego wpływu tlenków Er_2O_3 i Nd_2O_3 na zmiany T_s skorzystaliśmy z prostego modelu traktującego układ wieloskładnikowy, jakim jest granat magnetyczny rozpuszczony w stopionej mieszaninie tlenków PbO i B_2O_3 , jako regularny roztwór rozcieńczony [19]. W teorii roztworów regularnych związek między T_s , a ciepłem mieszania i stężeniem granatu w roztworze C_L ma postać:

$$T = (\Delta H_m / R) \ln(C_L / C_0), \quad (1)$$

w której ΔH_m jest ciepłem mieszania, a C_0 stałą. Dla roztworu regularnego rozcieńczonego

$$\Delta H_m = \sum \phi_i (\delta_i - \delta_r)^2 V_f, \quad (2)$$

gdzie jako ϕ_i oznaczono ułamek objętościowy poszczególnych tlenków tworzących fazę granatu, V_f oznacza molową objętość rozpuszczalnika zaś δ_i i δ_r są odpowiednio parametrami rozpuszczalności tlenków rozpuszczanych i rozpuszczalnika. Z zależności (1) i (2) wynika, że zmiana T_s związana ze zmianą stężenia jednego z rozpuszczonych tlenków jest proporcjonalna do różnicy parametrów rozpuszczalności:

$$\partial T / \partial \phi_i \sim (\delta_i - \delta_f)^2. \quad (3)$$

Zmiana koncentracji tlenu ze zbliżoną wartością δ_i do wartości δ_f rozpuszczalnika powoduje nieznaczną zmianę T_s . Wartości parametru rozpuszczalności tlenków Er_2O_3 , Nd_2O_3 , Y_2O_3 oraz rozpuszczalnika $\text{PbO} + \text{B}_2\text{O}_3$ wynoszą odpowiednio: 1,73; 1,65; 1,72 i 1,49. Parametr rozpuszczalności rozpuszczalnika δ_f wyliczony jest z $\delta(\text{PbO}) = 1,48$ i $\delta(\text{B}_2\text{O}_3) = 1,57$ z uwzględnieniem wzajemnej proporcji obu tlenków. Mniejszy wpływ zwiększenia koncentracji Nd_2O_3 na T_s w porównaniu z Er_2O_3 i Y_2O_3 jest uzasadniony zależnością (3).

W porównaniu z epitaksją warstw magnetycznych granatów, warstwy Er:YAG były osadzane w temperaturach wyższych $\sim 100^\circ\text{C}$ sięgających 1025°C . Podniesienie temperatur wzrostu ogranicza domieszkowanie warstw jonami Pb^{2+} , ale jednocześnie zwiększa parowanie.

W ciągu 24 godzin ($T \geq 1000^\circ\text{C}$) z tygla zawierającego wsad, w którym jest 840 g PbO odparowuje ~ 10 g PbO [13]. Sumaryczny jednak efekt odparowania topnika w przeciągu 10 dni oraz tlenków tworzących fazę granatu obniża T_s jedynie o 3°C .

Wzrost natomiast warstw Nd:YAG o łącznej masie 1 g powoduje obniżenie T_s o $\sim 10^\circ\text{C}$ [13]. Warstwa o masie 1 g odpowiada warstwie o grubości $600\ \mu\text{m}$ osadzonej na podłożu o średnicy 20 mm.

Dla roztworu nr 5 o najwyższej wartości T_s ($\sim 1023^\circ\text{C}$) masa tygla z wsadem zmniejszyła się w ciągu 24 godzin o 12 gram. W tym czasie temperatura tygla była zmieniana w zakresie $990 - 1080^\circ\text{C}$.

Nie brano pod uwagę wpływu odparowania, jak i również osadzania warstw (maksymalnie 4 procesy osadzania warstw w czasie jednego cyklu epitaksji) na zmiany T_s .

4. WARSTWY EPITAKSJALNE GRANATU Er:YAG

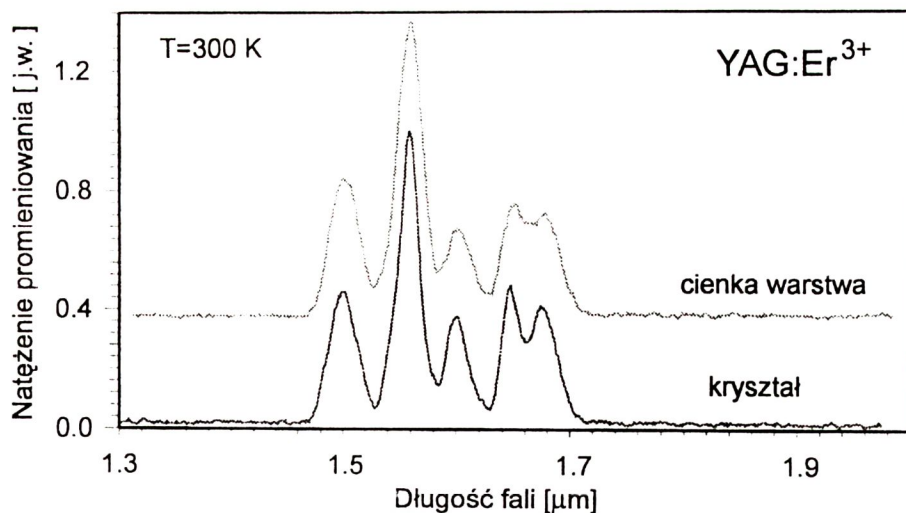
Procesy epitaksjalnego wzrostu warstw Er:YAG zachodziły dla przechłodzenia $\Delta T = T_s - T_G$ nie przekraczającego 30°C . Dla wyższych wartości ΔT obserwowano już spontaniczną krystalizację fazy granatu.

Przyrostowi masy o $\Delta m = 10$ mg odpowiadał dwustronny wzrost warstwy YAG o grubości $\sim 3\ \mu\text{m}$ na podłożu o średnicy 20 mm i grubości 0,5 mm.

Zmierzone przyrosty masy mieściły się w przedziale 4,25 mg - 58,9 mg co w przeliczeniu na grubość warstwy daje zakres grubości od $\sim 1,5$ do $18,0\ \mu\text{m}$. Czas epitaksji warstw zmieniany był od 18 min do 36 min. Szybkości wzrostu warstw mieściły się w zakresie od 0,1 do $0,75\ \mu\text{m}/\text{min}$.

Zmierzone zostały widma emisji warstw Er:YAG w temperaturze pokojowej przy pobudzaniu laserem azotowym. Zaobserwowano charakterystyczną dla jonów Er^{3+} emisję linii o długości fali $1,54\ \mu\text{m}^*$. Otrzymane widma emisji warstw pokrywały się

* Pomiar widm emisji przeprowadzony został w IMiO PW.



Rys. 6. Widmo emisji w temperaturze pokojowej warstwy Er:YAG i kryształu objętościowego Er:YAG.

Fig. 6. The emission spectra of Er:YAG layer and bulk crystal Er:YAG measured in room temperature.

z charakterystykami emisyjnymi litego monokryształu YAG domieszkowanego Er, co dowodzi dobrej jakości struktur epitaksjalnych Er:YAG/YAG.

Porównanie widm emisji materiału cienkowarstwowego i objętościowego przedstawia Rys. 6. Dla czytelności porównania poziom, odpowiadający natężeniu zerowemu został przesunięty dla widma cienkiej warstwy.

5. PODSUMOWANIE

Ustalenie temperatur nasycenia dla kilku różniących się współczynnikami molowymi R_i składów wyjściowych określiło zakres temperatur, w jakich można prowadzić procesy wzrostu epitaksjalnego warstw YAG i Er:YAG.

W procesach epitaksji z fazy ciekłej otrzymano na podłożach o orientacji $\langle 111 \rangle$ z niedomieszkowanego monokryształu YAG warstwy granatu $Y_3Al_5O_{12}$ domieszkowane jonami Er^{3+} .

Widma emisji otrzymanych warstw świadczą, że otrzymany został cienkowarstwowo materiał optycznie czynny o wysokiej jakości, nie ustępujący kryształowi objętościowemu, a tym samym potwierdzają konkurencyjność epitaksji z fazy ciekłej w stosunku do technik implantacyjnych.

Prezentowane wyniki mają charakter wstępny, rozpoznawczy. Nie zostały określone optymalne warunki wzrostu warstw Er:YAG w procesie epitaksji z fazy ciekłej i nie został zbadany wpływ parametrów procesu epitaksji na własności warstw.

Badania dotyczące tych problemów, jak również procesów epitaksji warstw YAG domieszkowanych innymi jonami aktywnymi z grupy lantanowców będą kontynuowane. Celem ich będzie otrzymanie epitaksjalnej struktury falowodowej granatu YAG.

PODZIĘKOWANIE

Autorzy pragną podziękować panom dr inż. R. Stępniewi i inż. W. Sobkowiczowi za udostępnienie regulatorów temperatury Eurotherm. Bez tak życzliwej pomocy praca ta byłaby niemożliwa.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Van der Ziel J.P., Bonner W.A., Kopf L., Van Uitert L.G.: Coherent emission from Ho^{3+} ions in epitaxially grown thin aluminium garnet films. *Physics Letters* 42A, 1972, 1, 105-106
- [2] Van der Ziel J.P., Bonner W.A., Kopf L., Singh S., Van Uitert L.G.: Laser oscillation from Ho^{3+} and Nd^{3+} ions in epitaxially grown thin aluminium garnet films. *Applied Physics Letters* 22, 1973, 12, 656-657
- [3] Bonner W.A.: Epitaxial growth of garnets for thin film lasers. *Journal of Electronic Materials* 3, 1974, 1, 193-208
- [4] Grabmaier J.G., Pättner R.D., Möckel P., Krühler W.W.: Liquid phase epitaxy of Nd^{3+} doped YAG layers by the dipping technique. *Journal of Crystal Growth* 34, 1976, 280-284
- [5] Field S.J., Hanna D.C., Large A.C., Shepherd D.P., Tropper A.C., Chandler P.J., Townsend P.D., Zhang L.: Low threshold ion-implanted Nd:YAG channel laser. *Electronics Letters* 27, 1991, 25, 2375-2376
- [6] Zhang L., Townsend P.D., Chandler P.J., Silversmith A.J.: Upconversion in ion implanted Er:YAG waveguides. *Electronics Letters* 30, 1994, 13, 1063-1064
- [7] Wadas R., Sarnecki J., Borkowski E.: The growth of $(\text{YEu})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ by liquid phase epitaxy. *Electron Technology* 8, 1975, 3/4, 131-137
- [8] Large A.C., Hanna D.C., Shepherd D.P., Tropper A.C., Warburton T.J., Borrel C., Tropper A.C., Rameix A., Thony P., Auzel F., Meichenin D.: Low threshold 1.64 μm operation of a Yb:Er:YAG waveguide laser. 1994 Conference on Lasers and Electro-Optics Europe, Amsterdam, Netherlands, 1994, CMF4, 19
- [9] Hanna D.C., Jones J.K., Large A.C., Shepherd D.P., Tropper A.C., Chandler P.J., Rodman M.J., Townsend P.D., Zhang L.: Quasi-three level 1.0 μm laser operation of planar ion-implanted Yb:YAG waveguide. *Optics Communications* 99, 1993, 2, 211-215

- [10] Tropper A.C.: Crystalline waveguide lasers 1994 Conference on Lasers and Electro-Optics Europe, Amsterdam, Netherlands, 1994, Postdeadline Papers, CMF2,99-101
- [11] Ferrand B., Pelenc D.: Liquid phase epitaxy growth and waveguides properties of rare earth doped lasers. Guides D'ondes Optiques Dopes Terres Rares, Ecole De Physique Des Houches, 1994, 110-113
- [12] Hanna D.C., Large A.C., Shepherd D.P., Tropper A.C.: Low threshold quasi-tree-level 946 nm laser operation of an epitaxially grown Nd:Y₃Al₅O₁₂. Applied Physics Letters 63,1993,1,7-9
- [13] Ferrand B., Pelenc D., Chartier I., Wyon Ch.: Growth by LPE of Nd:YAG single crystal layers for waveguide laser applications. Journal of Crystal Growth 128,1993, 966-969
- [14] Blank S.L., Nielsen J.W.: The growth of magnetic garnets by liquid phase epitaxy. Journal of Crystal Growth, 17,1972,302-311
- [15] Stein B.F.: Growth of garnet films by liquid phase epitaxy. AIP Conference Proceedings, 18,1994,48-62
- [16] Sugimoto N., Ohishi Y., Katoh Y., Tate A., Shimokozono M., Sudo S.: A ytterbium- and neodymium-co-doped yttrium aluminum garnet-buried channel waveguide laser pumped at 0.81 μm. Applied Physics Letters, 67,1995, 5, 582-584
- [17] Giess E.A., Faktor M.M., Ghez R., Guerci C.F.: Gadolinium gallium garnet liquid phase epitaxy and the physical chemistry of garnet molten solutions. Journal of Crystal Growth, 56,1982,3,576-579
- [18] Pelenc D.: Elaboration par epitaxie en phase liquide et caracterisation de couches monocristallines de YAG dope realisation de lasers guides d'onde neodyme et ytterbium a faibles seuils. These de doctorat, Universite de Grenoble,1992
- [19] Gualtieri D.M.: Flux growth of (Ca,Ge)- substituted rare-earth iron garnets in the regular solution approximation. Journal of Applied Physics 50,1979,3,2170-2172

THE LIQUID PHASE EPITAXY OF Er:YAG LAYERS

Summary

The melt composition for liquid phase epitaxy of YAG and Er:YAG layers was estimated.

The saturation temperature for high temperature solution with different molar ratios R_i were measured. The garnet thin films of composition Er:YAG were obtained in thickness range 2 - 18 μm on YAG substrates. The emission spectra of Er:YAG layers measured in room temperature compared with emission spectra of bulk Er:YAG crystal have been presented.