

WPLYW SKŁADU ROZTWORU WYSOKOTEMPERATUROWEGO NA WARTOŚCIOWOŚĆ JONÓW METALI PRZEJŚCIOWYCH W WARSTWACH EPITAKSJALNYCH YAG I GGG

Jerzy Sarnecki¹

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych¹, 01-919 Warszawa, ul. Wólczyńska 133,
e-mail: jerzy.sarnecki@itme.edu.pl

Określono warunki wzrostu epitaksjalnego warstw YAG i GGG zawierających wybrane jony metali przejściowych z grupy żelaza o założonej wartościowości. Warstwy osadzone metodą epitaksji z fazy ciekłej domieszkowano jonami chromu, kobaltu i niklu. Z widm absorpcyjnych warstw wynika, że koncentracja w warstwach centrów Cr^{4+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Co^{2+} oraz Ni^{2+} i zajmowane przez te jony pozycje w sieci zależą od wyjściowego stosunku ułamka molowego w roztworze wysokotemperaturowym tlenku metalu przejściowego i tlenku jonu kompensującego ładunek. Wyznaczono wartość współczynnika absorpcji warstw w zależności od składu roztworu wysokotemperaturowego.

Słowa kluczowe: LPE, YAG, GGG, metal przejściowy, roztwór wysokotemperaturowy, temperatura nasycenia, wartościowość jonu, widmo absorpcji

1. WPROWADZENIE

Obserwowany w ostatnich latach wzrost zainteresowania przestrajalnymi laserami na ciele stałym, związany z możliwościami szerokiego ich zastosowania w różnych dziedzinach nauki i techniki, szczególnie: w laserowych systemach zdalnego monitorowaniu zanieczyszczeń i szkodliwych substancji w atmosferze, analizie pierwiastków śladowych, chirurgii laserowej, emisyjnej spektroskopii laserowej półprzewodników, komunikacji optycznej czy też specyficznych technikach wojskowych, przekłada się na poszukiwanie nowych materiałów laserowych emitujących promieniowanie o zmiennej długości fali.

Możliwość płynnej zmiany długości fali promieniowania laserowego w kryształach z centrami aktywnymi, jakimi są jony metali przejściowych z grupy żelaza (TM - *Transition Metal*), sygnalizowana była w latach sześćdziesiątych a została potwierdzona praktycznie dla kryształu aleksandrytu pod koniec lat siedemdziesiątych ubiegłego wieku. Jony TM posiadają nie ekranowane elektrony 3d na nie

zapełnionych powłokach. Po wbudowaniu w ośrodki krystaliczne jony te podlegają silnemu oddziaływaniu pola krystalicznego, determinującemu właściwości optyczne materiału. Należy podkreślić, że wpływ na pasmo przestrajania ma nie tylko matryca, ale przede wszystkim wartościowość i zajmowana przez dany jon pozycja sieciowa. Problem ten można zilustrować na przykładzie jonów chromu różniących się wartościowością i sytuujących się w różnych węzłach sieci krystalicznej matrycy. Jony Cr^{3+} wchodzą w położenia oktaedryczne, natomiast jony Cr^{4+} zajmują w kryształach tlenkowych i fluorkowych zarówno położenia oktaedryczne jak i tetraedryczne.

W widmach luminescencji kryształów zawierających jony metali przejściowych, oprócz wąskich linii związanych z przejściami elektronowymi, widoczne są szerokie pasma związane z silnym sprzężeniem elektronowo – fononowym. Intensywność i kształt szerokich pasm wynika z cech jonu domieszki, natężenia i symetrii pola krystalicznego oraz widma fononowego matrycy [1 - 2].

Z jonami chromu związany jest drugi istotny obszar zastosowań kryształów tlenkowych. Kryształy zawierające jony Cr^{4+} są stosowane również jako pasywne modulatory dobroci rezonatora laserów na ciele stałym (*passive Q-switching*). Dla kryształu Cr^{4+} :YAG obserwuje się szerokie pasmo absorpcji w zakresie 800 – 1200 nm, w którym zachodzi zjawisko nieliniowej zależności absorpcji od intensywności padającego promieniowania, czyli zjawisko wzrostu transmitancji optycznej ośrodka znane jako prześwieclanie absorbera (*bleaching effect*). Efekt prześwieclania pozwala na zastosowanie kryształu Cr^{4+} :YAG w charakterze pasywnego przełącznika dobroci w układzie lasera z ośrodkami czynnymi zawierającymi jony Nd^{3+} . Również ośrodki domieszkowane jonami innych metali przejściowych przejawiają podobne właściwości.

W LETI (*Laboratoire d'Electronique, de Technologie et d'Instrumentation, Grenoble*) opracowano

w drugiej połowie lat dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku mikrolaser epitaksjalny o strukturze Cr^{4+} :YAG/ Nd^{3+} :YAG generujący impulsy promieniowania laserowego o długości fali 1064 nm [3] i mikrolaser w technice łączenia termicznego aktywnej płytki ze szkła iterbowo-fosforanowego domieszkowanego jonami Er^{3+} z absorberem nieliniowym w postaci monokrystalicznej płytki Co^{2+} :LMA ($\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$) pracujący na długości fali 1,5 μm [4].

Również ITME uczestniczy od początku tego wieku w pracach dotyczących epitaksji warstw granatów domieszkowanych jonami metali przejściowych oraz technologii wytwarzania epitaksjalnych struktur mikrolaserowych Cr^{4+} :YAG/ Nd^{3+} :YAG, Cr^{4+} :GGG/ Nd^{3+} :GGG [5 – 6], jak i opracowanych po raz pierwszy struktur Cr^{4+} :YAG/ Yb^{3+} :YAG i Co^{2+} :YAG/ Er , Yb :YAG [7 – 8].

Metoda epitaksji z fazy ciekłej (LPE) warstw granatów zapewnia, jak to już wielokrotnie wykazano w poprzednich pracach, wytworzenie materiału monokrystalicznego o wysokiej perfekcji strukturalnej i znakomitej jakości optycznej oraz umożliwia modyfikowanie składu warstw w szerokim zakresie [5 – 10]. Zakładane wartościowości jonów Cr, Co i Ni wymagają dodatkowego domieszkowania warstw granatu itrowo-glinowego (YAG) i gadolinowo-galowego (GGG) jonami kompensującymi ładunek tj. jonami Mg^{2+} , Si^{4+} lub Ge^{4+} zapewniającymi jednocześnie zachowanie neutralności ładunkowej kryształu granatu.

Celem prac technologicznych, rezultaty których przedstawiono w prezentowanej pracy, jest szukanie odpowiedzi na pytanie z jaką wartościowością i jakie pozycje w sieci krystalicznej granatu YAG i GGG mogą zajmować jony chromu, kobaltu i niklu oraz jak obecność tych jonów w kryształach granatu wraz z jonami kompensującymi ładunek wpływa na właściwości optyczne, a tym samym i na możliwość wykorzystania w technice laserowej tak domieszkowanych warstw.

2. EPITAKSJA WARSTW Z FAZY CIEKŁEJ

W procesie epitaksji wzrost warstwy granatu z fazy ciekłej odbywa się w warunkach przechłodzenia roztworu wysokotemperaturowego, czyli poniżej temperatury likwidusu. Faza granatu np. granatu gadolinowo-galowego ($\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$) powstaje z tlenków Gd_2O_3 i Ga_2O_3 rozpuszczonych w mieszaninie stopionych tlenków zwanej potocznie topnikiem. W przypadku granatów ziem rzadkich topnik stanowi

najczęściej mieszanina tlenków PbO - B_2O_3 . Proces epitaksji odbywa się w warunkach izotermicznych metodą zanurzeniową z poziomo mocowanym podłożem obracającym się ruchem rewersyjnym.

Zastosowanie metody LPE do wzrostu warstw granatów wynika z szeregu korzystnych cech:

- proces wzrostu zachodzi w atmosferze utleniającej (powietrze),
- szybkość wzrostu monokrystalicznych warstw dochodzi do ~ kilku $\mu\text{m}/\text{min}$,
- materiałem wyjściowym są względnie łatwo dostępne tlenki,
- skład rosnącej warstwy jest stechiometryczny,
- możliwe jest modyfikowanie składu warstw w bardzo szerokim zakresie.

Natomiast istotną niedogodnością przy epitaksji warstw YAG jest mała rozpuszczalność granatu itrowo-glinowego w topniku PbO - B_2O_3 (~ 3% wagowych wyjściowego składu) w porównaniu z granatami magnetycznymi czy też GGG (~ 11%) [11]. W procesie epitaksji stosowane jest wykonane z platyny oprzyrządowanie, na które składa się: uchwyt płytki podłożowej, grubościenny tygiel o pojemności 150 cm^3 , dogrzewacz itp.

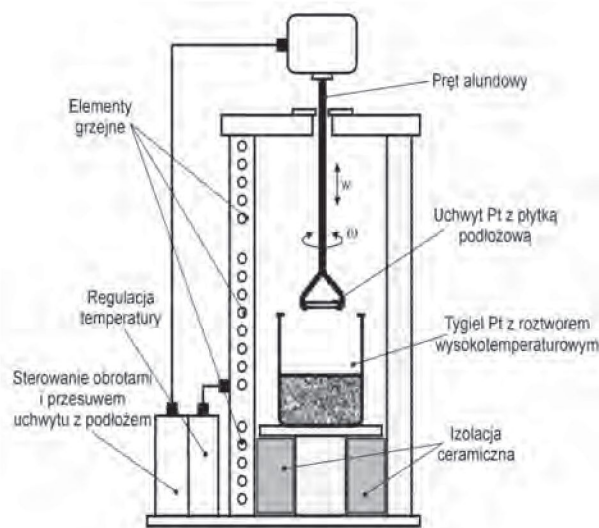


Rys. 1. Laboracyjne stanowisko do epitaksji warstw z fazy ciekłej.

Fig. 1. Laboratory LPE equipment for garnet layers growth.

Temperatura wzrostu warstw T_G powinna przekraczać 1000°C , czyli temperaturę powyżej której następuje ograniczenie domieszkowania warstw jonami Pb^{2+} [12].

Przebieg procesu epitaksji z fazy ciekłej warstw granatów wraz z opisem działania laboratoryjnego stanowiska do epitaksji omówiono w pracach [9 -10]. Schemat blokowy laboratoryjnego stanowiska LPE przedstawionego na Rys. 1 ilustruje Rys. 2.



Rys. 2. Schemat blokowy stanowiska LPE.

Fig. 2. Scheme of LPE equipment.

Warstwy YAG i GGG domieszkowane jonami Cr, Co, Ni osadzano z szybkościami wzrostu od $0,1 \mu\text{m}/\text{min}$ do $2 \mu\text{m}/\text{min}$ dla zakresu temperatur wzrostu T_G wynoszącego $1000^\circ\text{C} - 1050^\circ\text{C}$ z przechodzeniem nie przekraczającym 15°C .

2.1. SKŁAD WARSTW EPITAKSYJALNYCH

W kryształach granatu itrowo-glinowego i gadolinowo-galowego jony chromu, które podstawiają jony Al^{3+} bądź Ga^{3+} są jonami trójwartościowymi. Wymagana zmiana wartościowości jonów chromu (do np. 4+) może być uzyskana przez wprowadzenie do kryształu jonów $\text{Me}^{2+} = (\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+})$ kompensujących ładunek. Obecność jonów Co^{2+} w kryształach YAG wchodzących w miejsce jonów Al^{3+} oraz jonów Co^{2+} lub Ni^{2+} w kryształach GGG zastępujących jony Ga^{3+} wymaga wprowadzenia domieszki na 4 stopniu utlenienia np. Si^{4+} lub Ge^{4+} .

Wybór jonu kompensującego ładunek zależy od wielkości promienia jonowego I_R . W Tab. 1 zestawiono wartości promieni jonowych poszczególnych kationów w zależności od zajmowanych przez te jony pozycji w sieci granatu [13].

Wytypowanie jonów Mg^{2+} jako domieszki kompensującej ładunek i umożliwiającej wbudowanie w warstwę Cr:GGG i Cr:YAG jonów Cr^{4+} wynikało

Tabela 1. Wartości promieni jonowych I_R kationów zajmujących poszczególne położenia w sieci YAG i GGG.

Table 1. Values of ionic radii I_R of cations which occupy the dodecahedral, octahedral and tetrahedral sites in YAG and GGG lattice.

Cr,Mg:GGG i Cr,Mg:YAG								
Położenie jonu	Gd ³⁺ [Å]	Y ³⁺ [Å]	Mg ²⁺ [Å]	Al ³⁺ [Å]	Ga ³⁺ [Å]	Cr ²⁺ [Å]	Cr ³⁺ [Å]	Cr ⁴⁺ [Å]
dodekaedryczne	1,053	1,019	0,89	-	-	-	-	-
oktaedryczne	-	-	0,72	0,539	0,62	0,73	0,615	0,55
tetraedryczne	-	-	-	0,39	0,47	-	-	0,44
Co,Ge:GGG, Ni,Ge:GGG i Co,Si:YAG								
Położenie jonu	Ga ³⁺ [Å]	Al ³⁺ [Å]	Ge ⁴⁺ [Å]	Si ⁴⁺ [Å]	Co ³⁺ [Å]	Co ²⁺ [Å]	Ni ²⁺ [Å]	Ni ³⁺ [Å]
dodekaedryczne								
oktaedryczne	0,62	0,539	0,53	0,4	0,525	0,65	0,7	0,56
tetraedryczne	0,47	0,39	0,39	0,26	?	?	?	?

również z oczekiwanej możliwości porównania własności absorpcyjnych warstw Cr,Mg:GGG oraz Cr,Mg:YAG z własnościami absorpcyjnymi monokryształów Cr,Ca:GGG i Cr,Ca:YAG zawierającymi jony Cr^{4+} . Zagadnienie to omówiono w pracy [10]. Jon Mg^{2+} może lokować się w pozycjach dodekaedrycznych i oktaedrycznych. Tak więc, sumaryczny efekt domieszkowania warstw GGG i YAG jonami magnezu i chromu umożliwił otrzymanie warstw

Cr,Mg:GGG i Cr,Mg:YAG dopasowanych sieciowo do podłoża [8 - 10]. Własności otrzymanych warstw Cr,Mg:GGG zdają się potwierdzać trafność wyboru magnezu, jako domieszki kompensującej ładunek.

W przypadku warstw Co^{2+} :YAG ładunek kompensowały jony Si^{4+} . Mniejszy promień jonowy Si^{4+} w porównaniu z promieniami jonowymi Al^{3+} niweluje wzrost stałej sieci warstwy spowodowany obecnością w niej jonów Co^{2+} . W warstwach GGG,

które powinny zawierać jony Ni^{2+} i Co^{2+} , jako jon kompensujący ładunek wybrano jon Ge^{4+} .

Dla określenia wzajemnych proporcji poszczególnych tlenków w składzie wyjściowym oraz zależności temperaturowo-fazowych w złożonym układzie topnik faza granatu Blank i Nielsen wprowadzili współczynniki molowe R_i [14]. Współczynniki te wyznaczają wzajemne proporcje poszczególnych tlenków w wyjściowym składzie. Nie wnikając w postać poszczególnych współczynników, dla dalszych rozważań w zakresie przyjętym dla tej pracy, istotne są współczynniki R_2 i R_4 , które w przypadku epitaksji warstw YAG i GGG zawierających jony chromu i jony magnezu można przedstawić jako:

$$R_2 = \frac{[M_2O_3]}{[Cr_2O_3]} i \quad (1)$$

$$R_4 = \frac{[2(RE_2O_3 + M_2O_3 + Cr_2O_3) + MgO]}{[2(RE_2O_3 + M_2O_3 + Cr_2O_3) + MgO + PbO + 2B_2O_3]}$$

gdzie: M = Al lub Ga oraz odpowiednio RE = Y lub Gd.

W przypadku domieszkowania warstw YAG jonami kobaltu oraz kompensującymi ładunek jonami krzemu współczynniki R_2 i R_4 można opisać wzorami:

$$R_2 = \frac{[2Al_2O_3]}{[CoO + SiO_2]} i \quad (2)$$

$$R_4 = \frac{[2(Y_2O_3 + Al_2O_3 + Co_2O_3) + CoO + SiO_2]}{[2(Y_2O_3 + Al_2O_3 + Co_2O_3) + CoO + SiO_2 + PbO + 2B_2O_3]}$$

Domieszkowanie warstw GGG jonami kobaltu lub niklu oraz jonami germanu jako jonami kompensującymi ładunek wymaga kolejnej modyfikacji współczynników molowych R_2 i R_4 do postaci przedstawionej poniższymi zależnościami :

$$R_2 = \frac{[2(Ga_2O_3)]}{[CoO + GeO_2]} i \quad (3)$$

$$R_4 = \frac{[2(Gd_2O_3 + Ga_2O_3 + Co_2O_3) + CoO + GeO_2]}{[2(Gd_2O_3 + Ga_2O_3 + Co_2O_3) + CoO + GeO_2 + PbO + 2B_2O_3]}$$

$$R_2 = \frac{[2(Ga_2O_3)]}{[NiO + GeO_2]} i \quad (4)$$

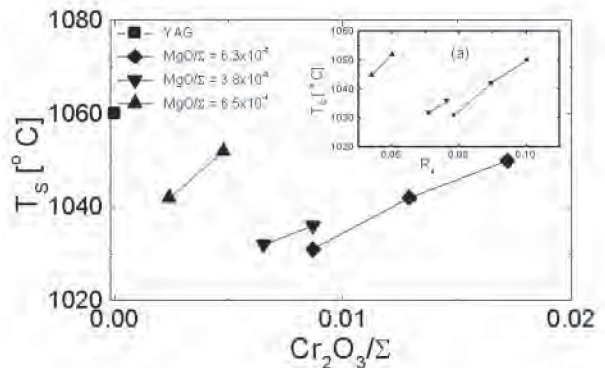
$$R_4 = \frac{[2(Gd_2O_3 + Ga_2O_3) + NiO + GeO_2]}{[2(Gd_2O_3 + Ga_2O_3) + NiO + GeO_2 + PbO + 2B_2O_3]}$$

2.2. TEMPERATURA NASYCENIA

W trakcie procesów epitaksji warstw GGG i YAG domieszkowanych jonami chromu, kobaltu i niklu

oraz jonami kompensującymi ładunek zaobserwowano zależności wiążące temperaturę nasycenia T_s roztworu wysokotemperaturowego z wyjściowymi stężeniami tlenków metali przejściowych Cr_2O_3 , Co_3O_4 i NiO oraz stężeniami tlenków jonów kompensujących ładunek tj. MgO, SiO_2 i GeO_2 . Temperaturę nasycenia T_s zdefiniować można jako temperaturę, w której nie obserwuje się ani wzrostu ani rozpuszczania zanurzonego w roztworze wysokotemperaturowym kryształu granatu o składzie odpowiadającym składowi krystalizującej warstwy granatu. W praktyce, właśnie dane dotyczące zmian masy płytki podłożowej GGG czy YAG umożliwiają wyznaczenie temperatury nasycenia roztworu wysokotemperaturowego. Temperaturę, w której masa podłoża nie zmienia się, przyjęto za temperaturę nasycenia T_s . Temperatura wzrostu warstw T_G powinna być niższa od temperatury nasycenia T_s , czyli przechłodzenie (przesycenie) roztworu wysokotemperaturowego jest warunkiem epitaksjalnego wzrostu warstw.

Następnie omówiono wpływ na wartość temperatury nasycenia T_s składu chemicznego roztworów wysokotemperaturowych, z jakich zachodziły procesy wzrostu epitaksjalnego warstw TM:GGG i TM:YAG. Na Rys. 3 przedstawiono temperaturę nasycenia T_s w funkcji ułamka molowego tlenku chromowego Cr_2O_3/Σ (gdzie Σ jest sumą tlenków tworzących roztwór) dla trzech stężeń tlenku magnezowego w roztworze, wyrażonych przez ułamek molowy MgO/Σ . Wzrost stężenia Cr_2O_3 przy stałym



Rys. 3. Temperatura nasycenia w funkcji ułamka molowego Cr_2O_3 i MgO w roztworze wysokotemperaturowym przeznaczonym do epitaksji warstw Cr,Mg:YAG.

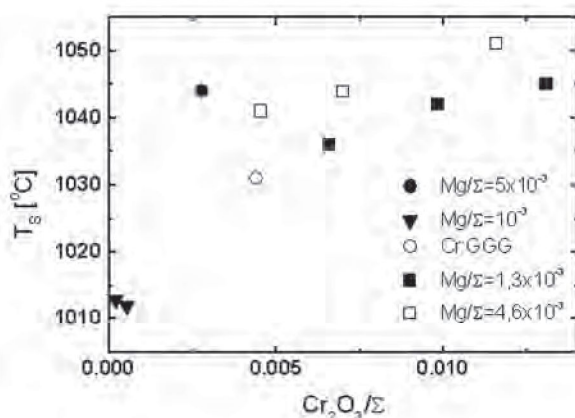
Rys. 3a. Temperatura nasycenia w funkcji współczynnika molowego R_4

Fig. 3. Saturation temperature as a function of Cr_2O_3 and MgO mol fractions in the HT solution designed to Cr,Mg:YAG layers epitaxy.

Fig. 3a. Saturation temperature as a function of R_4 molar coefficient.

stężeniu MgO w składzie wyjściowym przeznaczonym do epitaksji warstw Cr,Mg:YAG powoduje wzrost temperatury nasycenia. Przeciwny efekt związany jest ze zwiększeniem stężenia MgO. Z Rys. 3. można oszacować zależność między wartością T_s a stężeniem Cr_2O_3 w roztworze. Przy zachowaniu stałego stężenia MgO, zwiększenie ułamka molowego Cr_2O_3 o 0,005 powoduje wzrost T_s o $\sim 8^\circ\text{C}$. Dwukrotne natomiast zwiększenie stężenia MgO przy zachowaniu stałego stężenia Cr_2O_3 prowadzi do obniżenia temperatury T_s roztworu wysokotemperaturowego o $\sim 7^\circ\text{C}$.

Jak wynika z Rys. 4 wzrost wartości T_s przy epitaksji warstw Cr,Mg:GGG spowodowany jest nie tylko wzrostem w roztworze stężenia Cr_2O_3 , ale i stężenia MgO. W przypadku warstw Cr,Mg:GGG zwiększenie ułamka molowego Cr_2O_3 o 0,005, przy zachowaniu stałego stężenia MgO dla zakresu $\text{MgO}/\Sigma = 1,3 \times 10^{-3} - 4,6 \times 10^{-3}$, prowadzi do podwyższenia T_s o $\sim 7^\circ\text{C}$. Oszacowana z danych przedstawionych na Rys. 4 zmiana T_s jest bardzo zbliżona do wartości otrzymanej dla warstw Cr,Mg:YAG. Dwukrotne natomiast zwiększenie stężenia MgO (dla $\text{MgO}/\Sigma = 1,3 \times 10^{-3}$) przy stałej koncentracji Cr_2O_3 ($\text{Cr}_2\text{O}_3/\Sigma = 0,01$) powoduje podwyższenie T_s o $\sim 4^\circ\text{C}$, czyli efekt przeciwny niż zaobserwowany dla warstw Cr,Mg:YAG.



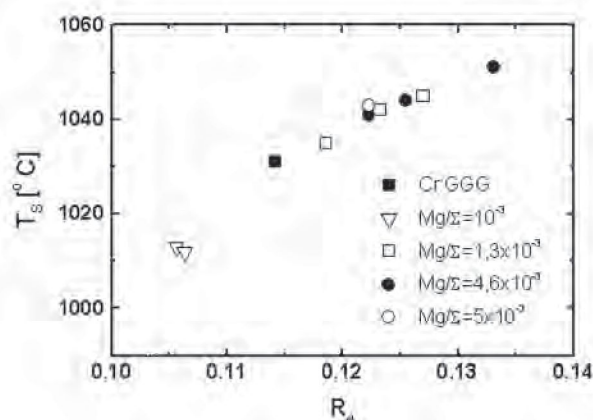
Rys. 4. Temperatura nasycenia w funkcji ułamka molowego Cr_2O_3 i MgO w roztworze wysokotemperaturowym przeznaczonym do epitaksji warstw Cr,Mg:GGG.

Fig. 4. Saturation temperature as a function of Cr_2O_3 and MgO mol fractions in the HT solution designed to Cr,Mg:GGG layers epitaxy.

Współczynnikiem molowym, który określa rozpuszczalność tlenków tworzących fazę granatu, jest współczynnik R_4 opisany wzorem 1. Jak wynika z Rys. 3a charakter zmian temperatury nasycenia T_s w zależności od współczynnika R_4 jest dla warstw Cr,Mg:YAG analogiczny do zmiany wartości T_s

spowodowanej zwiększeniem wartości ułamka molowego $\text{Cr}_2\text{O}_3/\Sigma$ przedstawiony na Rys. 3. Uwidacznia się każda kolejna, skokowa zmiana stężenia MgO w roztworze.

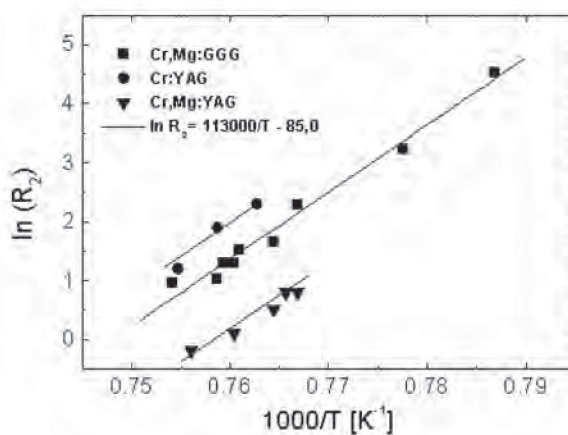
Dla warstw Cr,Mg:GGG, niezależnie od stężenia MgO, punkty odpowiadające T_s w funkcji R_4 układają się wzdłuż jednej krzywej rozpuszczalności przedstawionej na Rys. 5. Wzrost wartości R_4 powoduje zwiększenie temperatury nasycenia dla warstw Cr,Mg:GGG. W przypadku warstw Cr,Mg:YAG czynnikiem decydującym o wartości T_s jest stężenie MgO w roztworze. Dla stałego stężenia MgO ($\text{MgO}/\Sigma = \text{const}$) ze wzrostem R_4 , tak jak dla warstw Cr,Mg:GGG, zwiększa się wartość temperatury nasycenia.



Rys. 5. Temperatura nasycenia w zależności od współczynnika molowego R_4 .

Fig. 5. Saturation temperature versus R_4 molar coefficient.

Współczynnik molowy R_2 określa wyjściowy stosunek stężenia Al_2O_3 (lub Ga_2O_3) do stężenia Cr_2O_3 .



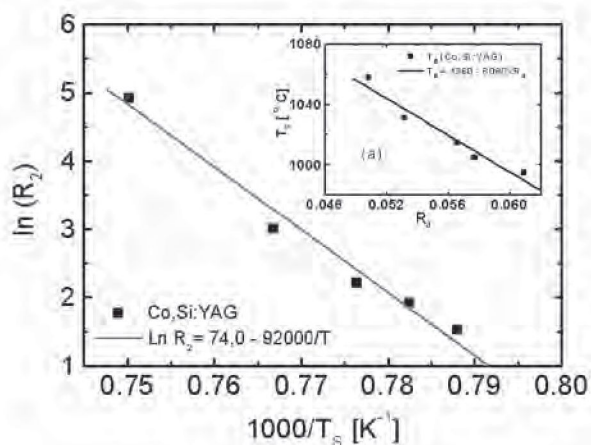
Rys. 6. Wartość $\ln(R_2)$ w funkcji T^{-1} w przypadku warstw Cr,Mg:GGG, Cr,Mg:YAG i Cr:YAG.

Fig. 6. $\ln(R_2)$ as a function of T^{-1} for Cr,Mg:GGG, Cr,Mg:YAG and Cr:YAG layers.

Od współczynnika R_2 zależy koncentracja jonów chromu wchodzących w miejsce jonów glinu (YAG) lub galu (GGG). Rys. 6. przedstawia zależność logarytmu współczynnika R_2 (Cr,Mg:GGG) w funkcji odwrotności temperatury T_s w postaci prostej odpowiadającej równaniu $\ln(R_2) = 113000/T - 85,0$.

Wartości $\ln(R_2)$ dotyczące epitaksji warstw Cr,Mg:YAG, określone dla zakresu zmian wartości ułamka molowego MgO/ Σ z przedziału od $3,8 \times 10^{-3}$ do $6,3 \times 10^{-3}$, układają się wzdłuż prostej równoległej do prostej otrzymanej dla GGG lecz przesuniętej w stronę niższych temperatur. Dla warstw Cr:YAG i warstw Cr,Mg:YAG otrzymanych dla MgO/ $\Sigma = 6.6 \times 10^{-4}$ punkty odpowiadające tym samym wartościom $\ln(R_2)$ przesuwają się ku wyższym temperaturom. Otrzymana rodzina prostych wzajemnie równoległych typu $\ln R_2 = B/T + A$ świadczy o zbliżonej entalpii rozpuszczenia YAG i GGG. Wartości entalpii rozpuszczenia w topniku PbO + B₂O₃ kryształów YAG i GGG wynoszą odpowiednio 303 kJ/mol [10] i 306 kJ/mol [31].

Zaskakujące wyniki otrzymano dla warstw Co,Si:YAG, w których ładunek dwuwartościowych jonów kobaltu (Co²⁺) jest kompensowany czterowartościowymi jonami krzemu (Si⁴⁺). Wraz ze wzrostem wartości współczynnika R_4 spowodowanym zwiększeniem stężenia Co₃O₄ i SiO₂ w roztworze maleje temperatura nasycenia roztworu, tak jak to przedstawia Rys. 7a. W trakcie wzbogacania składu roztworu o tlenki Co₃O₄ i SiO₂, zachowane jest dwukrotnie większe stężenie Co₃O₄ w stosunku do SiO₂. Mimo, że w składzie wyjściowym stosowano tlenek kobaltowo-kobaltowy (Co₃O₄), uwzględniać należy jedynie



Rys. 7. Wartość $\ln(R_2)$ w funkcji T_s^{-1} dane dla warstw Co,Si:YAG.

Rys. 7a. Temperatura nasycenia w zależności od współczynnika molowego R_4 .

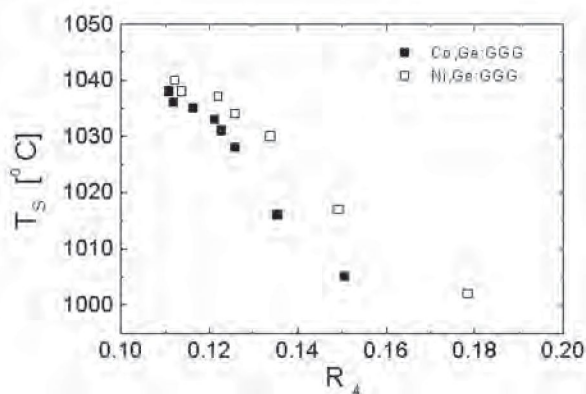
Fig. 7. $\ln(R_2)$ as a function of T_s^{-1} for the data of Co,Si:YAG layers.

Fig. 7a. Saturation temperature versus R_4 molar coefficient.

obecność CoO, ponieważ w zakresie temperatur 900 – 950°C zachodzi przemiana Co₃O₄ w CoO [15]. Wpływ tlenku kobaltowego CoO na spadek temperatury nasycenia jest dominujący, tak że przeważa nad wzrostem T_s spowodowanym zwiększeniem stężenia roztworu (wzrost wartości R_4). Zwiększenie stężenia substancji rozpuszczonej w stosunku do rozpuszczalnika powinno prowadzić do wzrostu temperatury nasycenia, a nie do jej obniżenia.

Odwieczdleniem kierunku zmiany T_s spowodowanej zwiększeniem stężenia Co₃O₄ w roztworze jest przedstawiony na Rys. 7 przebieg zmian wartości logarytmu R_2 w zależności od odwrotności temperatury nasycenia T_s^{-1} . Otrzymano zależność Arrheniusa w postaci $\ln(R_2) = 74,0 - 92000/T$. Rys. 6 - 7 ilustrują przeciwstawny efekt wzrostu oraz obniżenia temperatury nasycenia, jaki powoduje zwiększenie stężenia tlenku metalu przejściowego tj. Cr₂O₃ oraz Co₃O₄ w roztworze wysokotemperaturowym.

Wyznaczenie temperatur nasycenia roztworów wysokotemperaturowych stosowanych przy epitaksji warstw Co,Ge:GGG i Ni,Ge:GGG przyniosło dalsze interesujące i nieoczekiwane wyniki. Podobnie, jak w przypadku warstw Co,Si:YAG, ze wzrostem wartości współczynnika R_4 maleje wartość temperatury nasycenia, tak jak to ilustruje Rys. 8. W tym jednak przypadku stężenie tlenku kobaltowo-kobaltowego czy tlenku niklowego było dla kolejnych składów stałe a podwyższano stężenie tlenku germanowego. Zwiększenie stężenia GeO₂ prowadziło do wzrostu wartości współczynnika R_4 ale i powodowało spadek temperatury nasycenia T_s . Z porównania Rys. 7a i 8 wynika, że rozpuszczalność kryształów o składzie Co,Ge:GGG oraz Ni,Ge:GGG jest prawie trzykrotnie większa w stosunku do rozpuszczalności Co,Si:YAG w topniku PbO + B₂O₃, co potwierdza dane

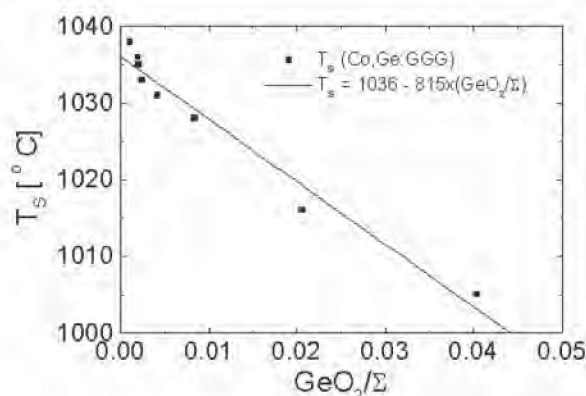


Rys. 8. Temperatura nasycenia w zależności od współczynnika molowego R_4 .

Fig. 8. Saturation temperature versus R_4 molar coefficient.

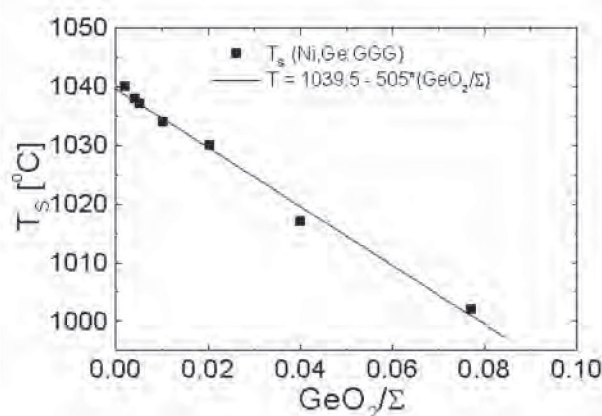
dotyczące rozpuszczalności YAG i GGG przedstawione w pracy [11].

Zmianę wartości T_s w zależności od ułamka molowego GeO_2 w roztworze wysokotemperaturowym przeznaczonym do wzrostu warstw Co,Ge:GGG i Ni,Ge:GGG przedstawiają Rys. 9 - 10. Wyniki pomiarów T_s w funkcji ułamka molowego GeO_2 w roztworze wysokotemperaturowym aproksymowano regresją liniową otrzymując doświadczalną zależność w postaci $T_s = A - B \times (\text{GeO}_2/\Sigma)$. Na Rys. 9 można zauważyć, że dla najniższych stężeń GeO_2 , dla których wartość ułamka molowego $\text{GeO}_2/\Sigma \leq 0,002$, doświadczalne wartości T_s uwzględnione w aproksymacji lokują się w wąskim przedziale temperatury. Zmiana temperatury wynikająca ze zmiany składu jest porównywalna z dokładnością pomiaru temperatury ($\pm 1^\circ\text{C}$).



Rys. 9. Temperatura nasycenia w zależności od ułamka molowego GeO_2 .

Fig. 9. Saturation temperature versus GeO_2 mol fraction.



Rys. 10. Temperatura nasycenia w zależności od ułamka molowego GeO_2 .

Fig. 10. Saturation temperature versus GeO_2 mol fraction.

Efekt obniżenia temperatury nasycenia związany ze wzrostem stężenia GeO_2 w składzie wyjściowym można wyjaśnić zakładając, że pewna część

GeO_2 staje się obok $\text{PbO} + \text{B}_2\text{O}_3$ również rozpuszczalnikiem, a tym samym maleje ilość substancji rozpuszczanej. Jednocześnie jednak obecność GeO_2 w roztworze ma decydujący wpływ, jak to wynika z przedstawionych w dalszej części pracy widm absorpcyjnych, na koncentrację, wartościowość i zajmowane przez jony metali przejściowych pozycje w sieci GGG. W warstwach Co,Ge:GGG i Ni,Ge:GGG obecne są jony Ge^{4+} i kompensują one nierównowagę ładunkową spowodowaną przez jony dwuwartościowe, czyli obecność w warstwach jonów Ge^{4+} jest efektem korzystnym, jakiemu jednak w przypadku domieszkowania warstw jonami ołowiu z topnika należy zapobiegać [22 - 23].

Zachowanie roztworów wysokotemperaturowych, z jakich zachodził wzrost warstw YAG i GGG domieszkowanych czterowartościowymi jonami chromu bądź dwuwartościowymi jonami kobaltu i niklu oraz jonami magnezu, krzemu i germanu kompensującymi ładunek, można opisać prostymi zależnościami doświadczalnymi. Dla warstw Cr,Mg:GGG , Cr,Mg:YAG i Co,Si:YAG określono relacje wiążące temperaturę nasycenia roztworu wysokotemperaturowego z logarytmem współczynnika R_2 w postaci zależności Arrheniusa $\ln(R_2) = B/T + A$. Zmianę T_s w funkcji stężenia GeO_2 (GeO_2/Σ) w roztworze wysokotemperaturowym opisano dla warstw Co,Ge:GGG i Ni,Ge:GGG zależnością typu $T_s = A + B \times (\text{GeO}_2/\Sigma)$. Określenie wpływu na temperaturę nasycenia współczynników molowych R_2 i R_4 , opisujących skład roztworu, pozwala obliczyć temperaturę nasycenia T_s dla danych stężeń tlenków Cr_2O_3 , Co_3O_4 , NiO , MgO , SiO_2 i GeO_2 w roztworze z wystarczającą w praktyce technologicznej dokładnością i umożliwia ustalenie zakresu temperatur wzrostu warstw YAG i GGG domieszkowanych jonami metali przejściowych.

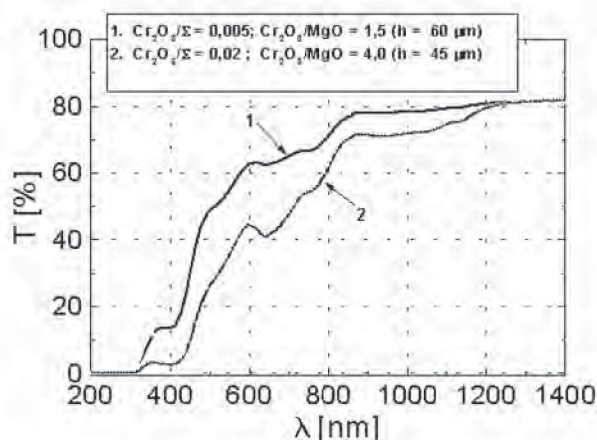
3. WARTOŚCIOWOŚĆ JONÓW CHROMU, KOBALTU I NIKLU A WIDMA ABSORPCJI OPTYCZNEJ WARSTW

Pomiary widm transmitancji posłużyły do wyznaczenia widm absorpcji struktur epitaksjalnych Cr,Mg:YAG/YAG , Cr,Mg:GGG/GGG , Co,Si:YAG/YAG , Cr:GGGG/GGG , Co,Ge:GGG/GGG i Ni,Ge:GGG/GGG . Wyniki badań spektroskopowych zawarte w tym punkcie dotyczą struktur z warstwami epitaksjalnymi obustronnie osadzonymi na podłożu YAG oraz GGG.

3.1. WARSTWY Cr,Mg:YAG i Cr,Mg:GGG

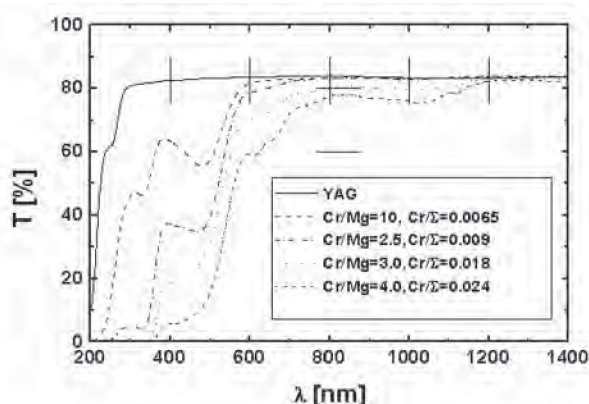
Na Rys. 11 przedstawiono widma transmitancji struktur epitaksjalnych Cr,Mg:GGG/GGG otrzymanych z roztworów z wyjściowymi stężeniami Cr_2O_3 i MgO wynoszącymi kolejno: $\text{Cr}_2\text{O}_3/\Sigma = 0,005$; $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MgO} = 1,5$ oraz $\text{Cr}_2\text{O}_3/\Sigma = 0,02$; $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MgO} = 4$. Widma transmitancji struktur Cr,Mg:YAG/YAG otrzymanych z roztworów różniących się stężeniem Cr_2O_3 i MgO zestawiono na Rys. 12. Rys. 11 - 12 przedstawiają widma transmitancji bez uwzględnienia odbić Fresnela.

Widma absorpcji warstw epitaksjalnych określono na podstawie niezależnie wykonanych pomiarów transmitancji struktur epitaksjalnych i płytek podło-



Rys. 11. Widma transmitancji struktur Cr,Mg:GGG/GGG, gdzie h jest grubością warstwy epitaksjalnej.

Fig. 11. Transmission spectra of Cr,Mg:GGG/GGG epitaxial structures where h denotes epitaxial layer thickness.



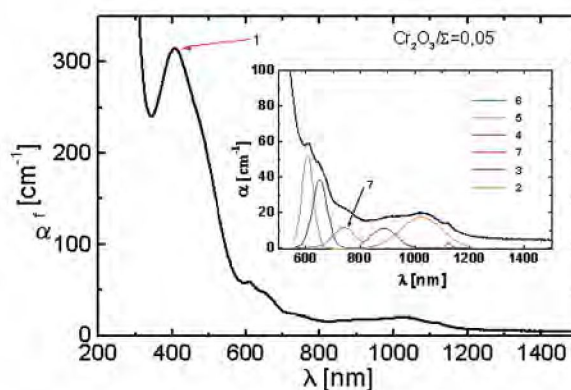
Rys. 12. Widma transmitancji struktur Cr,Mg:YAG/YAG i płytki YAG, gdzie Cr/Mg oznacza stosunek ułamków molowych $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ i Cr/Σ – oznacza ułamek molowy $\text{Cr}_2\text{O}_3/\Sigma$.

Fig. 12. Transmission spectra of Cr,Mg:YAG/YAG epitaxial structures and YAG substrate, where Cr/Mg denotes molar ratio $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ and Cr/Σ denotes Cr_2O_3 mol fraction.

żowych. Wartość współczynnika absorpcji obliczono korzystając z zależności:

$$\alpha_f = [\ln(100/T_f) - \ln(100/T_s)]/h_f \quad (5)$$

gdzie: α_f jest współczynnikiem absorpcji warstwy epitaksjalnej, T_s i T_f są wartościami transmitancji optycznej podłoża i warstwy w procentach oraz h_f jest grubością warstwy. Wartości współczynnika absorpcji warstwy Cr,Mg:YAG w funkcji długości fali w zakresie 300 – 1500 nm ilustruje Rys. 13.



Rys. 13. Widmo absorcyjne warstwy Cr,Mg:YAG.

Fig. 13. Absorption spectrum of Cr,Mg:YAG layer.

W wyniku aproksymacji krzywej absorpcji warstwy epitaksjalnej Cr,Mg:YAG sumą składowych opisanych funkcją Lorentza otrzymano szereg linii, którym przyporządkowano pasma absorpcyjne charakterystyczne dla jonów chromu różniących się koordynacją i stanem ładunkowym. Pasma te związane są z kolejnymi przejściami przedstawionymi w Tab. 2 w ślad za pracą [16].

W otrzymanych warstwach wartości maksimum poszczególnych pasm λ_{max} różnią się od kilku do kilkunastu nm w stosunku do położenia pasm wyznaczonych dla kryształu Cr^{4+} :YAG [16] i zależą od koncentracji jonów chromu w warstwie epitaksjalnej. Istotną cechą otrzymanych warstw jest występowanie w widmie absorpcji szerokiego pasma w zakresie od 800 do 1200 nm. Pasma to cechuje charakterystyczna dla kryształów zawierających jony Cr^{4+} w pozycjach tetraedrycznych absorpcja nieliniowa. Występowanie i charakter tego pasma zdecydował o zastosowaniu zarówno kryształów Cr^{4+} :YAG, jak i innych kryształów tlenkowych z zawierających jony Cr^{4+} w pozycjach tetraedrycznych, jako pasywnych modulatorów dobroci rezonatorów laserowych.

W widmie absorpcji warstwy Cr,Mg:YAG, w stosunku do widma kryształu Cr^{4+} :YAG, występuje w obszarze 700 nm – 800 nm dodatkowe pasmo z maksimum dla długości fali $\lambda_{max} \approx 760$ nm. Haibo

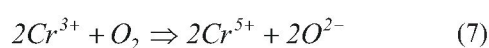
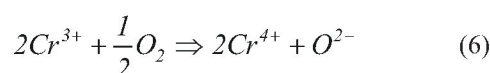
Tabela 2. Charakterystyka linii absorpcji związanych z jonami chromu w kryształach Cr⁴⁺YAG według [16].

Table 2. Characteristics of absorption bands of Cr ions in Cr⁴⁺YAG crystal according to [16].

Nr linii	Linia absorpcji	
1	Pasma absorpcji powstające w wyniku superpozycji pasm związanych z przejściami ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ jonu Cr ³⁺ w położeniu oktaedrycznym, pasma związane z przejściem ${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_2$ jonu Cr ⁴⁺ w położeniu oktaedrycznym oraz pasma pochodzące od jonów Cr ⁶⁺ zajmujących pozycje tetraedryczne	
2	${}^3B_1({}^3A_2) \rightarrow {}^3E({}^3T_1)$ + wzbudzenie fononu - jon Cr ⁴⁺ w położeniu tetraedrycznym	($\lambda_{\max} = 610$ nm)
3	${}^3B_1({}^3A_2) \rightarrow {}^3E({}^3T_1)$ - jon Cr ⁴⁺ w położeniu tetraedrycznym	($\lambda_{\max} = 655$ nm)
4	${}^3B_1({}^3A_2) \rightarrow {}^3E({}^3T_2)$ - jon Cr ⁴⁺ w położeniu tetraedrycznym	($\lambda_{\max} = 888$ nm)
5	${}^3B_1({}^3A_2) \rightarrow {}^3A_2({}^3T_1)$ + wzbudzenie fononu - jon Cr ⁴⁺ w położeniu tetraedrycznym	($\lambda_{\max} = 1028$ nm)
6	${}^3B_1({}^3A_2) \rightarrow {}^3A_2({}^3T_1)$ - jon Cr ⁴⁺ w położeniu tetraedrycznym	($\lambda_{\max} = 1125$ nm)
7	${}^2B_1({}^2E) \rightarrow {}^2E({}^2T_2)$ - jon Cr ⁵⁺ w położeniu tetraedrycznym	($\lambda_{\max} = 760$ nm) *

* tego przejścia nie obserwowano w kryształach objętościowych Cr⁴⁺:YAG.

i in. [17] po raz pierwszy zaobserwowali tę linię absorpcji w warstwach epitaksjalnych Cr,Ca:YAG i wiązali jej pochodzenie z przejściem ${}^2B_1({}^2E) \rightarrow {}^2E({}^2T_2)$ jonów Cr⁵⁺ w pozycjach tetraedrycznych. Ishii i in. [18], w teoretycznej pracy poświęconej strukturze multipletowej jonów Cr⁴⁺ i Cr⁵⁺ o koordynacji 4 w kryształach YAG, dopuszczali możliwość takiego przejścia dla jonu Cr⁵⁺, choć jak zaznaczali, nie dysponowali jakimkolwiek potwierdzeniem eksperymentalnym swoich obliczeń. Obecność jonu chromu na piątym stopniu utlenienia zaobserwowano natomiast w kryształach granatu o składzie Cr:Ca₃Ge₂Ge₃O₁₂ [19]. W trakcie procesu wzrostu warstw Cr,Mg:YAG, czy też Cr,Mg:GGG, możliwa jest w obecności luk tlenowych reakcja utlenienia jonu Cr³⁺, prowadząca nie tylko do utworzenia jonu Cr⁴⁺ (6) ale i Cr⁵⁺ (7) [17], typu:



Stwierdzono, że pasmo absorpcji w pobliżu 760 nm uwidacznia się w otrzymanych warstwach Cr,Mg:YAG oraz Cr,Mg:GGG poczynając od określonej wartości ułamka molowego Cr₂O₃ w roztworze wynoszącej, odpowiednio Cr₂O₃/Σ = 0,018 i Cr₂O₃/Σ = 0,005. Autorzy pracy [17] nie przedstawili związku pomiędzy składem roztworu wysokotemperaturowego a obecnością jonów Cr⁵⁺ w warstwach Cr,Ca:YAG.. Należy sądzić, że wpływ na natężenie linii absorpcji związanej z jonem Cr⁵⁺ ma sumaryczna koncentracja jonów chromu oraz magnezu w warstwach.

Wpływ jonów magnezu na własności optyczne warstw Cr:GGG widoczny jest przy porównaniu widm warstw Cr,Mg:GGG i Cr:GGG, przedstawionych na Rys. 14. Obie warstwy otrzymano przy tym samym stężeniu Cr₂O₃ w roztworze wysokotemperaturowym tj. dla ułamka molowego Cr₂O₃/Σ = 0,005. Skład roztworu przeznaczony do epitaksji warstw Cr,Mg:GGG uzupełniono o MgO w proporcji Cr₂O₃/MgO = 1,5. Tlenek magnezu w roztworze umożliwia powstawanie w warstwie jonów Cr⁴⁺ i Cr⁵⁺.

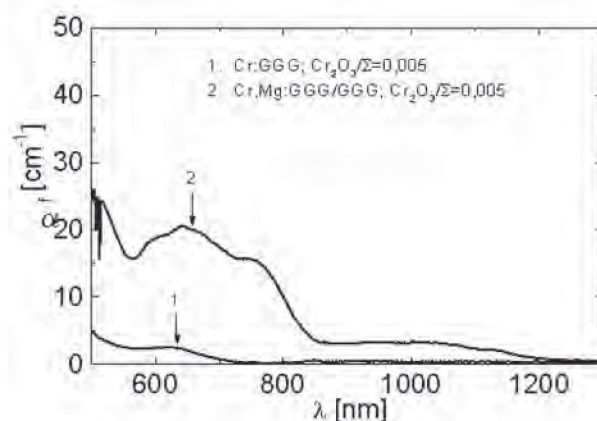

Rys. 14. Porównanie widm absorpcyjnych warstw Cr,Mg:GGG i Cr:GGG.

Fig. 14. The comparison of absorption spectrum of Cr,Mg:GGG and Cr:GGG layer.

Warstwy YAG i GGG domieszkowane jonami chromu i magnezu otrzymane w procesie epitaksji z wysokotemperaturowego roztworu zawierają, prócz jonów Cr³⁺ wchodzących w położenia oktaedryczne, pewną ilość jonów Cr⁴⁺ lokujących się w położeniach zarówno oktaedrycznych (koordynacja 6),

jak i tetraedrycznych (koordynacja 4). Na wartość współczynnika absorpcji α dla długości fali $\sim 1 \mu\text{m}$ wpływa jedynie koncentracja jonów Cr^{4+} w położeniach tetraedrycznych. Wartości współczynnika absorpcji α warstw Cr,Mg:YAG i Cr,Mg:GGG dla długości fali promieniowania lasera Nd:YAG w zależności od stosunku Cr_2O_3 do MgO w roztworze zestawiono w Tab. 3.

Tabela 3. Wartość współczynnika absorpcji warstw epitaksjalnych Cr,Mg:YAG i Cr,Mg:GGG dla długości fali $\lambda = 1064 \text{ nm}$.

Table 3. Values of absorption coefficients of Cr,Mg:YAG and Cr,Mg:GGG epitaxial layers for 1064 nm wavelength.

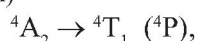
Lp.	$\text{Cr}_2\text{O}_3/\Sigma$	$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MgO}$	$\alpha_o [\text{cm}^{-1}]$
Cr, Mg:YAG			
1	0,009	2,5	2,6
2	0,0126	3,3	3,0
3	0,0126	2,0	3,7
4	0,018	3,0	5,3
5	0,0024	4,0	7,6
Cr,Mg:GGG			
1	0,0028	0,6	2,0
2	0,0045	1,0	3,6
3	0,007	1,5	4,0
4	0,0116	2,5	6,0
5	0,0065	5,0	3,2
6	0,0098	7,5	3,9
7	0,013	10	6,8

Ilość wbudowanych w warstwy Cr,Mg:YAG i Cr,Mg:GGG jonów chromu, niezależnie od ich stanu ładunkowego, jest odbiciem wyjściowego stężenia Cr_2O_3 w roztworze wysokotemperaturowym. Jak wynika z Tab. 3 współczynnik absorpcji, a zatem koncentracja jonów Cr^{4+} w pozycjach tetraedrycznych zależy od stosunku molowego $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MgO}$.

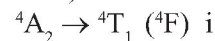
3.2. WARSTWY Co,Si:YAG i Co,Ge:GGG

Na Rys.15 przedstawiono widma absorpcji warstw Co,Si:YAG dla zakresu widmowego 200 – 3000 nm wraz ze schematem poziomów energetycznych jonu Co^{2+} w pozycji tetraedrycznej w sieci granatu. Widmo absorpcji warstw Co,Si:YAG tworzą trzy grupy pasm absorpcji, którym zgodnie ze schematem przedstawionym na Rys. 15 można przyporządkować przejścia jonów Co^{2+} odpowiednio dla zakresów widmowych [20 - 21]:

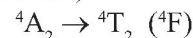
zakres widzialny (500 – 700 nm)



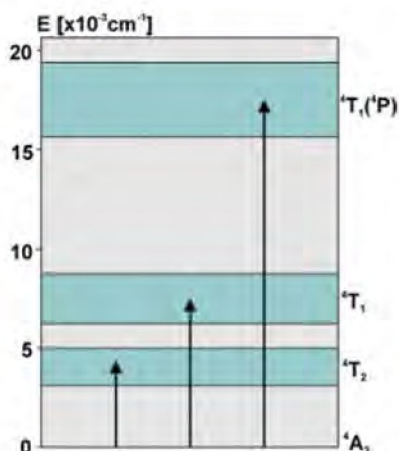
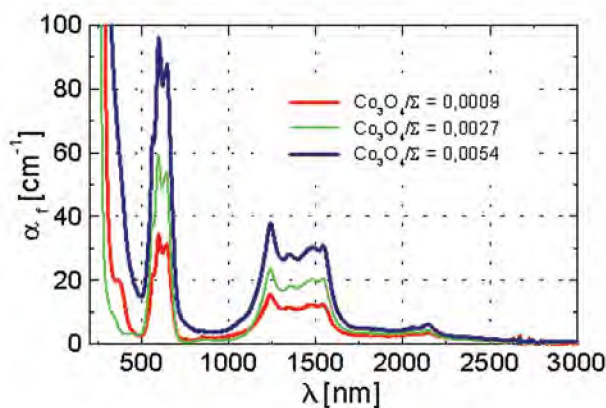
bliska podczerwień (1200 – 1700 nm)



średnia podczerwień (2000 – 2200 nm)



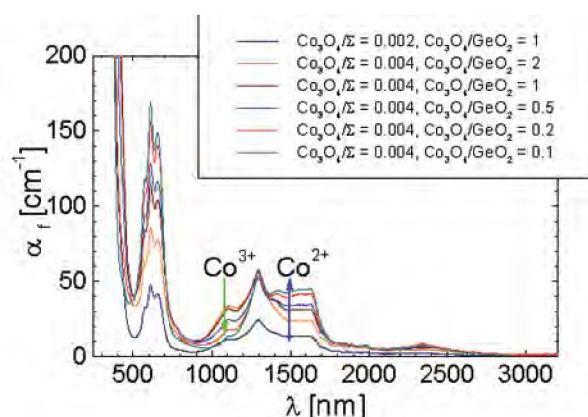
Warstwy Co,Si:YAG , których widma absorpcji przedstawia Rys.15 otrzymano dla wyjściowej kompozycji tlenków wzbogacanej kolejno o Co_3O_4 przy zachowaniu dla wszystkich składów dwukrotnie większej wartości ułamka molowego Co_3O_4 w stosunku do ułamka molowego SiO_2 .



Rys. 15. Widmo absorpcyjne warstw Co,Si:YAG oraz schemat poziomów energetycznych jonu Co^{2+} w położeniach tetraedrycznych (według [20]).

Fig. 15. Absorption spectra of Co,Si:YAG layers together with energy levels and transitions of Co^{2+} in tetrahedral sites (according to [20]).

Widmo absorpcji warstw Co,Ge:GGG otrzymanych ze składów wyjściowych, w których zwiększano stężenie GeO_2 przedstawiono na Rys. 16. Na widmo absorpcyjne warstw Co,Ge:GGG składają się grupy pasm absorpcji związane z przejściami jonów Co^{2+} i Co^{3+} w położeniach tetraedrycznych oraz jonów Co^{3+} w położeniach oktaedrycznych. Koncentracja jonów Co^{2+} i Co^{3+} zależy od wyjściowego stosunku



Rys. 16. Widma absorpcji warstw Co,Ge:GGG otrzymanych dla różnych stężeń GeO₂ w roztworze wysokotemperaturowym.

Fig. 16. Absorption spectra of Co,Ge:GGG layers for various GeO₂ mole fractions in the HT solution.

ułamków molowych Co₃O₄/GeO₂. Wzrost stężenia GeO₂ przy zachowaniu stałego stężenia Co₃O₄ powoduje zwiększenie populacji jonów Co²⁺ w pozycjach tetraedrycznych kosztem ilości w tej pozycji jonów Co³⁺. Efekt ten ilustruje Rys. 16 i zdjęcia struktur Co,Ge:GGG/GGG zestawione na Rys. 17. Strzałka na Rys. 17, podobnie jak i na Rys.19, oznacza wzrost stężenia GeO₂ w roztworze wysokotemperaturowym. Wzrost koncentracji jonów Co²⁺ usytuowanych w pozycjach tetraedrycznych powoduje zwiększenie absorpcji związanej z przejściem ⁴A₂ → ⁴T₁ (⁴P) jonu Co²⁺ o koordynacji 4. i w konsekwencji przyczynia się do nasilenia niebieskiego koloru warstw, tak jak to ilustruje z Rys.17.

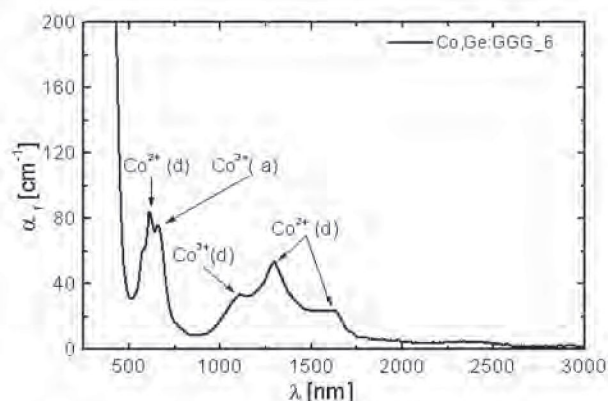


Rys. 17. Zdjęcia struktur epitaksjalnych Co,Ge:GGG/GGG. Strzałka oznacza kierunek wzrostu stężenia GeO₂ w roztworze wysokotemperaturowym.

Fig. 17. Co,Ge:GGG/GGG epitaxial structures. Arrow denotes the direction of increasing of GeO₂ molar fraction in the HT solution.

Przypisanie poszczególnym pasmom absorpcyjnym określonych pozycji zajmowanych przez dwu- i trójwartościowe jony kobaltu przedstawiono na Rys. 18, gdzie (d) oznacza węzeł tetraedryczny, natomiast (a) oktaedryczny. Pasma absorpcji w zakresie widzialnym, bliskiej i średniej podczerwieni, zgodnie ze schematem przejść przedstawionym na Rys. 15, są związane z jonem Co²⁺ w pozycji tetraedrycznej, a uzupełniają je przejścia związane z jonem Co³⁺ w położeniach: oktaedrycznym ¹A₁ ¹T₁ (λ ≈ 660 nm)

i tetraedrycznym ⁵E → ⁵E₂ (λ ≈ 1100 nm). Jak wynika z przedstawionych widm absorpcyjnych warstw, stosunkiem stężeń (ułamków molowych) Co₃O₄ do GeO₂ w roztworze wysokotemperaturowym można sterować koncentracją i położeniami jonów Co²⁺ i Co³⁺ w warstwach Co,Ge:GGG. O możliwości występowania mieszanego układu wartościowości jonów kobaltu w kryształach granatu informują autorzy pracy [30], co też po raz pierwszy w odniesieniu do warstw granatów potwierdziły nasze obserwacje dotyczące warstw Co,Ge:GGG.



Rys. 18. Widmo absorpcyjne warstwy Co,Ge:GGG i powiązanie pasm absorpcji z pozycją jonów Co²⁺ i Co³⁺ w sieci GGG.

Fig. 18. Absorption spectra of Co,Si:YAG layer. Bands of Co²⁺ and Co³⁺ ions in the tetrahedral and octahedral sites are presented.



Rys. 19. Zdjęcia struktur epitaksjalnych Ni,Ge:GGG/GGG. Strzałka oznacza kierunek wzrostu stężenia GeO₂ w roztworze wysokotemperaturowym.

Fig. 19. Ni,Ge:GGG/GGG epitaxial structures. Arrow denotes the direction of increasing of GeO₂ molar fraction in the HT solution.

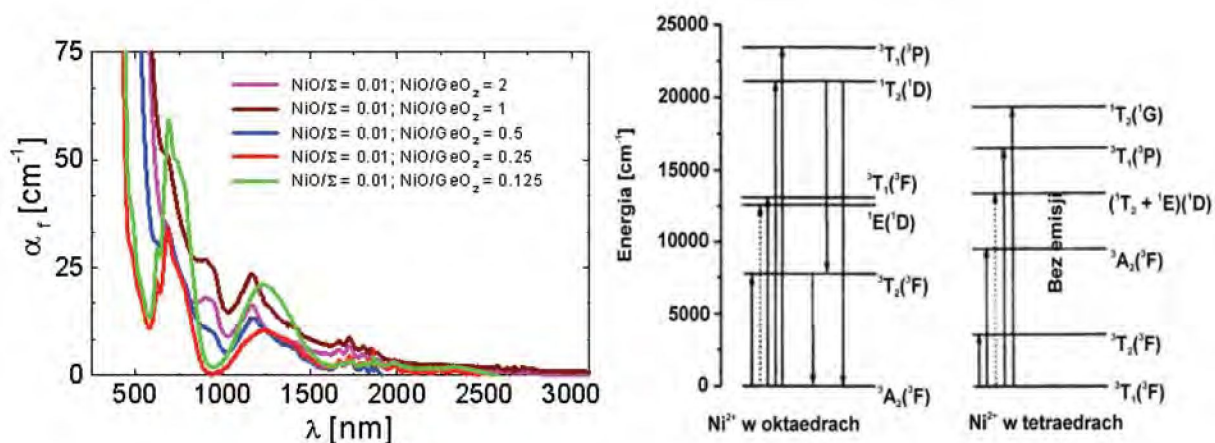
3.3. WARSTWY Ni,Ge:GGG

Równie silnie, jak w warstwach Co,Ge:GGG, uwidacznia się wpływ stężenia GeO₂ w roztworze wysokotemperaturowym na właściwości optyczne warstw Ni,Ge:GGG. Zwiększenie wartości ułamka molowego GeO₂ przy zachowaniu stałego stężenia NiO w roztworze prowadzi do zmiany barwy warstw Ni,Ge:GGG od brązowej przez pomarańczowo-żółtą do zielonej zgodnie z przedstawionymi na Rys. 19 zdjęciami i powoduje przekształcenia w charakterystykach warstw absorpcyjnych.

Na Rys. 20 przedstawiono widma absorpcji warstw w zestawieniu ze schematem poziomów ener-

getycznych dla dwóch konfiguracji 4 i 6 jonu Ni^{2+} w sieci granatu [25]. Zmiana barwy warstw w kierunku koloru zielonego wiąże się ze wzrostem koncentracji jonów Ni^{2+} w pozycjach oktaedrycznych, ale nie tylko. W bliskiej podczerwieni związane z jonem Ni^{2+} w pozycjach tetraedrycznych pasmo absorpcji z maksimum dla długości fali ~ 1170 nm przemieszcza się w kierunku dłuższych fal do pozycji ~ 1250 nm odpowiadającej przejściu ${}^3A_2(F) \rightarrow {}^3T_2({}^2F)$ jonu Ni^{2+} w pozycji oktaedrycznej. Jednocze-

śnie zanika pasmo absorpcji z maksimum ~ 900 nm związane, co może wydawać się zaskakujące, z występowaniem jonu Ni^{2+} o koordynacji 5, związanej z jego trygonalnym otoczeniem [26]. W kryształach granatów może dochodzić do nierównomiernego rozkładu jonów domieszkowych prowadzącego do niejednakowego otoczenia centrów optycznie aktywnych i powodującego lokalne zaburzenie symetrii kubicznej [27 - 28].

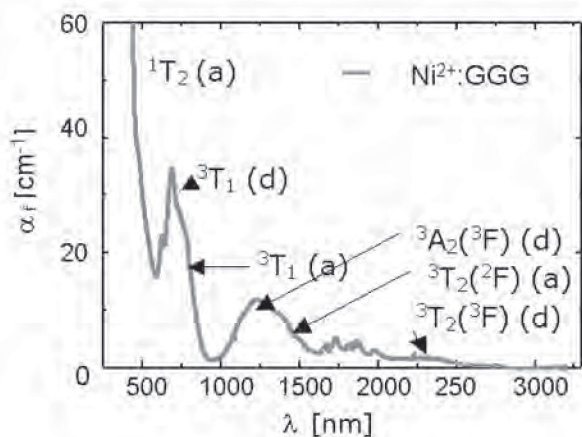


Rys. 20. Widmo absorpcyjne warstw Ni,Ge:GGG i schemat poziomów energetycznych jonu Ni^{2+} w położeniach tetraedrycznych i oktaedrycznych.

Fig. 20. Absorption spectra of Ni,Ge:GGG layers together with energy levels and transitions of Ni^{2+} in tetrahedral and octahedral sites.

Wyniki pomiarów charakterystyk absorpcyjnych warstw Ni,Ge:GGG wskazują, że zwiększanie koncentracji jonów Ge^{4+} w sieci GGG prowadzi do porządkowania struktury krystalicznej i powrotu do symetrii kubicznej. Powiązanie pasm absorpcji

z pozycją jonów Ni^{2+} w sieci warstwy Ni,Ge:GGG przedstawia Rys. 21. Emisji w układzie jonów Ni^{2+} w sieci GGG można oczekiwać jedynie dla jonów znajdujących się w położeniach oktaedrycznych [25], co potwierdziły wstępne pomiary luminescencji warstw Ni,Ge:GGG



Rys. 21. Widmo absorpcyjne warstwy Ni,Ge:GGG i powiązanie pasm absorpcji z pozycją jonów Ni^{2+} w sieci GGG.

Fig. 21. Absorption spectra of Co,Si:YAG layer. Bands of Ni^{2+} ions in the tetrahedral (a) and octahedral (d) sites are presented.

3.4. DOMIESZKOWANIE WARSTW JONAMI Pb

W pracy [22] przedstawiono widma absorpcji warstw Nd:GGG osadzanych w zakresie stosunkowo niskich temperatur wzrostu T_G od 845°C do 940°C i przy przechłodzeniu $\Delta T = T_s - T_G$ dochodzącym do 40°C . Warstwy zawierały pochodzące z topnika jony ołowiu. W przeciwieństwie do widm absorpcji warstw Nd:GGG otrzymanych przez autorów pracy [22], w widmach absorpcji warstw Co,Si:YAG, Co,Ge:GGG i Ni,Ge:GGG zamieszczonych na Rys. 15 - 16 i 20 nie występuje szeroka linia absorpcji z $\lambda_{max} = 550$ nm związana z obecnością w warstwach jonów Pb^{2+} oraz Pb^{4+} [22 - 23]. Linia ta wynika z przejścia typu $\text{Pb}^{2+} + \text{Pb}^{4+} + h\nu \rightarrow \text{Pb}^{3+} + \text{Pb}^{3+}$ [22].

Domieszkowanie warstw jonami Pb^{2+} z roztworu umożliwia tworzenie się w warstwach również jonów Pb^{4+} , ładunek których mogłyby kompensować luki tlenowe. Niekontrolowane wbudowywanie się jonów Pb^{2+} może w przypadku warstw Cr,Mg:YAG i Cr,Mg:GGG oddziaływać na mechanizm kompensacji ładunku, za który odpowiadają jony Mg^{2+} . W warstwach Co,Si:YAG, Co,Ge:GGG i Ni,Ge:GGG jony Pb^{2+} , ładunek których będą kompensować jony Si^{4+} bądź Ge^{4+} mogą wpływać na koncentrację dwuwartościowych jonów Co i Ni. Należy sądzić, że wchodzenie w warstwy jonów Pb może mieć wpływ na mechanizm powstawania w warstwie jonów TM o założonej wartościowości i dodatkowo może ten mechanizm komplikować.

Badania Blanka i in. [24] pokazały, że koncentracja jonów ołowiu N_{Pb} w warstwie granatu maleje z temperaturą wzrostu warstw T_G zgodnie z zależnością:

$$N_{Pb} = \exp(A/RT_G) \quad (8)$$

gdzie: A jest stałą wyznaczoną doświadczalnie.

Z zależności (8) wynika, że decyzja o stosowaniu możliwie wysokiej temperatury wzrostu ($T_G \gg 1000^\circ C$) jest racjonalna ze względu na ograniczenie domieszkowania warstw jonami Pb.

4. PODSUMOWANIE

W zależności od składów wyjściowych określono warunki epitaksjalnego wzrostu warstw GGG i YAG domieszkowanych jonami chromu, kobaltu i niklu. W procesie epitaksji z fazy ciekłej otrzymano warstwy zawierające jony chromu, kobaltu i niklu o zakładanej wartościowości. W wyniku przeprowadzonych prac technologicznych i pomiarów charakterystyk absorpcji optycznej warstw określono wpływ stężenia tlenku domieszki kompensującej ładunek na wartościowość i zajmowane przez jony chromu, kobaltu i niklu pozycje w sieci. W warstwach Cr,Mg:YAG, Cr,Mg:GGG i Co,Ge:GGG jony chromu i kobaltu tworzą układ o mieszanej wartościowości tj. obecne są jednocześnie jony Cr^{4+} , Cr^{3+} i Cr^{5+} oraz jony Co^{2+} i Co^{3+} w pozycjach tetraedrycznych (koordynacja 4) i w pozycjach oktaedrycznych (koordynacja 6). W warstwach Ni,Ge:GGG dwuwartościowe jony niklu sytuują się w pozycjach tetraedrycznych i oktaedrycznych, choć można też doszukiwać się zaburzenia symetrii kubicznej dla niektórych warstw.

Określono relację między składem roztworu wysokotemperaturowego a jego temperaturą nasyce-

nia oraz wartością współczynnika absorpcji warstw. Ustalone doświadczalne zależności umożliwiają określenie parametrów procesu epitaksji zapewniających wzrost warstw YAG i GGG zawierających centra aktywne, jakimi są jony metali przejściowych, o przewidywanej wartościowości i usytuowaniu w sieci. Przedstawione dane doświadczalne są w pełni oryginalne i nie mają odniesienia w znanej autorowi literaturze przedmiotu.

W pracach [5 - 8] przedstawiono wyniki pomiarów zmian współczynnika transmitancji w funkcji gęstości energii promieniowania laserowego otrzymanych przez nas struktur epitaksjalnych Cr,Mg:YAG/YAG, Cr,Mg:GGG/GGG i Co,Si:YAG/YAG. Warstwy Cr,Mg:YAG, Cr,Mg:GGG i Co,Si:YAG są nieliniowymi absorberami. Również warstwy Co,Ge:GGG i Ni,Ge:GGG cechuje absorpcja nieliniowa, o czym wspominamy w komunikacie przedstawionym na 9 Sympozjum Techniki Laserowej [29]. Można więc oczekiwać potencjalnego wykorzystania warstw Co,Ge:GGG i Ni,Ge:GGG, tak jak wcześniej warstw Cr,Mg:YAG, Cr,Mg:GGG i Co,Si:YAG, jako pasywnych modulatorów dobroci rezonatorów laserowych w zakresie długości fali promieniowania od 1 μm do 1,6 μm . Dokładnemu omówieniu i pomiarowi efektu prześwietlania warstw GGG zawierających jony Co^{2+} lub Ni^{2+} oraz oczekiwanym, praktycznym zastosowaniom warstw poświęcana zostanie osobna publikacja.

PODZIĘKOWANIA

Autor pragnie podziękować Pani mgr inż. E. Jurkiewicz-Wegner za wykonanie pomiarów widm transmitancji struktur epitaksjalnych.

Praca została częściowo sfinansowana w ramach projektu badawczego N 515 055 32/4050.

LITERATURA

- [1] Kück S.: Laser-related spectroscopy of ion-doped crystals for tunable solid-state lasers, *Appl. Phys. B*, 72, (2001), 515 - 562
- [2] Jouini A., Yoshikawa A., Guyot Y., Brenier A., Fukuda T., Boulon G.: Potential candidate for new tunable solid-state laser between 1 and 2 μm : Ni^{2+} - doped $MgAl_2O_4$ spinel grown by the micro-pulling-down method, *Optical Materials*, 30, (2007), 41 - 49
- [3] Molva E.: Microchip lasers, *MST NEWS*, 20/97, (1997), 26 - 28
- [4] Materiały z witryny internetowej LETI-CEA, www-leti.cea.fr/leti/Uk/Pages/Optronique/m_poto22.htm
- [5] Sarnecki J., Kopczyński K., Mierczyk Z., Skwarcz J., Młyńczak J.: Struktury epitaksjalne do mikrolaserów

- z pasywną modulacją dobroci rezonatora, *Elektronika*, XLVI, 2 - 3, (2005), 71-72
- [6] Kopczyński K., Sarnecki J., Młyńczak J., Mierczyk Z., Skwarcz J.: Comparison of technology and laser properties of epitaxially grown 1.06 μm and eye safe microchip laser, *Proceedings SPIE*, 5958, (2005), 5958E1-5958E8
- [7] Sarnecki J., Kopczyński K., Mierczyk Z., Skwarcz J., Młyńczak J.: Liquid-phase epitaxy growth and characterization of Co,Si:YAG thin film saturable absorber, *Optical Materials*, 27, (2004), 445 - 448
- [8] Sarnecki J., Kopczyński K., Epitaksja z fazy ciekłej struktur mikrolaserowych Cr,Mg:YAG/Yb:YAG, *Materiały Elektroniczne*, 35, 1, (2007), 5 - 20
- [9] Sarnecki J., Malinowski M., Skwarcz J., Jabłoński R., Mazur K., Litwin D., Sass J.: Liquid phase epitaxial growth and characterization of Nd:YAG/YAG structures for thin film lasers, *Proceedings SPIE*, 4237, (2000), 5 - 11
- [10] Sarnecki J.: Otrzymywanie epitaksjalnych warstw granatów dla techniki laserowej, Praca Doktorska, ITME 2005
- [11] Bonner W. A.: Epitaxial growth of garnets for thin film lasers, *J. of Electronic Materials*, 3, (1974), 193 - 208
- [12] Robertson J., Van Tol M., Heynen J., Smits W., De Boer T.: Thin single crystalline phosphor layers grown by liquid phase epitaxy, *Philips J. Res.*, 35, (1980), 354 - 371
- [13] Shannon R. D., Prewitt C. T.: Effective ionic radii in oxides and fluorides, *Acta Cryst.*, B25, (1969), 925 - 946
- [14] Blank S. L., Nielsen J. W.: The growth of magnetic by liquid phase epitaxy, *J. Cryst. Growth*, 17, (1972), 302 - 311
- [15] Poradnik fizyko-chemiczny, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1974
- [16] Feldman R., Shimony Y., Burshtein: Dynamics of chromium ion valence transformation in Cr,Ca:YAG crystals use Z. d as laser gain and passive Q-switching media, *Opt. Mat.*, 24, (2003), 333-344
- [17] Haibo R., Jianbo Ch., Zonglin H., Tao G., Huarong G.: The growth and absorption characterization of Cr,Ca:YAG by liquid-phase epitaxy, *J. Cryst. Growth*, 236, (2002), 191-196
- [18] Ishii T., Ogasawara K., Adachi H., Tanaka I.: Multiplet structures of tetrahedrally coordinated Cr^{4+} and Cr^{5+} in $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, *Appl. Phys. Lett*, 78, (2001), 2154-2156
- [19] Padlyak B.V., Nosenko A.E., Maksimienko V.M., Kravchishin V.V.: Electron spin resonance spectroscopy of Cr^{5+} ions in $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ single crystals, *Physics of the Solid State*, 35, (1993), 1185-1190
- [20] Mierczyk Z.: Nieliniowe absorbery - Badania właściwości, technologia i wybrane zastosowania, Monografie WAT, Warszawa 2000
- [21] Stultz R. D., Camargo M. B., Birnbaum M.: Divalent uranium and cobalt saturable Q-switches at 1.5 μm , *OSA Proceedings on Advanced Solid-State Lasers*, 24, (1995), 460 - 464
- [22] Gerhardt G., Kleine-Börger J., Beilschmidt L., Frommeyer M., Dötsch H.: Efficient channel-waveguide laser in Nd:GGG at 1.062 μm wavelength, *Appl. Phys. Lett.*, 75, (1999), 1210 - 1212
- [23] Randoshkin V. V., Belovolov A. M., Belovolov M. I., Vasil'eva N. V., Dianov E. M., Stashun, K. V. Timoshchkin M. I.: Growth and luminescence of epitaxial $\text{Yb}_{0.3}\text{Er}_x\text{Gd}_{2.7-x}\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ films, *Quantum Electronics*, 28, (1998), 225 - 227
- [24] Blank S. L., Hewitt B. S., Shick L. K., Nielsen J. W.: Magnetism and Magnetic Materials, *A.I.P. Conf. Proc.*, 10, (1973), 256 - 270, A.I.P., New York
- [25] Zannoni E., Cavalli E., Toncelli A., Toncelli M., Bettinelli M.: Optical spectroscopy of $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$: Ni^{2+} , *J.Phys.Chem. Solids*, 60, (1999), 449 - 455
- [26] Khonthon S., Morimoto S., Ohishi Y.: Luminescence characteristics of Ni^{2+} ion-doped glasses and glass-ceramics in relation to its coordination number, *J.Solid Mech.Mat.Eng.*, 1, (2007), 439 - 446
- [27] Dong J., Lu K.: Noncubic symmetry in garnet structures studied using extended x-ray - absorption fine-structure spectra, *Phys. Rev. B*, 43, (1991), 8808 - 8821
- [28] Antic-Fidancev E., Hölsä J., Lastusaari M., Lupe A.: Dopant-host relationships in rare-earth oxides and garnets doped with trivalent rare-earth ions, *Phys. Rev. B*, 64, (2001), 195108
- [29] Sarnecki J., Malinowski M., Kopczyński K., Kaczkan M., Piramidowicz R., Młyńczak J., Maciejewska M.: Epitaksjalne warstwy $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ zawierające jony Co^{2+} i Ni^{2+} , Materiały 9 Sympozjum Techniki Laserowej, (2009), 115
- [30] Wood D. L., Remeika J. P.: Optical absorption of tetrahedral Co^{3+} and Co^{2+} in garnets, *J. Chem. Phys.*, 46, (1967), 3595
- [31] 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, *J. Cryst. Growth*, 56, (1982), 576-580

SUMMARY

THE INFLUENCE OF HIGH TEMPERATURE SOLUTION COMPOSITION ON TRANSITION METAL IONS VALENCY IN YAG AND GGG EPITAXIAL LAYERS

Liquid phase epitaxy from high temperature solution was used to grow YAG and GGG epitaxial

layers doped chromium, cobalt and nickel ions with required valency. Analysis of the absorption spectra shows the influence of transition metal oxide and charge compensator oxide molar ratio in the high temperature solution on the concentration and sites occupancy of Cr^{4+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Co^{2+} and Ni^{2+} ions in YAG and GGG layers. The dependence between composition of high temperature solution and layer absorption coefficients was estimated.

Key words: LPE, YAG, GGG, transition metals ion, high temperature solution, saturation temperature, ion valency absorption spectrum