

# OKREŚLENIE KONCENTRACJI I WSPÓŁCZYNNIKA SEGREGACJI AKTYWNYCH JONÓW ZIEM RZADKICH W WARSTWACH EPITAKSJALNCH I STRUKTURACH FALOWODOWYCH YAG

Jerzy Sarnecki

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

**Streszczenie:** Korzystając z wyników pomiarów dyfrakto-metrycznych określono niedopasowanie sieciowe pomiędzy warstwą i podłożem w zależności od składu warstw YAG domieszkowanych jonami ziem rzadkich. Z wyznaczonych wartości różnic stałych sieciowych oszacowano koncentrację jonów ziem rzadkich domieszkujących warstwy YAG oraz określono współczynniki segregacji tych jonów. Szerokość pików dyfrakcyjnych posłużyła do oceny jakości strukturalnej warstw.

**Słowa kluczowe:** LPE, YAG, stała sieci, współczynnik segregacji jonu, koncentracja jonów

## DETERMINATION OF CONCENTRATION AND THE SEGREGATION COEFFICIENT OF ACTIVE RARE EARTH IONS IN YAG EPITAXIAL LAYERS AND WAVEGUIDE STRUCTURES

**Abstract:** Using X-ray diffraction measurements, the lattice mismatch between the layer and the substrate was determined as a function of composition of YAG layers doped with rare earth ions. The determined values of the difference between the film and substrate lattice constants allowed the estimate of the concentration of the rare earth ions in the YAG epitaxial layers and determination of the segregation coefficients of these ions. The width of the diffraction peaks was used to evaluate the structural quality of the layers.

**Key words:** LPE, YAG, lattice constant, segregation coefficient, ions concentration

## 1. WSTĘP

Dynamiczny rozwój optoelektroniki wiąże się z poszukiwaniem i badaniem nowych materiałów aktywnych optycznie, które można zastosować w systemach transmisji sygnałów optycznych czy

systemach optycznego przechowywania i przetwarzania informacji. Istotnym elementem każdego takiego systemu jest właściwe źródło promieniowania koherentnego o wysokiej sprawności i odpowiednio miniaturowych rozmiarach, które jednocześnie umożliwiają skuteczne i ograniczające straty sprzężenie z torem transmisyjnym systemu. Wymagania takie mogą spełniać struktury aktywne w postaci falowodów planarnych generujące promieniowanie w szerokim zakresie spektralnym. Układy wykonane w technologii planarnej umożliwiają uzyskanie wyższej sprawności sprzężenia z promieniowaniem pompującym laserowych diod półprzewodnikowych w porównaniu z włóknami światłowodowymi. Geometria falowodu planarnego pozwala na otrzymanie bardzo wysokich gęstości promieniowania umożliwiających uzyskanie efektów nieliniowych m. in. takich, jak konwersja wzbudzenia czy też emisja kooperatywna.

W ITME od około dekady prowadzone są prace poświęcone otrzymywaniu, badaniom i analizie właściwości spektroskopowych i generacyjnych epitaksjalnych warstw falowodowych granatu itrowo - glinowego  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) domieszkowanych aktywnymi jonami ziem rzadkich RE takimi jak Nd, Pr, Yb, Tm, Dy [1 - 6] oraz Tb. Warstwy RE:YAG i struktury falowodowe osadzano w procesie epitaksji z fazy ciekłej – LPE (*Liquid Phase Epitaxy*) [7 - 8].

Wytworzenie aktywnego falowodu epitaksjalnego granatu YAG wymaga wzrostu wartości współczynnika załamania warstwy  $n_F$  w stosunku do współczynnika załamania podłoża  $n_S$  minimum o  $10^{-2}$  (dla  $\lambda \approx 1 \mu m$ ). Częściowe podstawienie jonów  $Al^{3+}$  przez jony  $Ga^{3+}$  prowadzi do wzrostu wartości  $n_F$  warstwy i jednoczesnego wzrostu wartości stałej sieci warstwy  $a_F$ . Wzrost wartości stałej sieci można skompensować obojętnymi jonami  $Lu^{3+}$  o mniejszym

promieniu jonowym w porównaniu z promieniem jonu  $Y^{3+}$ , tak aby niedopasowanie stałych sieci warstwy  $a_F$  i podłoża  $a_S$  mieściło się w dopuszczalnym zakresie niedopasowania  $\Delta a \approx \pm 0,02 \text{ \AA}$ , dla którego możliwy jest wzrost monokrystalicznych warstw RE:YAG na podłożu YAG.

Ocenę jakości strukturalnej otrzymanych warstw i struktur falowodowych RE:YAG oraz określenie względnego niedopasowania stałych sieci podłoża i warstwy umożliwiły pomiary z wykorzystaniem wysokorozdzielczej dyfraktometrii rentgenowskiej. Dodatkową choć niebagatelną korzyścią wynikającą z pomiarów dyfraktometrycznych było oszacowanie koncentracji wprowadzonych do warstw jonów ziem rzadkich i galu oraz wyznaczenie współczynników segregacji tych jonów przy wzroście warstw YAG metodą LPE z roztworu wysokotemperaturowego.

## 2. EPITAKSJA WARSTW RE:YAG

Wzrost epitaksjalny warstw granatów z fazy ciekłej zachodzi z przechłodzonego roztworu wysokotemperaturowego. Fazę granatu np.  $Y_3Al_5O_{12}$  tworzą tlenki  $Al_2O_3$  i  $Y_2O_3$  rozpuszczone w topniku  $PbO - B_2O_3$ . Proces epitaksji odbywa się warunkach izotermicznych metodą zanurzeniową [9].

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  $R_i$  [10]. Tak więc dla warstw YAG domieszkowanych jonami ziem rzadkich oraz jonami Ga współczynniki molowe definiuje się jako:

$$R_1 = \frac{[Al_2O_3]}{\sum [RE_2O_3]}, \quad R_2 = \frac{[Al_2O_3]}{[Ga_2O_3]}, \quad (2.1)$$

$$R_3 = \frac{[PbO]}{[B_2O_3]},$$

$$R_4 = \frac{[\sum RE_2O_3 + Al_2O_3 + Ga_2O_3]}{[\sum RE_2O_3 + Al_2O_3 + Ga_2O_3 + PbO + B_2O_3]},$$

$$R_5 = \frac{[Y_2O_3]}{[\sum RE_2O_3]},$$

gdzie RE = Nd, Yb, Pr, Lu, Tm, Dy, Tb oraz Y.

Faza mieszanych granatów  $(YRE)_3(AlGa)_5O_{12}$  może krystalizować w szerokim przedziale współczynników molowych  $R_i$ . Skład warstwy jest funkcją zarówno składu wyjściowego, jak i parametrów procesu epitaksji.

Przy wzroście warstw domieszkowanych granatów z fazy ciekłej zachodzi zjawisko segregacji domieszki, które powoduje różnice koncentracji domieszki w rosnącej warstwie i roztworze wysokotemperaturowym. Miarą tej różnicy jest współczynnik segregacji określony dla roztworów rozcieńczonych, a z takimi mamy do czynienia w przypadku procesu LPE warstw YAG, jako:

$$k = C_S/C_L, \quad (2.2)$$

gdzie  $C_S$  i  $C_L$  są odpowiednio ułamkami molowymi (koncentracjami) domieszki w warstwie i roztworze.

Domieszkowanie warstwy YAG jonami  $RE^{3+}$  oraz  $Ga^{3+}$  polega w istocie na podstawianiu części jonów  $Y^{3+}$  w pozycjach dodekaedrycznych jonami np.  $Nd^{3+}$  i  $Lu^{3+}$ , zaś jonów  $Al^{3+}$  jonami  $Ga^{3+}$ . Skład docelowej warstwy falowodowej przedstawia wzór  $Y_{3-x-y}Nd_xLu_yAl_{5-z}Ga_zO_{12}$ .

Współczynniki segregacji jonów neodymu  $k_{Nd}$  i galu  $k_{Ga}$  można określić następująco:

$$k_{Nd} = \frac{\frac{x}{3}}{\frac{[Nd_2O_3]}{[Nd_2O_3] + [Y_2O_3]}} = \frac{x(1 + R_5)}{3}, \quad (2.3)$$

$$k_{Ga} = \frac{\frac{z}{5}}{\frac{[Ga_2O_3]}{[Ga_2O_3] + [Al_2O_3]}} = \frac{z(1 + R_2)}{5}. \quad (2.4)$$

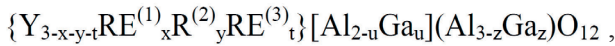
Analogicznie definiuje się współczynniki segregacji innych jonów, które zajmują określone miejsca w komórce granatu.

## 3. WPLYW SKŁADU CHEMICZNEGO NA STAŁĄ SIECI DOMIESZKOWANYCH WARSTW YAG

Skład chemiczny kryształu granatu determinuje jego własności strukturalne i optyczne. Własności te decydują o przydatności epitaksjalnych struktur granatów w zastosowaniach laserowych. Skład warstw

falowodowych YAG, w których część jonów itru w pozycjach dodekaedrycznych jest zastąpiona innymi jonami z grupy lantanowców, a w miejsce jonów glinu głównie w położenia tetraedryczne [11], wchodzą jony galu, opisano wzorem:

(3.1)



gdzie np.:  $RE^{(1)} = Nd$  lub  $Pr$ ,  $RE^{(2)} = Yb$  oraz  $RE^{(3)} = Lu$

Kryształ mieszanego granatu jest w istocie roztworem stałym o własnościach zależnych od koncentracji kationów lokujących się w poszczególnych pozycjach sieci. Zmiana składu chemicznego kryształu mieszanego granatu powoduje liniową zmianę stałej sieci. Wartość stałej sieci można wyznaczyć z interpolacji stałych sieci kryształów granatu (*end – member garnet*) tworzących roztwór stały, uwzględniając procentowy ich udział w roztworze stałym o danym składzie (reguła Vegarda). Kontrola wartości stałej sieci warstwy i możliwość jej zmian w wymaganym zakresie jest zasadniczym problemem związanym z epitaksją domieszkowanych warstw YAG.

Perfekcja strukturalna epitaksjalnych warstw granatów zależy od niedopasowania sieciowego i wywołanych nim naprężeń w warstwie. Blank i Nielsen [10] zaobserwowali, że dopuszczalny zakres niedopasowania stałych sieci podłoża  $a_s$  granatu gadolinowo - galowego ( $Gd_3Ga_5O_{12}$  - GGG) i warstwy  $a_f$  granatu magnetycznego  $EuEr_2Fe_{5-x}Ga_xO_{12}$ , mieści się, dla temperatury pokojowej w przedziale od  $-0,018 \text{ \AA}$  (ściskanie warstw) do  $+0,013 \text{ \AA}$  (rozciąganie warstw). Różnica stałych sieciowych  $\Delta a = a_s - a_f$  powyżej wartości  $+0,013 \text{ \AA}$  powodowała pękanie warstw, natomiast dla wartości poniżej  $-0,018 \text{ \AA}$  obserwowano wzrost określany terminem *faceting growth*. Zbliżony przedział niedopasowania cechował wzrost warstw  $Eu:GGG (\pm 0,015 \text{ \AA})$  na podłożu GGG [12]. W przypadku epitaksji na podłożu YAG warstw YAG domieszkowanych jonami z grupy lantanowców pękanie warstw zachodziło poczynając od  $\Delta a \approx 0,01 \text{ \AA}$ , natomiast dolna wartość zakresu niedopasowania odpowiadała różnicy stałych sieci  $\Delta a \approx -0,02 \text{ \AA}$  [13].

Do oceny jakości strukturalnej warstw i określenia względnego niedopasowania stałych sieci warstw i podłoża zastosowana została metoda wysokorozdzielczej dyfraktometrii rentgenowskiej. Wyznaczenie wartości względnego niedopasowania zdefiniowanego jako:  $\Delta a/a_s = (a_s - a_f)/a_s$  umożliwiło

wyliczenie wartości różnicy stałych sieci, a następnie wartości stałej sieci warstwy epitaksjalnej  $a_f$ .

Dla kryształów granatów wartość stałej sieci kryształu można obliczyć zgodnie z doświadczalną zależnością Strockiej [14]:

(3.2)

$$a = b_0 + b_1 r_{VIII} + b_2 r_{VI} + b_3 r_{IV} + b_4 r_{VIII} r_{IV} + b_5 r_{VIII} r_{VI},$$

gdzie:  $a$  jest stałą sieci granatu,  $b_0 \dots b_5$  współczynnikami doświadczalnymi oraz  $r_{VIII}$ ,  $r_{VI}$  i  $r_{IV}$  średnimi promieniami poszczególnych jonów w pozycjach dodekaedrycznych, oktaedrycznych i tetraedrycznych.

Wzór (3.2) został wyprowadzony przyjmując założenie, że średni promień jonowy dla danych węzłów sieci w jakie wchodzą jony domieszkujące jest funkcją koncentracji tych jonów oraz że ich rozkład w możliwych dla danego kationu pozycjach jest przypadkowy [14]. Dla kryształu granatu opisanego ogólnym wzorem  $\{C_{3-x}C'_x\}[A_{2-y}A'_y](D_{3-z}D'_z)O_{12}$  średni promień kationu dla pozycji dodekaedrycznej  $r^{VIII}$ , oktaedrycznej  $r^{VI}$  i tetraedrycznej  $r^{IV}$  dany jest kolejnymi zależnościami:

$$r^{VIII} = r_C^{VIII} + \frac{x}{3} (r_C^{VIII} - r_C^{VIII}), \quad (3.3)$$

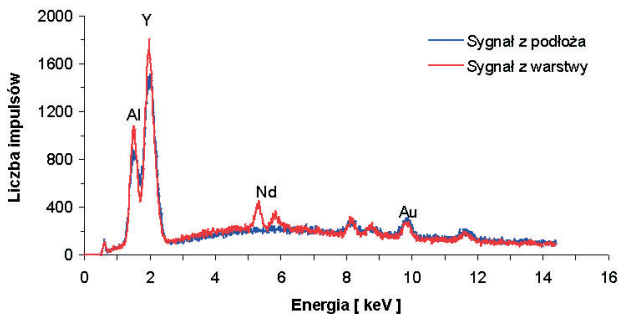
$$r^{VI} = r_A^{VI} + \frac{y}{2} (r_A^{VI} - r_A^{VI}), \quad (3.4)$$

$$r^{IV} = r_D^{IV} + \frac{z}{3} (r_D^{IV} - r_D^{IV}). \quad (3.5)$$

Do oszacowania koncentracji jonów domieszkujących otrzymane warstwy skorzystano ze wzorów (3.2) – (3.5) przyjmując do obliczeń wartości efektywnych promieni poszczególnych kationów przedstawione w pracy Shannona i Prewitta [11].

Wyznaczenie koncentracji jonu domieszki ze zmian wartości stałej sieci spowodowanej obecnością tego jonu w warstwie jest zasadne w sytuacji kiedy warstwy nie są domieszkowane jonami  $Pb^{2+}$  z topnika. To niekorzystne zjawisko skutecznie ograniczyła wysoka temperatura wzrostu powyżej  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Wskazują na to jakościowe pomiary składu warstwy wykonane z wykorzystaniem mikros sondy elektronowej. Porównanie widm fluorescencji rentgenowskiej wzbudzonej wiązką elektronów w podłożu i warstwie przedstawia Rys. 1. W warstwie zarejestrowana została dodatkowo w stosunku do podłoża linia L pochodząca od neodymu. Nie zaobserwowano innych pierwiastków w tym Pb. Uzyskany wynik po-

twierdza obserwacje Robertsona [12] oraz Gualtieri [15] iż w warstwach YAG otrzymanych w temperaturze wzrostu powyżej 1000 °C nie stwierdzono obecności jonów ołowiu.



**Rys. 1.** Widmo fluorescencji rentgenowskiej struktury Nd: YAG/YAG. Pomiar przeprowadzono na szlifie z napyłoną warstwą Au prostopadłym do powierzchni płytki.  
**Fig. 1.** X-ray fluorescence spectrum of the Nd: YAG/ YAG epitaxial structure. The measurement was performed on the edge of the structure perpendicular to its surface, with an Au deposited layer.

#### 4. NIEDOPASOWANIE STAŁYCH SIECI STRUKTUR RE, Ga: YAG/YAG JAKO MIARA KONCENTRACJI JONÓW RE W WARSTWIE EPITAKSJALNEJ

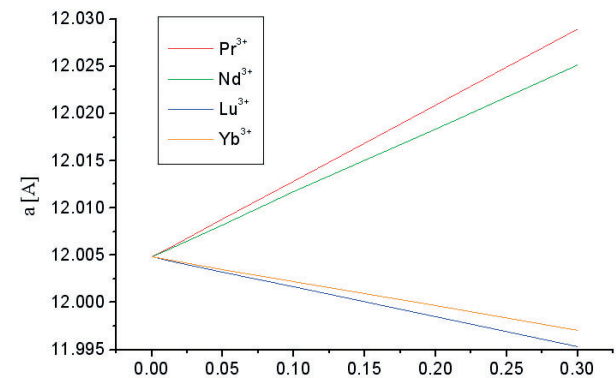
Pomiary dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) struktur epitaksjalnych przeprowadzono z użyciem wysoko-rozdzielczego quasi-równoległego dyfraktometru rentgenowskiego z monochromatorem Ge (400) będącego w posiadaniu ITME [16]. Układ ten zapewnia otrzymanie monochromatycznej, o małej rozbieżności wiązki pierwotnej Cu  $K_{\alpha 1}$  z dyspersją długości fali  $\Delta\lambda/\lambda \approx 2,8 \times 10^{-4}$ , gdzie  $\Delta\lambda = 3,8 \times 10^{-3}$  Å jest różnicą długości fali dubletu  $K_{\alpha 1}$  i  $K_{\alpha 2}$  promieniowania Cu  $K_{\alpha}$ . Pomiary przeprowadzono w symetrycznym odbiciu 444 YAG [17]. Stosunkowo nieznaczna absorpcja linii Cu  $K_{\alpha 1}$  w warstwie epitaksjalnej pozwalała na jednoczesną rejestrację pików dyfrakcyjnych pochodzących od warstwy i podłoża dla struktur z warstwą epitaksjalną o grubości do 10  $\mu\text{m}$ . Przeprowadzone badania dyfrakcji rentgenowskiej umożliwiły wyznaczenie różnic stałych sieci w kierunku prostopadłym do granicy rozdziału podłoże warstwa  $\Delta a^{\perp}/a_s = (a_s - a_F^{\perp})/a_s$ . Wyniki badań w odbiciu symetrycznym nie pozwalają na określenie stopnia relaksacji warstw i jednoznaczne stwierdzenie czy warstwy są sieciowo koherentne z podłożem YAG.

Jon	Położenie {c} $r_c$ [Å]	Położenie [a] $r_a$ [Å]	Położenie (d) $r_d$ [Å]
Y <sup>3+</sup>	1,019		
Nd <sup>3+</sup>	1,109		
Pr <sup>3+</sup>	1,126		
Yb <sup>3+</sup>	0,985	0,858	
Lu <sup>3+</sup>	0,977	0,848	
Tm <sup>3+</sup>	0,99	0,869	
Dy <sup>3+</sup>	1,03		
Tb <sup>3+</sup>	1,04		
Al <sup>3+</sup>		0,535	0,39
Ga <sup>3+</sup>		0,61	0,47

**Tab. 1.** Promienie wybranych jonów zajmujących położenia dodekaedryczne {c} oktaedryczne [a] i tetraedryczne (d) w sieci granatu wg Shannona i Prewitta [12].

**Tab. 1.** Ionic radii of selected ions occupying dodecahedral {c}, octahedral [a] and tetrahedral (d) sites in the garnet lattice given by Shannon and Prewitt [12].

W Tab. 1. zestawiono wartości promieni jonów w zależności od zajmowanych przez te jony pozycji w sieci [11].



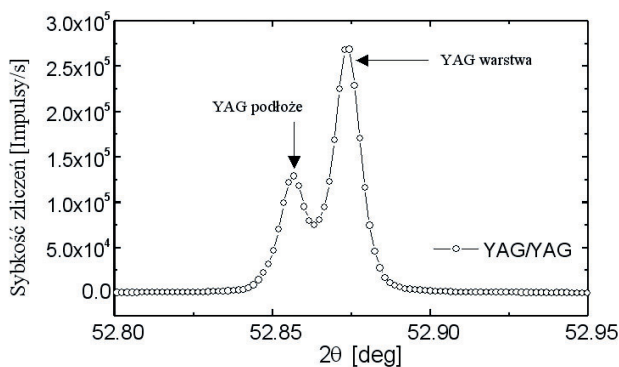
**Rys. 2.** Stała sieci  $Y_{3-x}RE_xAl_5O_{12}$  w funkcji koncentracji wybranych jonów  $RE^{3+}$ .

**Fig. 2.** Lattice constant of  $Y_{3-x}RE_xAl_5O_{12}$  as a function of concentration of selected  $RE^{3+}$  ions.

Przy domieszkowaniu warstw YAG jonami Nd<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> wartość stałej sieci rośnie. Wprowadzenie w miejsce jonów Y<sup>3+</sup> jonów Lu<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> czy Yb<sup>3+</sup> obniża wartość stałej sieci granatu itrowo-glinowego. Liniową zmianę stałej sieci mieszanego granatu o składzie  $Y_{3-x}RE_xAl_5O_{12}$  w funkcji koncentracji jonów  $RE^{3+} = Nd^{3+}, Pr^{3+}, Lu^{3+}$  i Yb<sup>3+</sup> obliczoną ze wzorów (3.2) – (3.5) dla wartości promieni jonowych zamieszczonych w Tab. 1 przedstawiono na Rys. 2. Zwiększenie o 1 at. % koncentracji jonów Nd<sup>3+</sup> czy Pr<sup>3+</sup> w kryształach YAG prowadzi do wzrostu wartości stałej sieci odpowiednio o  $2,1 \times 10^{-3}$  Å i  $2,45 \times 10^{-3}$  Å.

#### 4.1. Warstwy YAG

Dyfraktogram struktury epitaksjalnej YAG/YAG przedstawia Rys. 2. Wynika z niego, że wartości stałych sieci warstwy epitaksjalnej i podłoża YAG różnią się. Odległość kątowna pików dyfrakcyjnych  $\Delta\theta_{444} = \theta_s - \theta_f$  wynosi  $\sim -26''$ . Wartość względnego niedopasowania  $\Delta a^+/a_s = (a_s - a_f)/a_s$  obliczona w funkcji  $\sin\theta_f/\sin\theta_s$  wynosi  $2,53 \times 10^{-4}$ . Pik dla mniejszej wartości  $\theta_s$  pochodzi od podłoża, co oznacza, że stała sieci podłoża jest większa niż warstwy. Różnicę stałych sieci  $\Delta a = a_s - a_f = 0,003 \text{ \AA}$  wyliczono dla stałej sieci  $a_s = 12,008 \text{ \AA}$  monokryształu YAG, z którego wykonano podłoża do procesów epitaksji.



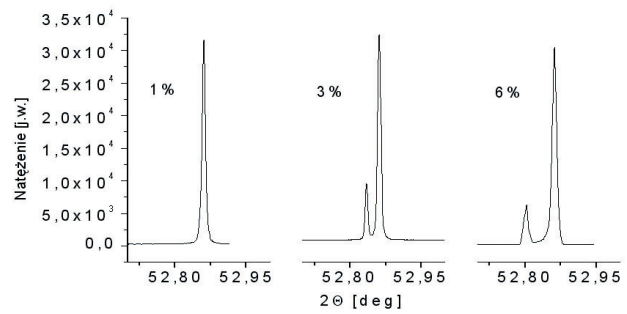
**Rys. 3.** Krzywa dyfraktometryczna struktury YAG/YAG.  
**Fig. 3.** X-ray rocking curve of the YAG/YAG structure.

Stała sieci warstwy  $Y_3Al_5O_{12}$  otrzymanej w procesie LPE wynosi wobec tego  $\sim 12,005 \text{ \AA}$ . Podobne były obserwacje autorów prac [8,18]. Zgodnie jednak z ich danymi różnica stałych sieci podłoża YAG i warstwy YAG wynosiła, odpowiednio  $\sim 0,0025 \text{ \AA}$  i  $0,004 \text{ \AA}$ .

#### 4.2. Struktury falowodowe YAG z aktywnymi jonami Nd, Pr i Yb

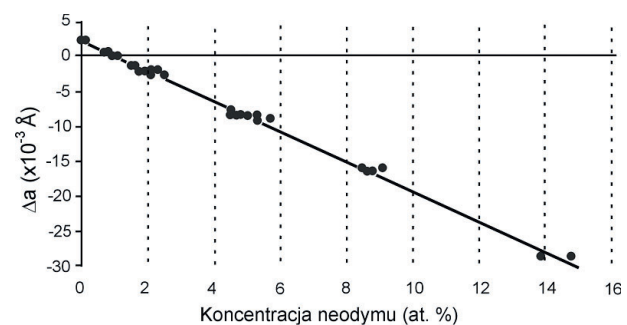
W warstwach  $Y_{3-x}Nd_xAl_5O_{12}$  dla koncentracji jonów  $Nd^{3+} \sim 1 \text{ at. \%}$  stała sieci podłoża i warstwy są zbliżone. Krzywe dyfraktometryczne struktur epitaksjalnych Nd: YAG/YAG o różnej koncentracji jonów  $Nd^{3+}$  w warstwie zamieszczone w publikacji [17] przedstawia Rys. 4. Pojedynczy pik powstał z nałożenia wiązki odbitej od podłoża i warstwy. Symetryczność piku świadczy o dobrym dopasowaniu stałych sieci podłoża i warstwy.

Piki z mniejszymi wartościami kąta  $\theta$  pochodzą od warstwy, które mają większą stałą sieci od podłoża YAG i są w stanie naprężonym (ściskanie).



**Rys. 4.** Dyfraktogramy struktur Nd: YAG/YAG z różnymi koncentracjami jonów  $Nd^{3+}$  w warstwie epitaksjalnej.

**Fig. 4.** X-ray diffraction patterns of the Nd: YAG/YAG structures with a different concentration of  $Nd^{3+}$  ions in the layers.



**Rys. 5.** Wartość  $\Delta a^+$  w zależności od koncentracji jonów  $Nd^{3+}$  w warstwie epitaksjalnej Nd: YAG [13].

**Fig. 5.** The value of  $\Delta a^+$  depending on the concentration of  $Nd^{3+}$  ions in the Nd: YAG epitaxial layer [13].

Wyliczona różnica stałych sieci  $\Delta a^+$  zawiera dwa człony: stały wynikający z  $\Delta a^+_{YAG/YAG} \approx 2,5 \times 10^{-3} \text{ \AA}$  oraz zmienny, związany ze wzrostem koncentracji jonów neodymu w warstwie, tak jak to przedstawia w ślad za pracą [13] Rys. 5.

W Tab. 2 wraz z współczynnikami molowymi  $R_p$ , wyznaczonymi doświadczalnie wartościami względnego niedopasowania  $\Delta a^+/a_s$ , stałą sieci warstwy epitaksjalnej  $a^+_f$ , koncentracjami jonów  $Nd^{3+}$  i obliczonymi dla tych koncentracji wartościami współczynnika segregacji  $k^+_{Nd}$  przedstawiono oczekiwane w warstwach Nd: YAG koncentracje jonów neodymu obliczone dla wartości współczynnika segregacji  $k_{Nd}$  wynoszącej 0,15, wyznaczonej przez autorów prac [8, 13].

Dla struktur Pr: YAG/YAG określono względne niedopasowanie sieciowe  $\Delta a^+/a_s$  i różnicę stałych sieci  $\Delta a^+$ , która posłużyła do obliczenia koncentracji i współczynnika segregacji jonów prazeodymu. Wyniki przedstawiono w Tab. 2.

Wprowadzenie do warstw Nd: YAG jonów galu, które wchodzą w pozycje zajmowane przez jony

Nr próbki	$R_1$	$R_5$	$N_{RE}$ [at.%] Nd, Pr *	$\Delta a^+ / a_s \cdot 10^{-4}$	$\Delta a^+ [\text{Å}]$ $10^{-3}$	Koncentracja $N_x$ at. %		$k_{Nd}^\perp$
$Y_{3-x}Nd_xAl_5O_{12}$ i								
4	5,0	14,0	1,0	0	0	0,033	1,1	0,16
7	4,1	3,5	3,3	-4,8	-5,76	0,108	3,6	0,16
13	3,4	1,75	5,45	-10,2	-12,2	0,183	6,1	0,18
$Y_{3-x}Pr_xAl_5O_{12}$						Koncentracja $N_{Pr}$ at. %		$k_{Pr}^\perp$
Pr:2	5,0	21,0	0,45	2,4	2,9	0,018	0,6	0,13
Pr:11	4,1	3,6	2,2	-1,9	-2,3	0,084	2,8	0,13
Pr:15	2,7	1,05	4,9	-7,7	-9,24	0,169	5,6	0,12
$Y_{2,97}Nd_{0,03}Al_{5-z}Ga_zO_{12}$ ( $R_1 = 5,0$ )								
Nr próbki	$R_2$	$R_5$	$\Delta a^+ / a_s$ $10^{-4}$	$\Delta a^+ [\text{Å}]$ $10^{-3}$	$a^+ [\text{Å}]$	Koncentracja $N_z$ at. %		$k_{Ga}^\perp$
NdGa:2	11,55	13,99	-5,3	-6,36	12,0144	0,125	2,5	0,31
NdGa:6	5,775	13,99	-11,8	-14,16	12,0224	0,285	5,7	0,38
NdGa:10	2,888	13,99	?	$\geq -100$	-		$\sim 10^*$	
NdGa:14	12,0	13,9	-5,8	-6,96	12,015	0,140	2,8	0,36
NdGa:17	6,0	13,9	-13,4	-16,1	12,0292	0,32	6,4	0,44
NdGaLu:3	2,888	7,82	-19,5	-23,4	12,0314			
NdGaLu:9	2,887	4,98	-8,2	-9,84	12,0178			
NdGaLu:19	2,887	3,41	$\sim 0$					

\* Oczekiwane koncentracje  $N_{RE}$  jonów Nd i Pr obliczono dla współczynników segregacji, odpowiednio:  $k_{Nd} = 0,15$  [13],  $k_{Pr} = 0,1$  (dla procesu Czochralskiego)

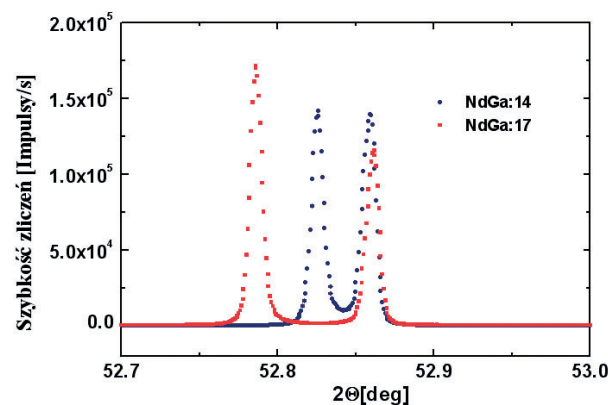
**Tab. 2.** Wyniki pomiarów XRD struktur epitaksjalnych Nd: YAG/YAG, Pr:YAG/YAG oraz Nd, Lu, Ga: YAG/YAG, koncentracje jonów domieszkowych ich współczynniki segregacji.

**Tab. 2.** The results of XRD measurements of the Nd: YAG /YAG, Pr:YAG/YAG and Nd, Lu, Ga: YAG/YAG epitaxial structures, the concentration of dopant ions and their segregation coefficients.

glinu powoduje wzrost wartości współczynnika załamania warstwy i w efekcie ma doprowadzić do otrzymania warstwy falowodowej.

Niedopasowanie stałych sieci podłoża YAG i warstwy  $Y_{3-x}Nd_xAl_5O_{12}$  (gdzie  $x \approx 0,03$ ) informuje o wpływie domieszkowania jonami  $Ga^{3+}$  na stałą sieci warstwy i umożliwia oszacowanie koncentracji jonów galu w warstwach. Obrazy dyfraktometryczne struktur epitaksjalnych  $Y_{2,97}Nd_{0,03}Al_{5-z}Ga_zO_{12}/YAG$  przedstawia Rys. 6. Koncentracja jonów  $Nd^{3+}$  jest w warstwach jednakowa i wynosi  $\sim 1$  at. %, co odpowiada wartości parametru składu  $x = 0,03$ . Piki dyfrakcyjne dla mniejszych wartości kąta  $\theta$  pochodzą od warstw. Położenie pików dyfrakcyjnych warstw otrzymanych z rosnącą wyjściową koncentracją  $Ga_2O_3$  przesuwa się w kierunku mniejszych kątów  $\theta$  wraz ze wzrostem wartości stałej sieci warstwy. Stałe sieci warstw  $Y_{2,97}Nd_{0,03}Al_{5-z}Ga_zO_{12}$  są większe od stałych sieci podłoża YAG. Liniową zmianę stałej

sieci granatu  $Y_{3-x}Nd_xAl_5O_{12}$  w funkcji koncentracji jonów  $Ga^{3+}$  wyliczono zgodnie z modelem Strockiej [14]. Wzrost koncentracji jonów  $Ga^{3+}$



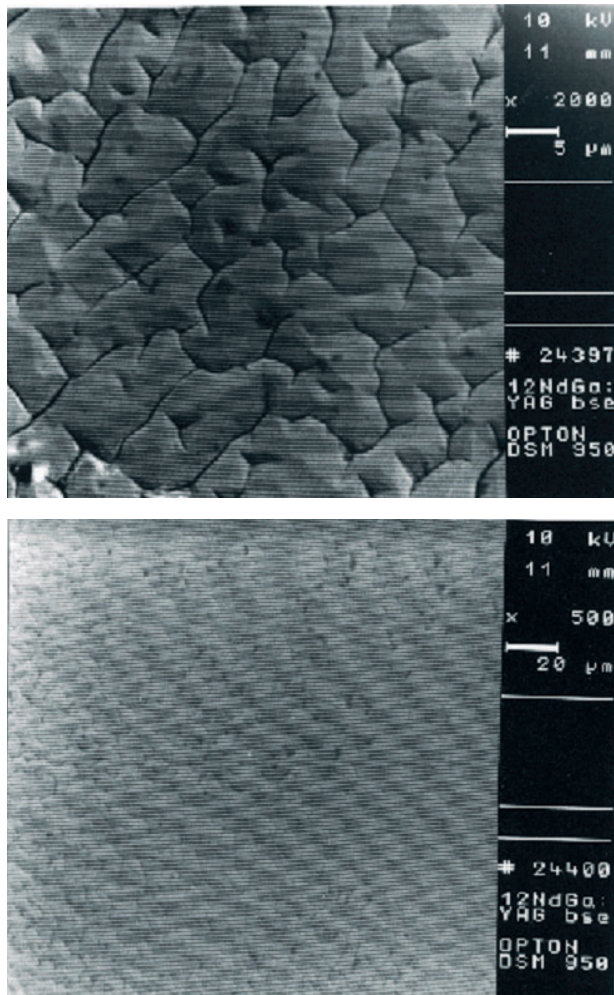
**Rys. 6.** Krzywa dyfraktometryczna struktur epitaksjalnych  $Y_{2,97}Nd_{0,03}Al_{5-z}Ga_zO_{12}/YAG$ .

**Fig. 6.** X-ray rocking curve of the  $Y_{2,97}Nd_{0,03}Al_{5-z}Ga_zO_{12}/YAG$  structures.

o 1 at. % wiąże się ze wzrostem wartości stałej sieci o  $2,5 \times 10^{-3} \text{ \AA}$ . Z wyznaczonych wartości  $\Delta a^\perp$  określono koncentrację jonów  $\text{Ga}^{3+}$  w warstwach, a następnie współczynnik segregacji jonów galu zdefiniowany jako:  $k_{\text{Ga}} = z(1 + R_2)/5$ . Otrzymane wyniki pomiarów przedstawiono w Tab. 2.

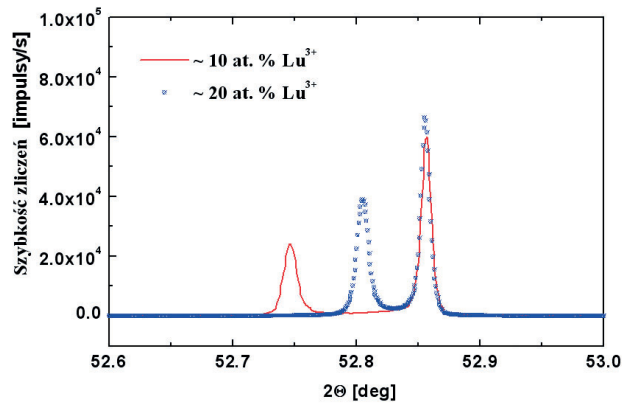
Zwiększenie w składzie wyjściowym ilości  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ( $R_2 = 2,9$ ) spowodowało wzrost warstw określane terminem *faceting growth*, wynikający z dużego niedopasowania stałych sieci [10,13]. Na Rys. 7. przedstawiono obraz powierzchni takiej warstwy uzyskany za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego.

Zmniejszenie różnicy stałych sieci  $\Delta a$  umożliwiło domieszkowanie warstw jonami  $\text{Lu}^{3+}$ . Efekt ten ilustruje dla dwóch koncentracji jonów  $\text{Lu}^{3+}$  (Rys. 8). Koncentrację jonów lutetu w warstwach wyliczono przyjmując, że współczynnik segregacji jonów



**Rys. 7.** Obraz powierzchni warstwy odpowiadający ukierunkowanemu wzrostowi naturalnych ścianek kryształu granatu (*faceting growth*).

**Fig. 7.** Faceting growth of the Nd,Ga:YAG film.



**Rys. 8.** Dyfraktogramy struktur  $\text{Y}_{3-x-t}\text{Nd}_x\text{Lu}_t\text{Al}_{5-z}\text{Ga}_z\text{O}_{12}/\text{YAG}$ .  
**Fig. 8.** X-ray diffraction patterns of the  $\text{Y}_{3-x-t}\text{Nd}_x\text{Lu}_t\text{Al}_{5-z}\text{Ga}_z\text{O}_{12}/\text{YAG}$  structures.

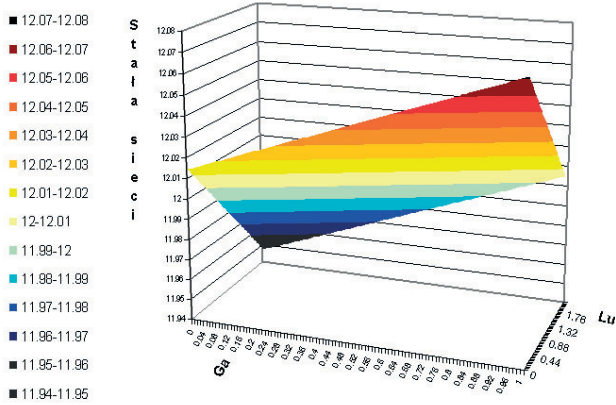
lutetu  $k_{\text{Lu}} = 2,0$  [13]. Skład wyjściowy roztworu wysokotemperaturowego przeznaczony do epitaksji warstw falowodowych  $\text{Y}_{3-x-y}\text{Nd}_x\text{Lu}_y\text{Al}_{5-z}\text{Ga}_z\text{O}_{12}$  zamieszczono w Tab. 2.

Niedopasowaną sieciowo warstwę  $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Al}_{5-z}\text{Ga}_z\text{O}_{12}$  oznaczoną w Tab. 2. jako NdGa:10 (*faceting growth*) oraz warstwę zawierającą jony lutetu  $\text{Y}_{3-x-y}\text{Nd}_x\text{Lu}_y\text{Al}_{5-z}\text{Ga}_z\text{O}_{12}$  (NdGaLu: 3) otrzymano dla tego samego stężenia wyjściowego  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ( $R_2 = 2,9$ ) w roztworze wysokotemperaturowym. Wpływ obecności jonów  $\text{Lu}^{3+}$  w warstwie jest ewidentny. Jak wynika z pomiarów XRD przedstawionych na Rys. 8 mimo znacznego niedopasowania  $\Delta a^\perp = -0,023 \text{ \AA}$ , nastąpił wzrost warstwy monokrystalicznej  $\text{Y}_{3-x-y}\text{Nd}_x\text{Lu}_y\text{Al}_{5-z}\text{Ga}_z\text{O}_{12}$ . Dalsze domieszkowanie jonami lutetu prowadziło do zmniejszenia różnicy stałych sieci, tak jak to przedstawia Rys. 8.

Wpływ koncentracji jonów  $\text{Lu}^{3+}$  i  $\text{Ga}^{3+}$  na stałą sieci granatu  $\text{Y}_{3-x-y}\text{Nd}_x\text{Lu}_y\text{Al}_{5-z}\text{Ga}_z\text{O}_{12}$  przedstawiono na Rys. 9. Stałą sieci obliczono z zależności (3.2) – (3.5). W warstwach  $\text{Y}_{3-x-y}\text{Nd}_x\text{Lu}_y\text{Al}_{5-z}\text{Ga}_z\text{O}_{12}$  koncentracja jonów  $\text{Nd}^{3+}$  i  $\text{Ga}^{3+}$  jest stała. Optymalne są takie wartości parametrów składu  $y$  i  $z$  dla których  $a_f \approx a_s$ . Najlepsze dopasowanie stałych sieci dla struktur  $\text{Y}_{2,97-y}\text{Nd}_{0,03}\text{Lu}_y\text{Al}_{5-z}\text{Ga}_z\text{O}_{12}/\text{YAG}$  uzyskano dla warstwy NdGaLu: 19 otrzymanej ze składu o najwyższym stężeniu wyjściowym  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  ( $R_5 = 3,41$ ). Dyfraktogram takiej struktury przedstawia Rys. 10.

Składem wyjściowym do epitaksji falowodowych warstw laserowych  $\text{Y}_{3,0-x-y-t}\text{Nd}_x\text{Lu}_y\text{Yb}_t\text{Al}_{5-z}\text{Ga}_z\text{O}_{12}$  [19] zawierających równocześnie jony Nd i Yb był skład z którego otrzymano warstwę o zbliżonych stałych sieci warstwy i podłoża (NdGaLu: 19), uzupełniony o tlenek  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  w proporcji  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3 = 20$ .

Częściowe podstawienie w miejsce jonów  $\text{Y}^{3+}$



**Rys. 9.** Stała sieci granatu  $Y_{2,97-y}Nd_{0,03}Lu_yAl_{5-z}Ga_zO_{12}$  w funkcji parametrów składu y i z.

**Fig. 9.** Lattice constant of  $Y_{2,97-y}Nd_{0,03}Lu_yAl_{5-z}Ga_zO_{12}$  garnet as a function of the y and z composition parameters.

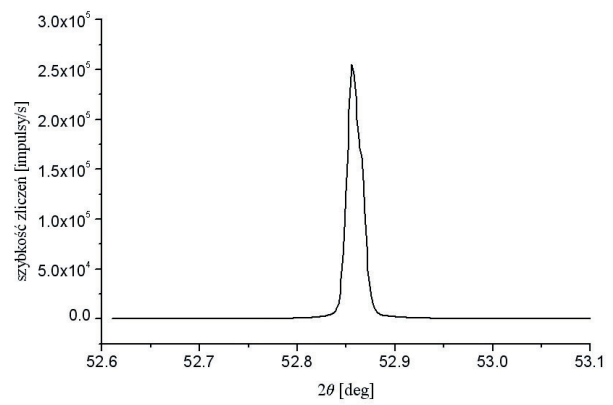
jonów  $Yb^{3+}$  powoduje zmniejszenie stałej sieci. Ze zmierzonej odległości kątowej pików dyfrakcyjnych  $\Delta\theta_{444} = \theta_S - \theta_F - 27''$  wynikało, że stała sieci podłoża YAG jest większa od stałej sieci warstwy i  $\Delta a = 3,1 \times 10^{-3} \text{ \AA}$  ( $\Delta a/a_S = 2,64 \times 10^{-4}$ ). Trzykrotne zwiększenie koncentracji tlenków  $Nd_2O_3$  i  $Yb_2O_3$  w składzie wyjściowym nieznacznie przesunęło względem siebie piki pochodzące od podłoża i warstwy dając w efekcie  $\Delta\theta_{444} = -41''$  ( $\Delta a/a_S = 4,03 \times 10^{-4}$ ) i niedopasowanie sieciowe  $\Delta a = 4,8 \times 10^{-3} \text{ \AA}$ .

Wyznaczone dla struktur Pr, Yb: YAG/YAG odległości kątowe pików  $\Delta\theta_{444}$ , względne niedopasowanie  $\Delta a^\perp/a_S$  oraz  $\Delta a^\perp$  zestawiono w Tabeli 3. W celu otrzymania warstw falowodowych Pr, Yb: YAG ( $\Delta n \geq 0,01$ ) skład 4 (Tab. 3) wzbogacono o tlenek galowy  $Ga_2O_3$  ( $R_2 = 2,9$ ), co prowadziło do

Nr	$R_1$	$R_2$	$R_5$	$\Delta\theta [ '' ]$	$\Delta a^\perp/a \times 10^{-4}$	$\Delta a^\perp \times 10^{-3} [ \text{\AA} ]$
$Y_{3,0-x-y-t}Nd_xLu_yYb_tAl_{5-z}Ga_zO_{12}$						
1	4,0	2,887	2,93	- 27	2,65	3,1
2	3,37	2,887	1,705	- 41	4,03	4,8
$Y_{3-x-y}Pr_xYb_yAl_5O_{12}$						
3	4,82	-	10,91	- 67	6,46	7,8
4	4,41	-	5,21	- 201	9,82	11,8
$Y_{3-x-y-t}Pr_xYb_yLu_tAl_{5-z}Ga_zO_{12}$						
5 (t = 0)	4,41	2,9	5,21	403	-19,7	-23,6
6	4,0	2,9	3,17	32	-3,16	-3,8

**Tab 3.** Wyniki pomiarów XRD struktur epitaksjalnych YAG zawierających jony  $Yb^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$  i  $Lu^{3+}$ .

**Tab. 3.** The results of XRD measurements of the YAG epitaxial structures containing  $Yb^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$  and  $Lu^{3+}$  ions.



**Rys. 10.** Dyfraktogram dopasowanej sieciowo struktury  $Y_{2,97-y}Nd_{0,03}Lu_yAl_{5-z}Ga_zO_{12}/YAG$ .

**Fig. 10.** X-ray diffraction pattern of the lattice matched  $Y_{2,97-y}Nd_{0,03}Lu_yAl_{5-z}Ga_zO_{12}/YAG$  structure.

oczekiwanego zwiększenia stałej sieci warstwy. Sumaryczny wpływ jonów  $Pr^{3+}$  i  $Ga^{3+}$  spowodował znaczne niedopasowanie stałych sieci warstwy i podłoża, jakie w efekcie prowadziło do wzrostu określanego jako *faceting growth* (Rys. 7). Dodanie tlenku lutetowego (skład 6) umożliwiło wzrost monokrystalicznej warstwy  $Y_{3-x-y-t}Pr_xYb_yLu_tAl_{5-z}Ga_zO_{12}$ . Różnica stałych sieci dla struktury falowodowej  $Y_{3-x-y-t}Pr_xYb_yLu_tAl_{5-z}Ga_zO_{12}/YAG$  zmalała do wartości  $\Delta a = \approx -3,8 \times 10^{-3} \text{ \AA}$ .

Przedstawione w Tab. 2. koncentracje jonów neodymu, prazeodymu i galu obliczono dla niedopasowania sieciowego w kierunku prostopadłym do granicy rozdziału warstwa - podłoże  $\Delta a^\perp$  bez przeliczania różnicy stałych sieci  $\Delta a = a_S - a_F$  do stanu bez naprężeń [20 - 21].

Oszacowana z pomiarów XRD wartość współczynnika segregacji jonów  $Nd^{3+}$   $k_{Nd}^\perp$  mieści się w przedziale 0,16 - 0,18, czyli jest zbliżona do przyjmowanej przy monokryształizacji Nd:YAG metodą Czochralskiego wartości oraz wartości  $k_{Nd} = 0,15$  przedstawionej w pracy [8]. Wyznaczona z pomiarów dyfraktometrycznych wartość współczynnika segregacji  $k_{Nd}^\perp$ , która posłużyła do obliczenia kolejnych składów wyjściowych do epitaksji warstw zawierających jony neodymu obarczona jest kilkuprocentowym błędem wynikającym z nieprzeliczenia wartości  $\Delta a^\perp$  do stanu bez naprężeń, ponieważ  $\Delta a^\perp > \Delta a$  [21]. Wartość współczynnika  $k_{Nd}^\perp$  należy przyjąć jako wiel-



kość użyteczną do przewidywania składu warstw w codziennej praktyce technologicznej, nie zaś jako bezwzględnie wyznaczoną stałą. Uwaga ta dotyczy również współczynników segregacji jonów praeodymu  $k_{Pr}^{\perp}$  czy galu  $k_{Ga}^{\perp}$ . Wartość współczynnika segregacji jonów praeodymu  $k_{Pr}^{\perp} = 0,12 - 0,13$  jest zawyżona ze wspomnianych wyżej powodów. Dla procesów wyciągania monokryształów Pr: YAG metodą Czochralskiego przyjmuje się  $k_{Pr} \approx 0,1$ . Współczynnik segregacji jonów galu  $k_{Ga}$  obliczony ze składu wyjściowego i składu warstwy Nd,Yb,Ga:YAG zamieszczonego w pracy [22] wynosi  $\sim 0,28$ . W danym przypadku wartość współczynnika  $k_{Ga}^{\perp}$  zawierała się w przedziale  $0,31 - 0,44$  i zależała od wyjściowego stężenia  $Ga_2O_3$  potwierdzając tym samym wpływ składu wyjściowego na efektywność wchodzenia jonów galu w sieć YAG, sygnalizowany w pracy [13].

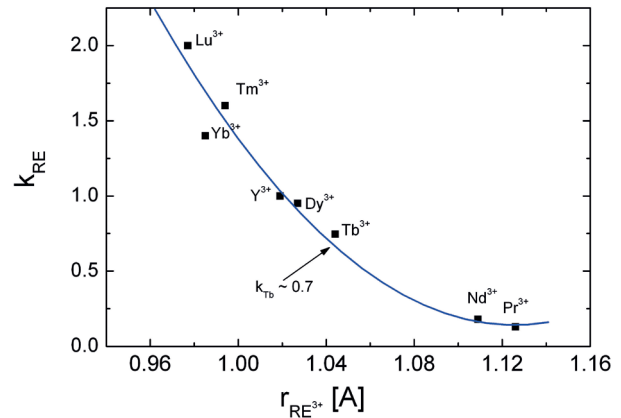
### 4.3. Promień jonowy a współczynnik segregacji

W przypadku epitaksji warstw YAG domieszko- wanych jonami dysprozu i terbu zasadniczym utrudnieniem była nieznajomość wartości współczynnika segregacji tych jonów.

Wyznaczone wyżej wartości współczynnika segregacji jonów Nd i Pr oraz przedstawione w pracy [13] wartości dla jonów Lu, Tm i Yb można powiązać z ich promieniami jonowymi, a tym samym mówiąc w swobodnym uproszczeniu z „łatwością” sytuowania się tych jonów w pozycje dodekaedryczne w sieci granatu itrowo – glinowego. Wartości współczynników segregacji jonów ziem rzadkich  $k_{RE}$  w zależności od ich promieni jonowych przedstawiono na Rys. 11.

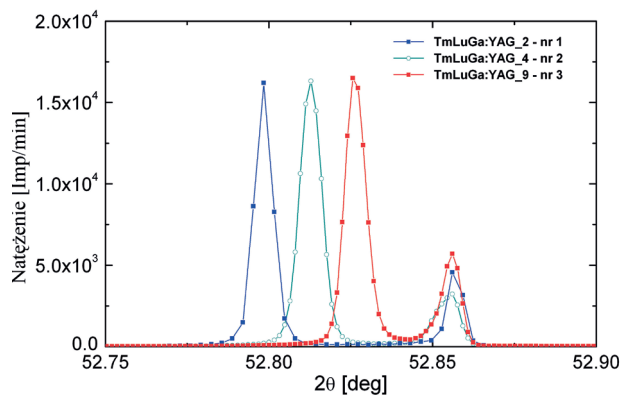
Eksperymentalną zależność współczynników segregacji jonów ziem rzadkich od ich promieni jonowych można przedstawić wielomianem trzeciego stopnia  $k_{RE} = A + B_1 r_{RE} + B_2 (r_{RE})^2 + B_3 (r_{RE})^3$  gdzie  $A = 515,82$ ,  $B_1 = -1356,48$ ,  $B_2 = 1248,49$ ,  $B_3 = -376,48$ . Przebieg dopasowanej krzywej pozwolił na określenie wartości współczynnika segregacji jonów terbu  $k_{Tb}$ , dysprozu  $k_{Dy}$ , których wartości nie były znane, jak również na skorygowanie wartości współczynnika segregacji jonów tulu  $k_{Tm}$ . Te wartości współczynników segregacji przyjęto do wyliczenia składu wyjściowego (zbioru współczynników  $R_i$ ) przy epitaksji warstw Dy: YAG, Tb:YAG i Tm:YAG.

Zgodnie z modelem przedstawionym w pracy [14]



**Rys. 11.** Współczynnik segregacji jonu ziem rzadkiej w zależności od promienia jonowego

**Fig. 11.** Segregation coefficient of a rare earth ion versus the ionic radius.

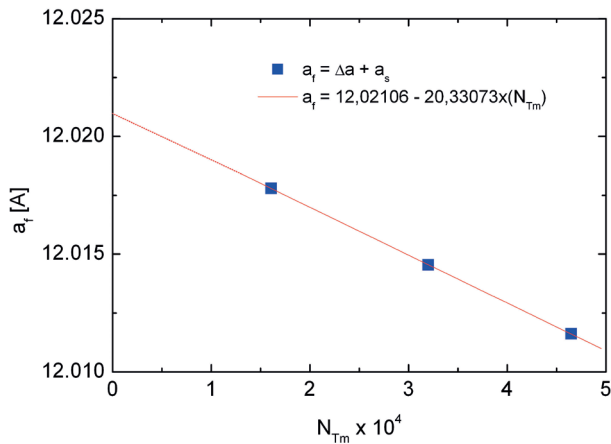


**Rys. 12.** Dyfraktogramy struktur  $Y_{3-x-y}Tm_xLu_yAl_{5-z}Ga_zO_{12}/YAG$ . Numery odpowiadają składom wyjściowym z rosnącym stężeniem  $Tm_2O_3$  (Rys. 13)

**Fig. 12.** X-ray diffraction patterns of the epitaxial  $Y_{3-x-y}Tm_xLu_yAl_{5-z}Ga_zO_{12}/YAG$  structures. The numbers correspond to the melt compositions with an increasing concentration of  $Tm_2O_3$  (Fig. 13).

zwiększenie koncentracji jonów  $Tm^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$  i  $Tb^{3+}$  o 1 at. % w warstwie YAG powoduje w przypadku jonów  $Tm^{3+}$  zmniejszenie stałej sieci Tm: YAG o  $\sim 5,2 \times 10^{-4}$  Å i prowadzi do wzrostu wartości stałej sieci warstw Dy: YAG o ok.  $3 \times 10^{-4}$  Å i Tb: YAG o  $\sim 6,3 \times 10^{-4}$  Å. Informacja ta w powiązaniu z przyjętymi wartościami współczynników segregacji umożliwiła określenie zakresu niedopasowania stałych sieci i dzięki temu określenie składów wyjściowych, dla których można było oczekiwać monokrystalicznego wzrostu warstw RE: YAG (RE = Tm, Dy, Tb). Oczekiwania te mogły potwierdzić badania XRD.

Rysunek 12 przedstawia dyfraktogramy otrzymanych epitaksjalnych struktur falowodowych  $Y_{3-x-y}Tm_xLu_yAl_{5-z}Ga_zO_{12}/YAG$ . Pik dla mniejszej



**Rys. 13.** Stała sieci warstwy falowodowej  $Y_{3-x-y}Tm_xLu_yAl_{5-z}Ga_zO_{12}$  w funkcji ułamka molowego  $Tm_2O_3$  w składzie wyjściowym.

**Fig. 13.** Lattice constant of the  $Y_{3-x-y}Tm_xLu_yAl_{5-z}Ga_zO_{12}$  waveguide layer- as a function of the  $Tm_2O_3$  mole fraction in the melt.

Nr	$C_{Tm}$	$\Delta Q$ [arcs]	$\Delta a^+/a \times 10^{-4}$	$\Delta a^+ \times 10^{-3} [\text{Å}]$
1	$1,61 \times 10^{-4}$	104	-10,82	-12,99
2	$3,2 \times 10^{-4}$	77	-8,11	-9,74
3	$4,65 \times 10^{-4}$	53	-5,67	-6,81

**Tab. 4.** Wyniki pomiarów niedopasowania stałych sieci w strukturach falowodowych TmLuGa:YAG/YAG.  $C_{Tm}$  oznacza ułamek molowy  $Tm_2O_3$  w roztworze.

**Tab. 4.** The results of the lattice mismatch measurements of the TmLuGa:YAG/YAG waveguide where  $C_{Tm}$  means the  $Tm_2O_3$  molar ratio in the solution.

wartości  $2\theta$  pochodzi od warstwy, czyli stała sieci podłoża jest mniejsza niż warstwy. Odległość kąto- wa pików dyfrakcyjnych  $\Delta\theta_{444} = \theta_s - \theta_f$  maleje ze wzrostem stężenia  $Tm_2O_3$  w roztworze co świadczy o zmniejszaniu się wartości stałej sieci warstwy w miarę wzrostu w warstwie koncentracji jonów  $Tm^{3+}$ . Na Rys. 13 przedstawiono zmianę wartości stałych sieci warstwy  $a_f$  w zależności od ułamka molowego  $Tm_2O_3$  w roztworze wysokotemperatu-

rowym.

Wyznaczone z pomiarów dyfraktometrycznych odległości kąto- we pików  $\Delta\theta_{444}$ , względne niedopa- sowanie  $\Delta a^+/a_s$  oraz różnica stałych sieci warstwy i podłoża  $\Delta a$  dla struktur falowodowych TmGaLu: YAG zestawiono w Tab. 4. Wartości względnego nie- dopasowania  $\Delta a^+/a_s$  tak jak poprzednio, nie były przeliczane dla stanu bez naprężeń.

W celu otrzymania warstw falowodowych ( $\Delta n \geq 0,01$ ) skład wyjściowy zawierał tlenek  $Ga_2O_3$  ( $R_2 = 2,887$ ). Z Rys. 13 wynika, że wartość stałej sieci warstwy  $Y_{3-y}Lu_xAl_{5-z}Ga_zO_{12}$ , nie zawierającej jonów  $Tm^{3+}$  powinna wynosić  $\sim 12,021 \text{ Å}$ . Dla założonej koncentracji jonów  $Ga^{3+}$  (11,5 at. %) i  $Lu^{3+}$  (20 at. %) w warstwie, wynikającej ze składu wyjściowego obliczona wartość stałej sieci warstwy  $Y_{2,64}Lu_{0,36}Al_{4,4}Ga_{0,6}O_{12}$  jest bliska i wynosi 12,018 Å, czyli różni się mniej niż 0,1%.

Pomiary niedopasowania stałych sieci warstwy falowodowej i podłoża pozwoliły oszacować kon- centrację jonów  $Tm^{3+}$  w warstwach i zweryfikować założoną wartość współczynnika segregacji jonów  $T^{3+}$  ( $k_{Tm} = 1,4$ ) [13] przyjętą przy obliczaniu składu wyjściowego. Oczekiwane i wyznaczone koncentra- cje jonów tulu zestawiono w Tab. 5.

Otrzymane wartości koncentracji jonów  $Tm^{3+}$  wskazują, że do obliczenia składu wyjściowego od jakiego zależy oczekiwana wartość  $N_{Tm}$  przyjęto zbyt niską wartość współczynnika segregacji jonów tulu  $k_{Tm} = 1,4$ . Wartość  $k_{Tm}$  jest większa, wynosi  $\sim 1,6$  i jest zbliżona do wartości wynikającej z przebiegu zależności współczynnika segregacji jonów ziem rzadkich w pozycjach dodekaedrycznych  $k_{RE}$  od ich promieni jonowych, jak to ilustruje Rys. 11.

Na Rys. 14 przedstawiono dyfraktogramy struktur epitaksjalnych  $Y_{3-x-y}Dy_xLu_yAl_{5-z}Ga_zO_{12}$ /YAG o najwyższej i najniższej koncentracji jonów  $Dy^{3+}$ . Pik dla mniejszej wartości  $2\theta$  pochodzi od warstwy co świadczy, że stała sieci podłoża jest mniejsza niż warstwy. Z Rys. 14 wynika, że odległość kąto- wa

Nr	$C_{Tm}$	$\Delta a^+ [\text{Å}]$	$\Delta N_{Tm}$ [at. %]	$N_{Tm}$ (wyznaczona) [at. %]	$N_{Tm}$ (oczekiwana dla $k_{Tm} = 1,4$ ) [at. %]
1	$1,61 \times 10^{-4}$	0,00327	6,3	6,3	$\sim 4,8$
2	$3,2 \times 10^{-4}$	0,00325	6,2	13,5	$\sim 9,5$
3	$4,65 \times 10^{-4}$	0,00293	5,6	18,1	$\sim 13,5$

gdzie  $\Delta a^+ = a_{i+1} - a_i = 0, 1, 2, 3$  ( $a_i$  – stała sieci warstwy falowodowej dla kolejnych składów wyjściowych,  $a_0 = 12,02106 \text{ Å}$  jest wartością stałej sieci warstwy  $Y_{2,64}Lu_{0,36}Al_{4,4}Ga_{0,6}O_{12}$ ),  $\Delta N_{Tm}$  jest zmianą koncentracji jonów  $Tm^{3+}$  wynikającą z różnicy stałych sieci  $\Delta a^+$  i  $N_{Tm}$  oznacza koncentrację jonów  $Tm^{3+}$  w warstwie falowodowej.

**Tab. 5.** Koncentracja jonów  $Tm^{3+}$  w zależności od ułamka molowego  $Tm_2O_3$  w roztworze.

**Tab. 5.** Concentration of  $Tm^{3+}$  versus the  $Tm_2O_3$  molar ratio in the solution.

Warstwa	$\Delta a^I$ [Å] wyznaczona	$\Delta a^{II}$ [Å] obliczona	$\Delta a^I - \Delta a^{II}$ [Å]	$N_{Dy}$ [at. %]	$k_{Dy}$
DyLuGa:YAG_12	$-22,3 \times 10^{-3}$	$-17,1 \times 10^{-3}$	$-5,2 \times 10^{-3}$	$\sim 17,3$	$\sim 0,95$

**Tab. 6.** Wyznaczone eksperymentalnie  $\Delta a^I$  i obliczone wartości  $\Delta a$  oraz oszacowana koncentracja jonów  $Dy^{3+}$  warstwie i wynikająca z niej wartość  $k_{Dy}$ .

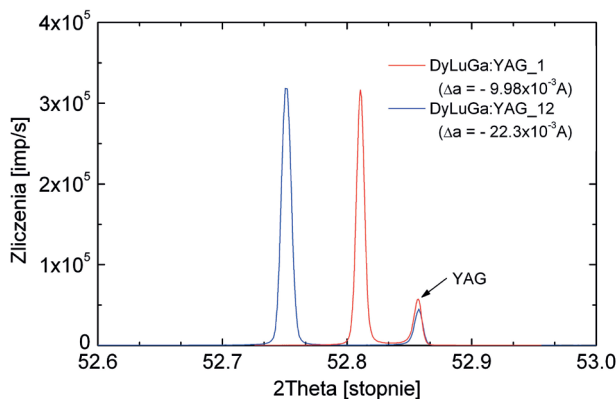
**Tab. 6.** Experimentally determined value of  $\Delta a^I$  and calculated value of  $\Delta a$  together with the estimated concentration of  $Dy^{3+}$  ions in the layer and the value of the dysprosium ions segregation coefficient  $k_{Dy}$ .

pików dyfrakcyjnych  $\Delta\theta_{444} = \theta_S - \theta_F$  zwiększyła się wraz ze wzrostem stężenia  $Dy_2O_3$  w roztworze, choć w tym konkretnym przypadku efekt ten został wzmocniony dodatkową, celową zmianą składu warstw. W badanych warstwach falowodowych DyLuGa:YAG, podobnie jak w warstwach TmLuGa:YAG, koncentracja jonów  $Ga^{3+}$  jest stała i wynosi około 11,3 at.%. W warstwie DyLuGa:YAG\_12 z najwyższą koncentracją jonów dysprozu obniżono koncentrację jonów  $Lu^{3+}$  z  $\sim 30$  at. % do  $\sim 21,5$  at. % celem uzyskania czytelnego oddzielenia pików pochodzących od warstw.

W Tab. 6. zestawiono wyznaczone i obliczone dla hipotetycznej warstwy bez jonów dysprozu wartości  $\Delta a$ . Z różnicy wyznaczonych i obliczonych wartości  $\Delta a$  oszacowano koncentrację jonów dysprozu i zweryfikowano poprawność przyjętej do obliczeń zgodnie z Rys. 11, wartości współczynnika segregacji jonów dysprozu  $k_{Dy} = 0,85$ . Z Tab. 6 wynika, że wartość współczynnika segregacji jonów dysprozu wynosi  $\sim 0,95$  Wartość ta jest rozsądnie zbliżona do zakładanej. Należy pamiętać, że bez znajomości rzeczywistego składu warstw można jedynie szacować wartość  $k_{Dy}$ , bez możliwości określenia jak dużym błędem może być obciążona przyjęta wartość  $k_{Dy}$ .

Z dyfraktogramów struktur epitaksjalnych Tb:YAG/YAG o najwyższej uzyskanej koncentracji jonów terbu  $\sim 5$  at. % wyznaczono różnicę wartości stałych sieci warstwy i podłoża co umożliwiło oszacowanie koncentracji domieszkowych jonów terbu a w konsekwencji określenie wartości współczynnika segregacji jonów terbu  $k_{Tb}$ . Wartość współczynnika segregacji  $k_{Tb}$  określona z pomiarów XRD wynosi  $\sim 0,75$ . Do obliczenia składów wyjściowych przyjęto wartość  $k_{Tb} = 0,7$  jaka wynikała z Rys. 11. Zestawienie tych dwóch wartości  $k_{Tb}$  przewidywanej i oszacowanej z niedopasowania sieciowego świadczy o przydatności przedstawionej na Rys. 11 zależności współczynnika segregacji jonów RE od ich promieni jonowych do szacowania koncentracji jonów ziem rzadkich w warstwach RE:YAG wytwarzanych w procesie LPE.

Przeprowadzone badania dyfraktometryczne struktur epitaksjalnych YAG domieszkowanych niektórymi, aktywnymi optycznie jonami ziem rzadkich pozwoliły również ocenić jakość strukturalną otrzymanych warstw. Szerokości połówkowe pików dyfrakcyjnych (FWHM) pochodzących od warstw i podłoża YAG są zbliżone. Porównanie szerokości połówkowych pików dla kilku różnych składów



**Rys. 14.** Dyfraktogramy struktur  $Y_{3-x-y}Dy_xLu_yAl_{5-z}Ga_zO_{12}/YAG$  otrzymanych ze składów, w których ułamek molowy  $Dy_2O_3$  wynosi  $1,1 \times 10^{-5}$  i  $9,9 \times 10^{-4}$ .

**Fig. 14.** X-ray diffraction patterns of the  $Y_{3-x-y}Dy_xLu_yAl_{5-z}Ga_zO_{12}/YAG$  epitaxial structures grown from the melts with the  $Dy_2O_3$  mole fraction equal to  $1.1 \times 10^{-5}$  and  $9.9 \times 10^{-4}$ .

Warstwa	FWHM ["]
YAG <sub>EPI</sub>	12,6
$Y_{3-x}Nd_xAl_{5-z}Ga_zO_{12}$	14,4 – 15,6
$Y_{3-x-t}Nd_xLu_tAl_{5-z}Ga_zO_{12}$	14,4 – 15,6
$Y_{3-x}Pr_xAl_5O_{12}$	18,0 – 19,1
$Y_{3-x-t}Pr_xLu_yAl_{5-z}Ga_zO_{12}$	19,0
$Y_{3-x-y}Dy_xLu_yAl_{5-z}Ga_zO_{12}$	14 - 15
$Y_{3-x-y}Tm_xLu_yAl_{5-z}Ga_zO_{12}$	15
YAG - podłoże	$\sim 11$

**Tab. 7.** Szerokości połówkowe pików dyfrakcyjnych (FWHM) warstw i podłoża.

**Tab. 7.** The FWHM of the diffraction peaks of the epitaxial layers and the YAG substrate.

warstw i podłoża YAG zawarto w Tab. 7. Szerokości połówkowe pików dyfrakcyjnych (FWHM) warstw i RE: YAG i warstw falowodowych mieszczą się w przedziale 14" – 19", co w zestawieniu z 11" dla podłoża YAG dowodzi wysokiej perfekcji struktury krystalicznej warstw falowodowych.

## 5. PODSUMOWANIE

Możliwość oszacowania koncentracji jonów domieszkujących warstwy YAG była jedynie dodatkowym, choć bardzo użytecznym wynikiem rentgenowskich badań dyfraktometrycznych, które służyły ocenie poprawności strukturalnej warstw i określeniu niedopasowania sieciowego. Kłopoty z określeniem składu warstw spowodowane brakiem odpowiednich wzorców wymaganych przy pomiarach metodą rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej, jak również nieskuteczność metody SIMS w przypadku materiałów dielektrycznych spowodowała, że badania XRD stały się praktycznie jedynym dostępnym, przy wszystkich ograniczeniach, sposobem określenia składu warstw granatu itrowo – glinowego domieszkowanego wybranymi jonami ziem rzadkich.

Koncentrację jonów ziem rzadkich Nd, Pr, Tm, Yb, Lu, Dy i Tb oraz jonów Ga obliczono dla niedopasowania sieciowego w kierunku prostym do międzypowierzchni warstwa - podłoże bez przeliczenia wartości różnicy stałych sieci  $\Delta a$  do stanu bez naprężeń. Do wyznaczenia koncentracji poszczególnych jonów domieszkujących warstwę YAG wykorzystano zaproponowany w pracy Strockiej model wiążący zmianę stałej sieci mieszanego granatu z koncentracją jonów podstawiających określone pozycje w jego sieci. Założono, że jony ziem rzadkich wchodzą jedynie w pozycje dodekaedryczne.

Wyznaczona z pomiarów dyfraktometrycznych wartość współczynnika segregacji jonów ziem rzadkich obciążona jest kilkuprocentowym błędem (zawyżona) wynikającym z nie przeliczenia wartości  $\Delta a^{\perp}$  do stanu bez naprężeń. Wartość współczynnika  $k_{RE}^{\perp}$  można przyjąć jako wielkość użyteczną w codziennej praktyce technologicznej do obliczenia składu wyjściowego celem osadzenia warstw o założonym w przybliżeniu składzie.

Zaobserwowaną zależność wartości współczynnika segregacji niektórych jonów RE (Nd, Pr, Yb, Lu, Y) od wielkości ich promieni jonowych przedstawiono w postaci krzywej, dzięki której określono wartości współczynnika segregacji jonów Tm, Dy

i Tb przystępując do epitaksji warstw YAG domieszkowanych tymi jonami.

## Podziękowania

Autor pragnie podziękować mgr Krystynie Mazur za wykonanie pomiarów dyfraktometrycznych.

Praca została częściowo sfinansowana w ramach projektów badawczych: PBZ-023-10 i NN 515 081537 oraz kilku tematów statutowych ITME w latach 2001 – 2007.

## LITERATURA

- [1] 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*, 2000, 4237, 5 - 11
- [2] Malinowski M., Sarnecki J., Piramidowicz R., Szczyński P., Woliński W.: Epitaxial RE<sup>3+</sup>:YAG planar waveguide lasers, *Opto-Electronics Rev.*, 2001, 9, 67 - 74
- [3] Nakielska M., Sarnecki J., Malinowski M., Piramidowicz R.: Up-conversion and fluorescence quenching processes studies in highly Pr<sup>3+</sup> - doped YAG waveguides, *J. of Alloys and Comp.*, 2008, 451, 190
- [4] Malinowski M., Nakielska M., Piramidowicz R., Sarnecki J.: Energy transfer processes in highly rare earth-doped planar YAG waveguides, *Spectroscopy Letters*, 2007, 40, 1 - 22
- [5] Klimczak M., Malinowski M., Sarnecki J., Piramidowicz R.: Luminescence properties in the visible of Dy: YAG/YAG planar waveguides, *J. of Luminescence*, 2009, 129, 1869 - 1873
- [6] Piramidowicz R., Ławniczuk K., Nakielska M., Sarnecki J., Malinowski M.: UV emission properties of highly Pr<sup>3+</sup> - doped YAG epitaxial waveguides, *J. of Luminescence*, 2008, 128, 708 - 711
- [7] Van der Ziel J. P., Bonner W. A., Kopf L., Van Uitert L. G.: Coherent emission from Ho<sup>3+</sup> ions in epitaxially grown thin aluminium garnet films, *Phys. Letters*, 1972, 42A, 105 - 106
- [8] Ferrand, B. Pelenc D., Chartier I., Wyon Ch.: Growth by LPE of Nd:YAG single crystal layers for waveguide laser applications, *J. of Cryst. Growth*, 1993, 128, 966 - 969
- [9] Davies J. E., White E. A. D., Wood J. D. C.: A study of parameters to optimise the design of LPE dipping apparatus, *J. Cryst. Growth*, 1974, 27, 227-240

- [10] Blank S. L., Nielsen J. W.: The growth of magnetic by liquid phase epitaxy, *J. Cryst. Growth*, 1972, 17, 302 - 311
- [11] Shannon R. D., Prewitt C. T.: Effective ionic radii in oxides and fluorides, *Acta Cryst.*, 1969, B25, 925 - 946
- [12] Robertson J. M., Van Tol M. W., Heynen J. P. H., Smits W. H., De Boer, T.: Thin single crystalline phosphor layers grown by liquid Phase epitaxy, *Philips J. Res.*, 1980, 35, 354 - 371
- [13] Pelenc D.: Elaboration par epitaxie en phase liquide et caracterisation de couches monocristallines de YAG dope, realisation de laser guides d'onde neodyme et ytterbium a faibles seuils, Ph. D. Thesis Universite Grenoble, 1993
- [14] Strocka B., Holst, P. Tolksdorf W.: An empirical formula for calculation of lattice constants of oxide garnets based on substituted yttrium - and gadolinium iron garnets, *Philips J. Research.*, 1978, 33, 186 - 202
- [15] Gualtieri D. M.: Liquid phase epitaxial growth of  $Y_3(Al,Sc)_5O_{12}$  on (111)-oriented  $Y_3Al_5O_{12}$  substrates, *J. Cryst. Growth*, 1987, 84, 399 - 402
- [16] Sass J.: Rentgenodyfrakcyjna analiza odkształceń koherentnych w półprzewodnikowych strukturach warstwowych  $A^{III}B^V$ , *Prace ITME*, 2000, 54
- [17] Jabłoński R., Sarnecki J., Mazur K., Sass J., Skwarcz J.: ESR and X-ray diffraction measurements of Nd substituted yttrium aluminum garnet films, *J. of Alloys and Compounds*, 2000, 300 - 301, 316 - 321
- [18] Gualtieri D. M., Morris R. C., Epitaxial waveguides of aluminum garnet, *J. Appl. Phys.*, 1993, 74, 20 - 23
- [19] Sarnecki J., Kopczyński K.: Falowodowe struktury laserowe Yb, Nd: YAG/YAG, *Materiały Elektroniczne*, 2002, 30, 1, 5 - 19
- [20] Tolksdorf, Bartels G., Holst P.: Dependence of lattice parameter on composition in substituted yttrium iron garnet epitaxial layers, *J. Cryst. Growth*, 1974, 26, 122 - 126
- [21] Brice J. C., Robertson J. M., Stacy, Verplanke J. C.: Strain induced effects in the LPE growth of garnets, *J. Cryst. Growth*, 1975, 30, 66 - 76
- [22] Sugimoto N., Ohishi Y., Katoch, Tate A., Shimikozono M., Sudo: A ytterbium - and neodymium-co-doped yttrium aluminum garnet - buried channel waveguide laser pumped at 0,81 mm, *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 67, 582 - 584