

30990



Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych



mgr Jerzy Sarnecki

Otrzymywanie epitaksjalnych warstw granatów dla techniki laserowej

Rozprawa doktorska

Promotor:
Prof. dr hab. inż. Michał Malinowski

Warszawa 2005 r.

<http://rcin.org.pl>

*Praca ta mogła powstać dzięki współpracy trzech instytucji:
Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie,
Instytutu Mikroelektroniki i Optoelektroniki, Politechniki Warszawskiej
oraz Instytutu Optoelektroniki Wojskowej Akademii Technicznej.*

*Szczególnie dziękuję mojemu Promotorowi prof. dr hab. inż.
Michałowi Malinowskiemu za wprowadzenie mnie w ciekawy
świat laserów oraz za okazaną pomoc, cierpliwą opiekę,
inspirujące dyskusje i krytyczne uwagi w czasie powstawania
niniejszej rozprawy.*

*Dziękuję Dyrektorowi Instytutu Technologii Materiałów
Elektronicznych dr Zygmuntovi Łuczyńskiemu za słowa
zdecydowanej zachęty, zainteresowanie pracą i wspieranie moich
wysiłków w trakcie jej powstawania.*

*Serdecznie dziękuję dr inż. Krzysztofowi Kopczyńskiemu z
Instytutu Optoelektroniki WAT za wieloletnią współpracę,
wykonane pomiary generacyjne struktur mikrolaserowych i cenne
dyskusje dotyczące problematyki mikrolaserów.*

*Dziękuję dr Elżbiecie Nossarzewskiej-Orłowskiej, moim
Koleżankom i Kolegom z Zakładu Epitaksji ITME za stworzenie
życzliwej atmosfery w trakcie wykonywania pracy.*

*Pragnę także serdecznie podziękować inż. Bronisławowi
Piątkowskiemu za wysokiej jakości polerowanie podłoży,
inż. Włodzimierzowi Sobkowiczowi i mgr inż. Jerzemu
Skwarczowi za niezawodną pomoc w krytycznych dla sprzętu
technologicznego sytuacjach, jak również mgr Krystynie Mazur,
dr Marcie Palczewskiej, mgr inż. Elżbiecie Jurkiewicz-Wegner i
dr Arturowi Wnukowi za wykonane pomiary.*

Pamięci moich rodziców

SPIS TREŚCI

1. Wstęp	5
1.1. Wprowadzenie	5
1.2. Cel, tezy i struktura rozprawy	8
2. Cienkowarstwowe struktury laserowe YAG i GGG	13
2.1. Planarne falowodowe struktury laserowe granatów	13
2.1.1. Uproszczony opis propagacji promieniowania w falowodzie planarnym	15
2.1.2. Uzyskanie warstwy światłowodowej z domieszkowanych warstw YAG	19
2.1.3. Modelowanie generacji w planarnych laserach falowodowych Nd:YAG	21
2.2. Mikrolaserowe struktury z pasywnym przełączeniem dobroci rezonatora – wykorzystanie absorpcji nieliniowej	26
2.2.1. Zjawisko absorpcji nieliniowej	28
2.2.2. Pasywny absorber Cr^{4+} :YAG w strukturach mikrolaserowych	29
2.2.3. Zastosowanie pasywnego absorbera Co^{2+} :YAG w mikrolaserach pracujących na długości fali 1,5 μm	32
3. Przegląd literatury dotyczącej technologii planarnych struktur laserowych granatów	37
3.1. Porównanie metod otrzymywania planarnych struktur laserowych YAG i GGG	44
3.1.1. Epitaksja z fazy ciekłej	44
3.1.2. Implantacja jonów	46
3.1.3. Impulsowe osadzanie laserowe	47
3.1.4. Osadzanie z fazy gazowej	50
3.1.4. Epitaksja z wiązek molekularnych	52
3.2. Wybór metody wzrostu	53
4. Epitaksja monokrystalicznych warstw YAG i GGG z fazy ciekłej	55
4.1. Stanowisko do epitaksji z fazy ciekłej	55
4.2. Przebieg procesu epitaksji	58
4.2.1. Szybkość wzrostu warstw – grubość warstw	61
4.2.2. Defekty warstw	66
4.3. Podsumowanie	68
5. Rozpuszczalność granatów YAG i GGG	69
5.1. Model rozpuszczalności fazy granatu na przykładzie $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	70
5.1.1. Roztwór molekularny	71
5.1.2. Roztwór jonowy	72
5.1.3. Rozpuszczalność $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ - dane literaturowe	73
5.2. Określenie rozpuszczalności domieszkowanych granatów YAG i GGG w zależności od składu roztworu wysokotemperaturowego	75
5.2.1. Współczynniki molowe R_i	75
5.2.2. Temperatura nasycenia	76
5.2.3. Współczynnik segregacji jonów domieszkowych	78
5.2.4. Entalpia rozpuszczania granatu itrowo - glinowego	82
5.2.5. Rozpuszczalność domieszkowanych kryształów YAG.....	84
5.2.6. Krzywa rozpuszczalności YAG domieszkowanego jonami Ga	90
5.2.7. Wpływ domieszkowania warstw YAG jonami Lu i Yb na T_S	94
5.2.8. Entalpia rozpuszczania granatu GGG	96
5.2.9. Wyznaczenie T_S roztworu wysokotemperaturowego - epitaksja warstw Cr,Mg:YAG; Cr,Mg:GGG i Co,Si:YAG	98
5.3. Podsumowanie badań rozpuszczalności granatów YAG i GGG	104
6. Charakteryzacja struktur epitaksjalnych	107
6.1. Zastosowanie wysokorozdzielczej dyfraktometrii rentgenowskiej do badania epitaksjalnych struktur granatów	107

6.1.1. Pomiar dopasowania sieciowego struktur epitaksjalnych RE,Ga:YAG/YAG (RE = Nd, Pr, Yb, Lu) i określenie koncentracji jonów RE.....	110
6.1.2. Pomiar dopasowania sieciowego w strukturach mikrolaserowych.....	121
6.2. Wyznaczenie współczynnika załamania warstw falowodowych	125
6.3. Zastosowanie metody ESR do badania jonów metali przejściowych w warstwach epitaksjalnych	131
6.3.1. Wyniki badań ESR warstw YAG zawierających paramagnetyczne jony lantanowców	132
6.3.2. Zastosowanie metody ESR do określenia zmian koncentracji jonów Cr ³⁺ w warstwach epitaksjalnych Cr,Mg:YAG	140
6.4. Podsumowanie wyników pomiarów	143
7. Wyniki badań spektralnych i generacyjnych epitaksjalnych warstw granatów domieszkowanych wybranymi jonami ziem rzadkich	147
7.1. Wprowadzenie	147
7.2. Poziomy energetyczne jonów Nd ³⁺ , Yb ³⁺ i Pr ³⁺ w kryształach granatów	148
7.3. Pomiar spektroskopowe	151
7.4. Warstwy epitaksjalne YAG domieszkowane jonami Nd ³⁺	153
7.4.1. Właściwości spektroskopowe warstw Nd ³⁺ :YAG	154
7.4.2. Potencjalne zastosowania laserowe warstw Nd ³⁺ :YAG z wysoką koncentracją jonów Nd ³⁺	161
7.4.3. Badania wzmocnienia i generacji w planarnych strukturach falowodowych NdGaLu:YAG/YAG	163
7.5. Warstwy aktywowane jonami Pr ³⁺	169
7.5.1. Warstwy Pr ³⁺ :GGG	170
7.5.2. Warstwy Pr ³⁺ :YAG	174
7.6. Warstwy falowodowe aktywowane jonami Yb ³⁺	181
7.6.1. Emisja kooperatywna w falowodzie epitaksjalnym Yb ³⁺ :YAG	181
7.6.2. Warstwy falowodowe YAG podwójnie domieszkowane jonami iterbu i neodymu	191
7.7. Podsumowanie	202
8. Właściwości spektroskopowe i badanie generacji impulsowej struktur z epitaksjalnym modulatorem pasywnym	205
8.1. Wprowadzenie	205
8.2. Stanowiska pomiarowe	206
8.3. Pomiar transmisji optycznej warstw Cr,Mg:YAG, Cr,Mg:GGG i Co,Si:YAG	209
8.4. Termiczne generowanie centrów Cr ⁴⁺ w warstwach Cr,Mg:YAG i Cr,Mg:GGG	219
8.5. Nieliniowa absorpcja warstw GGG i YAG zawierających jony Cr ⁴⁺ i Co ²⁺	224
8.5.1. Pomiar dynamiki prześwietlania warstw Cr,Mg:YAG i Cr,Mg:GGG ..	226
8.5.2. Pomiar dynamiki prześwietlania warstw Co,Si:YAG	231
8.6. Pomiar spektroskopowe i generacyjne kryształów Nd ³⁺ :YAG i Nd ³⁺ :GGG	234
8.7. Charakterystyki generacyjne mikrolaserów epitaksjalnych Cr ⁴⁺ :GGG/Nd ³⁺ :GGG i Cr ⁴⁺ :YAG/Nd ³⁺ :YAG	237
8.8. Generacja impulsów promieniowania o długości fali 1540 nm w układzie z pasywnym modulatorem epitaksjalnym Co,Si:YAG	242
8.9. Omówienie wyników badań spektroskopowych i generacyjnych cienkowarstwowych absorberów nieliniowych	243
8.10. Podsumowanie	250
9. Podsumowanie rozprawy i wnioski	251
10. Bibliografia	259
Załącznik	

1. Wstęp

1.1. Wprowadzenie

Postęp w jednej z dziedzin techniki stymuluje zazwyczaj rozwój technik pokrewnych. W technologiach laserowych przykładem takiej zależności są lasery na ciele stałym i półprzewodnikowe diody laserowe, czyli dwa najefektywniej rozwijające się w ostatnich latach rodzaje laserów.

W laserach na ciele stałym jako ośrodki aktywne wykorzystywane są materiały dielektryczne, np. kryształy granatów aktywowane jonami ziem rzadkich i metali przejściowych. Zwiększenie sprawności, emisja większych mocy przy jednoczesnym zmniejszeniu wymiarów elementu laserowego i obniżeniu progów generacji laserów ciała stałego stało się możliwe w wyniku pobudzania laserami półprzewodnikowymi. Zastosowanie w układach pompowania laserów na ciele stałym półprzewodnikowych diod laserowych emitujących promieniowanie o długości fali odpowiadającej najintensywniejszej linii absorpcji ośrodka czynnego przyczyniło się do powstania laserów o miniaturowych wymiarach ośrodka czynnego - mikrolaserów objętościowych i zasadniczego postępu w technologii laserów cienkowarstwowych - falowodowych. Mikrolaser planarny tworzy cienka warstwa aktywna osadzona, zazwyczaj w procesie epitaksji, na nieaktywnym podłożu [1,2]. Na mikrolaser objętościowy składa się cienka płytka ośrodka aktywnego z naniesionymi bezpośrednio na powierzchnie czołowe zwierciadłami rezonatora [3,4]. W laserze cienkowarstwowym miniaturowy jest wymiar poprzeczny rezonatora (grubość warstwy), w objętościowym długość rezonatora (grubość płytki).

Układy optoelektroniczne, telekomunikacyjne, aparatura kontrolno-pomiarowa czy urządzenia medyczne wymagają coraz szerszego stosowania światłowodowych laserów włóknowych lub planarnych. W laserach planarnych, podobnie jak w laserach włóknowych, efekt falowodowy i małe wymiary struktury umożliwiają uzyskanie dużego wzmocnienia dla stosunkowo niskich mocy promieniowania pompującego. Przewaga światłowodów planarnych w stosunku do włókien światłowodowych polega na większej skuteczności sprzężenia z promieniowaniem pompującym półprzewodnikowych diod laserowych.

Historia domieszkowanych jonami ziem rzadkich dielektrycznych, planarnych struktur laserowych sięga roku 1972, w którym Van der Ziel [1,2] uzyskał w warstwach epitaksjalnych granatu itrowo-glinowego (YAG) domieszkowanych jonami Ho^{3+}

obszarem zastosowań laserowych warstw granatów są mikrolasery epitaksjalne z pasywną modulacją dobroci rezonatora o strukturze $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}/\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$. Materiałem czynnym jest podłoże z $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$, a rolę pasywnego modulatora generowanego promieniowania ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) pełni warstwa epitaksjalna $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ o absorpcji nieliniowej.

W laboratoriach CEA-LETI (Commissariat a l'Energie Atomique, Laboratoire d'Electronique, de Technologie et d'Instrumentation, Grenoble, France) opracowano technologię mikrolaserów epitaksjalnych o strukturze $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}/\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ i pod koniec lat dziewięćdziesiątych rozpoczęto, we współpracy z firmą Nanolase, ich wytwarzanie [14,35].

W mikrolaserach opracowanych w MIT (Massachusetts Institute of Technology, Lincoln Lab., Lexington, USA) pasywny modulator dobroci rezonatora stanowi odrębna, cienka płytką kryształu $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ tworząca po procesie łączenia dyfuzyjnego jednolitą, planarną strukturę z płytką ośrodka aktywnego $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$. Dla mikrolaserów wysokiej mocy, pompowanych diodą laserową o pracy ciągłej i mocy 10 W z wyjściem światłowodowym, uzyskano stabilną generację impulsów o energiach do $250 \mu\text{J}$, czasie trwania około 310 ps i częstotliwości repetycji 0.5 kHz [16]. Obecnie jedynymi dostępnymi komercyjnie mikrolaserami tego typu są rozwiązania opracowane przez CEA-LETI i MIT. Na świecie tylko te dwa ośrodki opanowały dwie, różne technologie wykonywania mikrolaserów $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}/\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ z pasywną modulacją dobroci rezonatora.

Konkurencyjnym rozwiązaniem, w stosunku do mikrolasera $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}/\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ może okazać się mikrolaser epitaksjalny o strukturze $\text{Cr}^{4+}:\text{GGG}/\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$.

Mikrolasery impulsowe z pasywnym modulatorem dobroci stosowane są obecnie w urządzeniach nadawczych dalmierzy laserowych oraz jako źródła promieniowania laserowego o wysokiej jakości optycznej dla interferometrii, wysokorozdzielczej spektroskopii, żyroskopii laserowej, radarów optycznych, jak również planuje się ich wykorzystanie w samochodowych układach antykolizyjnych [17].

W LETI opracowano również mikrolaser generujący impulsy promieniowania o długości fali $\lambda = 1,5 \mu\text{m}$ w technice łączenia płytek ze szkła iterbowo-fosforanowego domieszkowanego erbem z absorberem nieliniowym w postaci monokryształu $\text{Co}^{2+}:\text{LMA}$ ($\text{Co}^{2+}:\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$). W porównaniu do innych materiałów wykazujących

domieszkowane warstwy Pr:YAG oraz warstwy Cr^{4+} :GGG i Co^{2+} :YAG o absorpcji nieliniowej. Emisję kooperatywną w warstwach falowodowych Yb:YAG oraz konwersję wzbudzenia w warstwach falowodowych Yb,Nd:YAG zaobserwowano po raz pierwszy dla warstw o tym składzie. Określenie właściwości przełączających absorberów epitaksjalnych szczególnie Cr^{4+} :GGG i Co^{2+} :YAG stanowi oryginalny i istotny wkład w nową dziedzinę techniki laserowej jaką stanowią pompowane diodowo monolityczne mikrolasery z pasywną modulacją dobroci rezonatora .

O wyborze metody wzrostu monokrystalicznych struktur laserowych decydował kompromis między wymaganymi właściwościami warstw, długością trwania procesu wzrostu, dostępnością i ceną sprzętu technologicznego. W oparciu o badania własne i analizę danych literaturowych uznano, że warstwy granatów powinny być otrzymane metodą epitaksji z fazy ciekłej LPE (ang. Liquid Phase Epitaxy) w warunkach izotermicznych.

Uwzględniając literaturę dotyczącą planarnych laserów z monokrystalicznych warstw granatów, przyjęty cel pracy jak i wieloletnie doświadczenie autora zdobyte w trakcie badań dotyczących procesów epitaksjalnego wzrostu warstw granatów magnetycznych i dielektrycznych sformułowano następujące tezy rozprawy:

- 1. możliwe jest otrzymanie struktur falowodowych i mikrolaserowych z granatów itrowo-glinowego i gadolinowo-galowego domieszkowanych jonami aktywnymi z grupy lantanowców oraz jonami chromu i kobaltu w procesie epitaksji z fazy ciekłej, o parametrach spełniających wymagania stawiane ośrodkom aktywnym i modulatorom w technice laserowej,**
- 2. możliwe jest uzyskanie właściwej wartościowości jonów chromu i kobaltu w warstwach absorbera nieliniowego oraz możliwe jest zapewnienie warstwom cech falowodowych poprzez dodatkowe domieszkowanie jonami kompensującymi ładunek oraz jonami powodującymi wzrost wartości współczynnika załamania.**

Przystępując do prac związanych z określeniem warunków epitaksji warstw o zakładanych właściwościach przyjęto następujące założenia:

- wzrost warstw granatów zachodzi z przechłodzonego roztworu wysokotemperaturowego,
- rozpuszczalnikiem (topnikiem) jest mieszanina tlenków $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$,
- podłożem do epitaksji warstw laserowych i falowodowych są płytki wykonane z nie domieszkowanych monokryształów YAG i GGG,

domieszkowanych jonami Nd^{3+} , Yb^{3+} i Pr^{3+} . Pomiary te przeprowadzono częściowo w Instytucie Mikroelektroniki i Optoelektroniki Politechniki Warszawskiej i w Laboratorium Materiałów Luminescencyjnych Uniwersytetu w Lyonie.

Rozdział 8 dostarcza informacji o wpływie składu wyjściowego na parametry spektroskopowe warstw $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$, $\text{Cr}^{4+}:\text{GGG}$ i $\text{Co}^{2+}:\text{YAG}$ o absorpcji nieliniowej, zawiera wyniki badań generacji monoimpulsów oraz ciągu monoimpulsów z wykorzystaniem cienkowarstwowych modulatorów pasywnych i wyniki badań generacyjnych w epitaksjalnych strukturach mikrolaserowych $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}/\text{Nd}:\text{YAG}$ i $\text{Cr}^{4+}:\text{GGG}/\text{Nd}:\text{GGG}$. Większość pomiarów wykonano w Instytucie Optoelektroniki Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie.

Podsumowanie wyników i wypływające z nich wnioski zawiera rozdział 9. W rozdziale tym zamieszczono wykaz publikacji i wystąpień konferencyjnych, gdzie prezentowane były ważniejsze rezultaty rozprawy.

2. Cienkowarstwowe struktury laserowe YAG i GGG

Rozdział zawiera krótką charakterystykę planarnych struktur wytworzonych z granatów YAG i GGG, z której wynika podział na struktury falowodowe i mikrolaserowe. Przedstawiono opis propagacji promieniowania w falowodzie planarnym. Z rozwiązań równania dyspersyjnego falowodu wynika, wymagany dla danej długości fali promieniowania laserowego, zakres grubości warstwy i różnica współczynników załamania warstwy i podłoża. Przedstawiono zarys analizy warunków generacji w planarnym laserze falowodowym. Omówiono zjawisko absorpcji nieliniowej w kryształach YAG domieszkowanych jonami Cr^{4+} i Co^{2+} oraz możliwość wykorzystania warstw $Cr^{4+}:YAG$, $Cr^{4+}:GGG$ i $Co^{2+}:YAG$ do pasywnego przełączania dobroci rezonatora na długości fal promieniowania $1,06 \mu m$ i $1,5 \mu m$.

Planarne struktury laserowe, wykorzystujące jako materiał aktywny granaty itrowo - glinowy ($Y_3Al_5O_{12}$) oraz gadolinowo - galowy ($Gd_3Ga_5O_{12}$) domieszkowane jonami ziem rzadkich oraz jonami metali przejściowych, można podzielić na dwie grupy w zależności od występujących w nich zjawisk. Mowa tu o efekcie falowodowym, pozwalającym na osiągnięcie dużego wzmocnienia, a następnie generacji, oraz absorpcji nieliniowej umożliwiającej pasywną modulację promieniowania laserowego. Powyższe efekty charakteryzują się różnymi kierunkami propagacji promieniowania laserowego przy jednakowej geometrii struktur. W aktywnych strukturach falowodowych promieniowanie przemieszcza się w obszarze falowodu równolegle do powierzchni struktury. W mikrolaserowych strukturach cienkowarstwowych promieniowanie propaguje się prostopadle do powierzchni struktury, która stanowi modulator promieniowania.

2.1. Planarne falowodowe struktury laserowe granatów

Szerokie wykorzystanie diodowych pomp laserowych w technice laserowej spowodowało powtórne zainteresowanie cienkowarstwowymi laserami ciała stałego, a dokładniej planarnymi laserami falowodowymi i umożliwiło podjęcie, przerwanych w latach siedemdziesiątych, prac nad tego typu laserami.

Zalety pompowania diodowego wyjaśnia rysunek 2.1., na którym porównano charakterystyki emisyjne lampy ksenonowej i diody półprzewodnikowej z AlGaAs z parametrami spektroskopowymi kryształu laserowego $Nd^{3+}:YAG$. Ksenonowa lub kryptonowa lampa wyładowcza emituje promieniowanie w szerokim zakresie widma, którego tylko niewielka część odpowiada pasmom absorpcji ośrodka czynnego. Znaczna część energii, emitowanego przez lampę promieniowania, zamieniona zostaje

generacyjnym warstw epitaksjalnych granatu $Y_3Al_5O_{12}$ domieszkowanych jonami ziem rzadkich [2,5-7]. Brak dostępności w tym czasie źródeł światła o niewielkich rozmiarach, dostatecznych mocach i geometrii pozwalającej na efektywne sprzężenie z planarnym falowodem był powodem wstrzymania na kilkanaście lat badań poświęconych technologii i własnościom cienkowarstwowych laserów dielektrycznych. Zalety planarnych laserów falowodowych w porównaniu z laserami objętościowymi wynikają głównie z efektu falowodowego umożliwiającego uzyskanie większego wzmocnienia promieniowania. Ponadto, geometria falowodu pozwala na otrzymanie bardzo wysokich gęstości promieniowania mogących wywołać efekty nieliniowe takie jak: rozpraszanie Ramana, Brillouina, konwersja wzbudzenia czy też emisja kooperatywna. Cechy te, w połączeniu z wysoką jakością optyczną falowodu i możliwością stosowania rezonatorów o rozłożonym sprzężeniu zwrotnym, pozwalają między innymi na uzyskanie: niskich progów generacji, wąskich widm generacji wiążących się z pracą na jednej częstotliwości i stabilnej pracy w modzie podstawowym. Układy wykonane w technologii planarnej znakomicie wytrzymują obciążenia mechaniczne i termiczne oraz umożliwiają uzyskanie wyższej sprawności sprzężenia z promieniowaniem pompującym laserowych diod półprzewodnikowych w porównaniu z laserami włóknowymi.

2.1.1. Uproszczony opis propagacji promieniowania w falowodzie planarnym

Schematyczny przekrój poprzeczny planarnej, cienkowarstwowej struktury falowodowej przedstawia rys. 2.2. (wg [7,23]). Warstwa falowodowa o grubości h i współczynniku załamania n_f graniczy z podłożem i warstwą pokrycia o współczynnikach załamania odpowiednio n_s i n_c . Efekt falowodowy zachodzi w sytuacji gdy spełniony jest warunek: $n_f > n_s \geq n_c$.

Propagacja światła ograniczona jest do warstwy falowodowej o współczynniku załamania n_f dzięki zjawisku całkowitego wewnętrznego odbicia na granicach z podłożem s i pokryciem c , bądź powietrzem o współczynniku załamania $n_c = 1$. Wymagane różnice wartości współczynników załamania dla światła widzialnego i bliskiej podczerwieni mieszczą się w przedziale od 10^{-3} do 10^{-1} .

$$\begin{aligned}
 E_y &= E_c \exp [-\gamma_c (x-h)] && \text{dla } h < x && \text{(pokrycie) - c} \\
 E_y &= E_f \cos [\gamma_f x - \Phi_s] && \text{dla } 0 < x < h && \text{(warstwa) - f} \\
 E_y &= E_s \exp [\gamma_s x] && \text{dla } x < 0 && \text{(podłoże) - s}
 \end{aligned}
 \tag{2.7}$$

gdzie γ_i ($i = c, f, s$) są współczynnikami propagacji zdefiniowanymi jako:

$$\gamma_i^2 = \beta^2 - n_i^2 k^2
 \tag{2.8}$$

Uwzględniając warunki brzegowe, współczynnik propagacji modów prowadzonych w warstwie spełnia równanie, zwane równaniem dyspersyjnym, postaci :

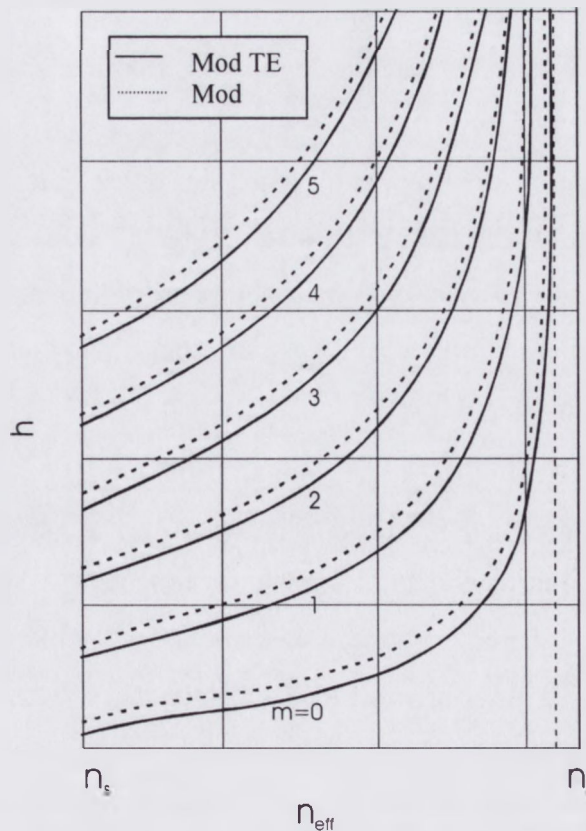
$$h (n_i^2 k^2 - \beta^2)^{1/2} - \Phi_s - \Phi_c = m\pi
 \tag{2.9}$$

gdzie m jest rzędem modu, a zmiany fazy Φ_s, Φ_c przy całkowitym odbiciu na granicach falowodu można wyrazić jako:

$$\Phi_i = \arctang q_i (\gamma_i/\gamma_f)
 \tag{2.10}$$

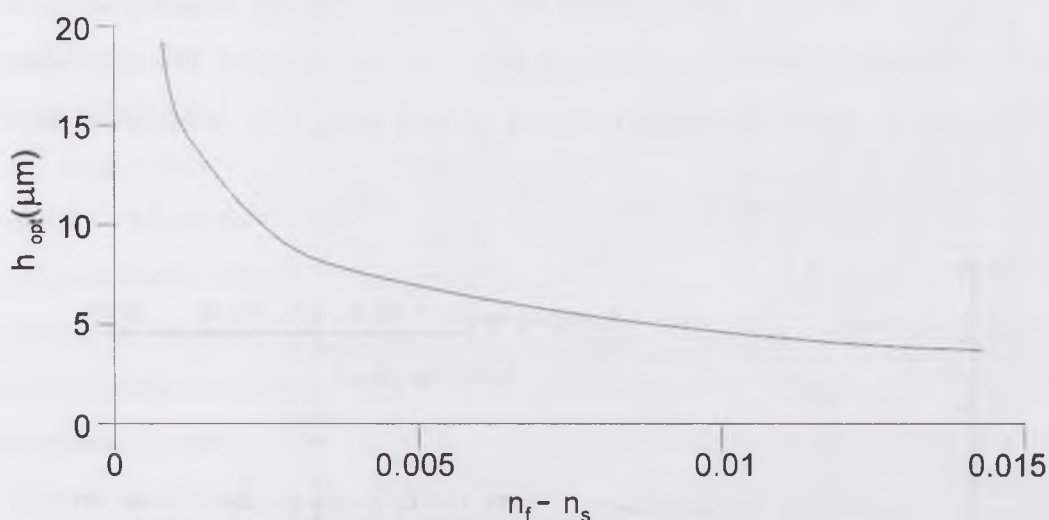
pamiętając, że wartości q_i wynoszą odpowiednio $q_i = \begin{cases} 1 & \text{dla modów TE} \\ n_f^2/n_i^2 & \text{dla modów TM} \end{cases}$

Wprowadzając nową zmienną, tzw. efektywny współczynnik załamania w postaci $n_{\text{eff}} = \beta/k$ otrzymujemy rozwiązanie równania dyspersyjnego dla modów prowadzonych TE i TM w postaci zależności grubości h od n_{eff} . Zależność tę przedstawia rys. 2.3. [7].



Rys. 2.3. Charakterystyki dyspersyjne światłowodu planarnego.

której graficzną postać, dla promieniowania o długości fal $\lambda = 1064$ nm emitowanego przez laser Nd:YAG, ilustruje rys. 2.4. [26].



Rys. 2.4. Zależność optymalnej grubości efektywnej falowodu planarnego h_{opt} w zależności od wartości różnicy współczynników załamania warstwy i podłoża YAG.

Dla promieniowania o długości fali 1064 nm analiza warunków propagacji wskazuje, że optymalna grubość falowodu powinna mieścić się w przedziale 5 – 10 μm . Z (2.13) i rysunku powyżej wynika, że różnica wartości współczynników załamania warstwy i podłoża $\Delta n = n_{Nd:YAG} - n_{YAG}$ wynosi ok. 10^{-2} .

2.1.2. Uzyskanie warstwy światłowodowej z domieszkowanych warstw YAG

Wytworzenie aktywnego światłowodu cienkowarstwowego wymaga zwiększenia wartości współczynnika załamania warstwy n_f w stosunku do współczynnika załamania podłoża n_s . Wzrostu wartości n_f warstwy Nd:YAG osadzonej na podłożu YAG można oczekiwać na skutek wprowadzenia do warstwy jonów, które wejdą w określone położenia sieci granatu w miejsce jonów Y^{3+} i Al^{3+} .

Współczynniki załamania granatów ziem rzadkich glinowego, galowego i żelazowego przedstawiono na rys. 2.5 [24]. Z uproszczonych zależności przedstawionych na tym rysunku wynika, że jony z grupy lantanowców, zajmujące położenia dodekaedryczne w sieci granatu, mają znikomy wpływ na wartość współczynnika załamania. O wartości współczynnika załamania decydują jony zajmujące pozycje oktaedryczne i tetraedryczne (Fe^{3+} , Ga^{3+} i Al^{3+}). Współczynnik

W warstwach $Y_{3-x}Nd_xAl_5O_{12}$ uzyskanie różnicy współczynników załamania $\Delta n = n_f - n_s \geq 0,01$ wymaga koncentracji jonów Nd^{3+} wynoszącej ok. 25 at.%, lecz wiąże się z pogorszeniem własności spektroskopowych warstw w efekcie koncentracyjnego wygaszania fluorescencji. Częściowe podstawienie jonów Al^{3+} przez jony Ga^{3+} w warstwie Nd:YAG zwiększa wartość n_f ale powoduje wzrost stałej sieci warstwy. Jony Ga^{3+} mają większy promień jonowy niż jony Al^{3+} (patrz tabela 6.1). Jakość optyczna warstwy falowodowej zależy od jej parametrów strukturalnych, dlatego też niedopasowanie stałych sieciowych warstwy i podłoża należy ograniczyć, tak aby warstwy nie znajdowały się w stanie naprężenia. Wzrost wartości stałej sieci warstwy światłowodowej Nd,Ga:YAG musi być skompensowany przez domieszkowanie obojętnymi jonami o mniejszym promieniu jonowym np. jonami Lu^{3+} wchodzącymi w położenia dodekaedryczne w miejsce jonów Y^{3+} . W efekcie skład warstwy falowodowej opisać można następującym wzorem: $Y_{3-x-t}Nd_xLu_tAl_{5-z}Ga_zO_{12}$.

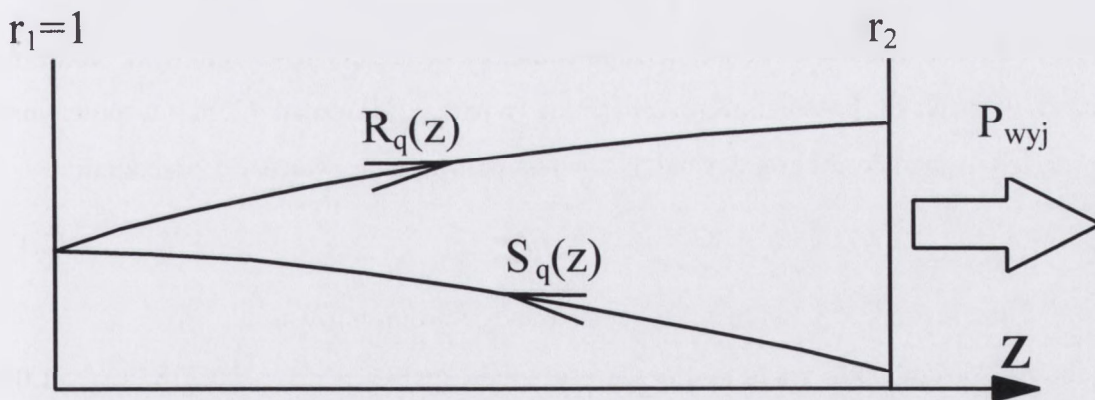
Powyższe, jakościowe rozważania wskazują, że przy optymalnych koncentracjach w warstwie jonów neodymu (~1 at.%), galu i lutetu można uzyskać planarną strukturę falowodową $Y_{3-x-t}Nd_xLu_tAl_{5-z}Ga_zO_{12}/YAG$ o wartości $\Delta n \geq 0,01$ i stałej sieci warstwy dopasowanej do podłoża.

2.1.3. Modelowanie generacji w planarnych laserach falowodowych Nd:YAG

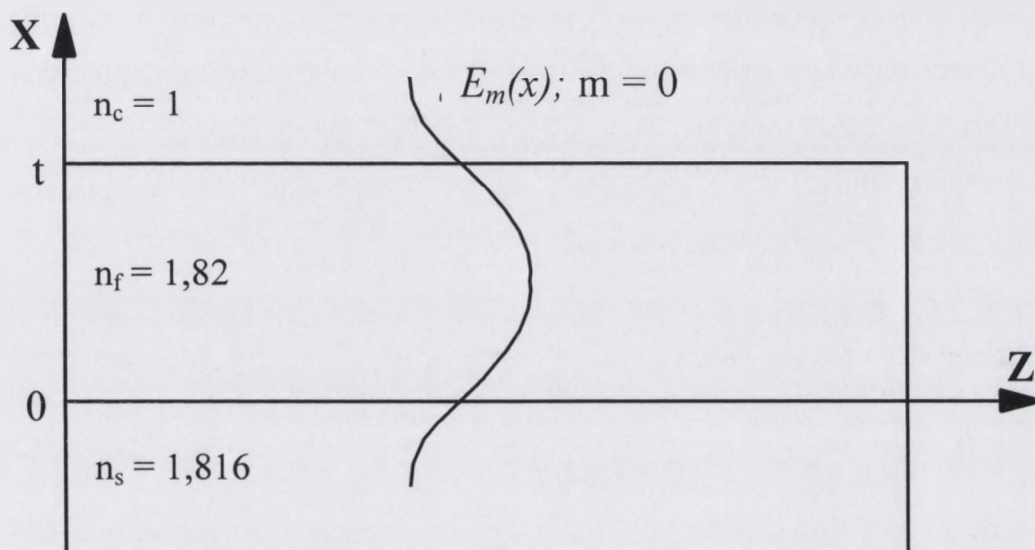
Poniżej przedstawiono, w zakresie wynikającym z charakteru rozprawy, wyniki symulacji uzyskane przy wykorzystaniu metody modelowania generacji w planarnej strukturze laserowej opartej o wyznaczone doświadczalnie wartości czasów zaniku fluorescencji oraz przekrojów czynnych na emisję i absorpcję. Metoda ta została przedstawiona w pracy [28]. Analizowano proces generacji promieniowania w domieszkowanych jonami Nd^{3+} planarnych strukturach falowodowych z rezonatorem Fabry-Perot dla różnych geometrii pompowania, pokazanych schematycznie na rys. 2.7.

W przypadku planarnej lasera falowodowego z rezonatorem Fabry-Perot, określanego jako laser zwierciadlany, równania opisujące rozkłady fal propagujących się wewnątrz rezonatora mogą być zapisane jako:

$$E_{mq}^R(x, z) = R_q(z)E_m(x) \quad \text{i} \quad E_{mq}^S(x, z) = S_q(z)E_m(x) \quad (2.14)$$



Rys. 2.8. Podłużny rozkład amplitud pola w rezonatorze zwierciadlanym (wg [29]).



Rys. 2.9. Przekrój przez strukturę falowodową lasera planarnego Nd:YAG oraz poprzeczny rozkład pola modu TE_0 (wg [29]).

Przydatność modelu ograniczona jest do przypadku generacji jednomodowej. Dlatego też do obliczeń należy przyjąć taką grubość warstwy aktywnej, która dla danej długości fali generowanego promieniowania, umożliwia propagację tylko jednego modu. Z przedstawionych w punkcie 2.1.1. rozwiązań równania dyspersyjnego dla niesymetrycznego falowodu planarnego wynika, że występowanie modów dyskretnych możliwe jest jedynie dla grubości warstwy falowodowej większej niż wartość minimalna h_m , określana jako grubość odcięcia modu m i opisana zależnością (2.11). O grubości odcięcia modów decydują różnice wartości współczynników załamania, grubość warstwy falowodowej, długość fali promieniowania i numer modu.

rozkładów podłużnych modu laserowego, A_q wyraża średnie straty w strukturze i Γ jest współczynnikiem wypełnienia modowego.

Dla falowodu niesymetrycznego A_q można określić wzorem:

$$A_q = \int_0^L \alpha_l \left(|R_q(z)|^2 + |S_q(z)|^2 \right) dz \quad (2.20)$$

gdzie α_l jest współczynnikiem strat rozłożonych w strukturze.

Niezbędną moc pompy potrzebną do uzyskania progu generacji przy trzech konfiguracjach pompowania opisuje wzór :

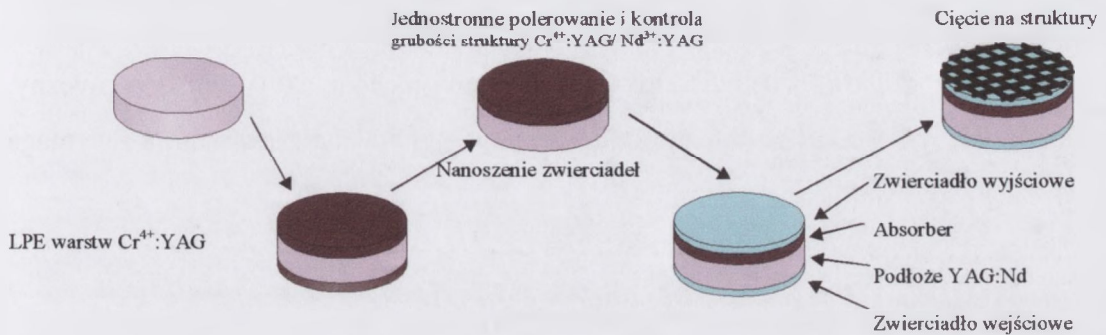
$$P = \frac{D \frac{hc}{\lambda_p} tWL}{(1 - \exp(-\alpha_a X)) \tau_f} \quad (2.21)$$

gdzie $D = \rho \langle i_e^0 \rangle$ jest gęstością jonów wzbudzonych, $\alpha_a = \sigma_a(\lambda_p) \cdot \rho$ jest współczynnikiem absorpcji ośrodka aktywnego, τ_f jest czasem życia fluorescencji poziomu emitującego, λ_p długością fali wiązki pompującej, $X=L$ przy pompowaniu podłużnym, $X=W$ w warunkach pompowania poprzecznego z boku oraz $X=t$ dla pompowania poprzecznego z góry (patrz rys.2.5).

Malinowski [33] przeprowadził obliczenia względnej ilości jonów wzbudzonych $\langle i_e^0 \rangle$ i wzmocnienia małosygnałowego g_{max} w laserze zwierciadlanym dla kilku grubości zapewniających rozchodzenie się tylko jednego modu, przyjmując wartości α_l wynoszące kolejno 0,001, 0,005, 0,01 i 0,1 cm^{-1} oraz wartości r_2 z zakresu 0,90 – 0,999. Jak wynika z otrzymanych wyników symulacji należy ograniczać straty rozłożone α_l w strukturze falowodowej, tak aby ilość wzbudzonych jonów aktywnych niezbędnych dla uzyskania progu akcji laserowej, była jak najmniejsza i stosować zwierciadła wyjściowe o współczynniku r_2 wynoszącym 0,999. Osiągnięcie progu generacji w laserze o mniejszej grubości warstwy aktywnej wymaga mniejszej mocy pompującej, lecz wiąże się to z mniejszą mocą wyjściową struktury. Wyniki obliczeń wzmocnienia maksymalnego w laserze planarnym dla $\alpha_l = 0$, tzn. wzmocnienia osiąganego przy wzbudzeniu wszystkich jonów aktywnych, czyli $\langle i_e^0 \rangle = 1$ wskazują, że wzrost grubości aktywnej warstwy falowodowej powoduje zwiększenie mocy promieniowania pompującego koniecznej do osiągnięcia wzmocnienia maksymalnego. Jednocześnie

układu: modulator/ośrodek czynny daje w efekcie zwartą konstrukcję mikrolasera integrującego w jednej obudowie również pompującą diodę laserową [14, 18, 34–35].

Schemat procesu wytwarzania mikrolaserów epitaksjalnych (laserów microchipowych) z pasywnym przełączaniem dobroci rezonatora opracowanego w laboratoriach LETI pokazano na rys. 2.10. [35,38].



Rys. 2.10. Cykl wytwarzania mikrolaserów epitaksjalnych $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}/\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ z pasywnym przełączaniem dobroci rezonatora.

Wcześniejszym rozwiązaniem w stosunku do mikrolasera epitaksjalnego jest mikrolaser, w którym planarna struktura $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}/\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ otrzymywana jest w procesie łączenia termicznego dwóch płytek monokrystalicznych: odpowiednio nieliniowego absorbera $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ i ośrodka aktywnego $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$. Rozwiązanie takie stosowane jest w MIT Lincoln Laboratory (USA) w zespole kierowanym przez Zayhowskiego [15,36-37]. Dla mikrolasera z ośrodkiem aktywnym w postaci płytki monokrystalicznej $\text{Nd}:\text{YAG}$ o grubości 0,5 mm i połączonego z nią, w procesie łączenia termicznego, objętościowego modulatora pasywnego $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ (płytką o grubości 0,25 mm) otrzymano generację jednoczęstotliwościowych impulsów ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) w modzie podstawowym TEM_{00} o czasie trwania 337 ps, energii 11 μJ , mocy szczytowej 28 kW i częstotliwości repetycji 6 kHz [15].

Natomiast monolityczny mikrolaser epitaksjalny $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}/\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ generował impulsy ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) o energii 1–10 μJ , czasie trwania 100 ps – 2 ns, kilkunastu kW mocy szczytowej i typową częstotliwością repetycji 10 kHz [14]. Mikrolasery o strukturze epitaksjalnej $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}/\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ wytwarzane są na świecie jedynie w ośrodku CEA-LETI we Francji [14,18,34-35].

W wyniku wykorzystania efektu absorpcji nieliniowej, czyli zjawiska wzrostu transmisji niektórych materiałów przy ich rezonansowym oddziaływaniu z promieniowaniem o dużym natężeniu, proces zmiany dobroci w metodzie pasywnej jest samoczynny. Absorber nieliniowy usytuowany jest wewnątrz rezonatora między zwierciadłem a elementem czynnym lasera i pochłania promieniowanie emitowane przez ośrodek czynny w trakcie pompowania, uniemożliwiając tym samym rozwój akcji laserowej. Dopiero w momencie, gdy obsadzenie poziomu wzbudzonego będzie na tyle duże, że wzmocnienie w materiale laserowym przewyższy ubytek związany z energią absorbowaną w elemencie o nieliniowej absorpcji, zaczyna się akcja laserowa. Początek akcji laserowej prowadzi do prześwietlenia absorbera i skokowej zmianie dobroci rezonatora, co z kolei umożliwia wyemitowanie nagromadzonej w ośrodku laserowym energii w postaci krótkiego impulsu. Nieliniowy absorber powraca do stanu wyjściowego, charakteryzującego się transmisją początkową dla małych gęstości mocy w przedziale 20 – 80 % i cykl może się powtórzyć.

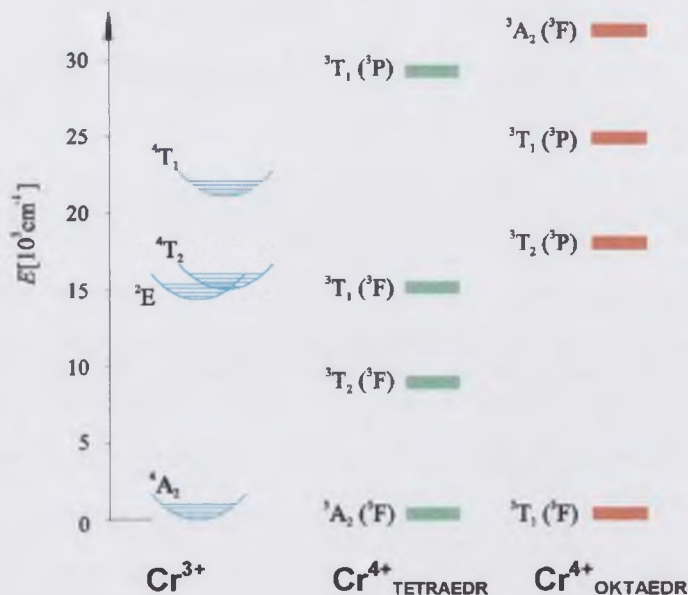
2.2.2. Pasywny absorber Cr⁴⁺:YAG w strukturach mikrolaserowych

W przypadku lasera Nd³⁺:YAG najczęściej stosowanymi nieliniowymi absorberami na długość fali 1064 nm, pomijając wychodzące z użycia roztwory barwników organicznych (modulatory foliowe), są kryształy LiF z centrami barwnymi [F₂⁻] i przede wszystkim kryształy Cr⁴⁺:YAG [39]. Roztwory barwników cechuje niska stabilność fotochemiczna i fototermiczna [39-42]. Wadą modulatorów LiF jest niestabilność termiczna centrów barwnych prowadząca do zmiany w czasie wartości transmisji początkowej, zaletami natomiast wysoka odporność termiczna i energetyczna [43-44].

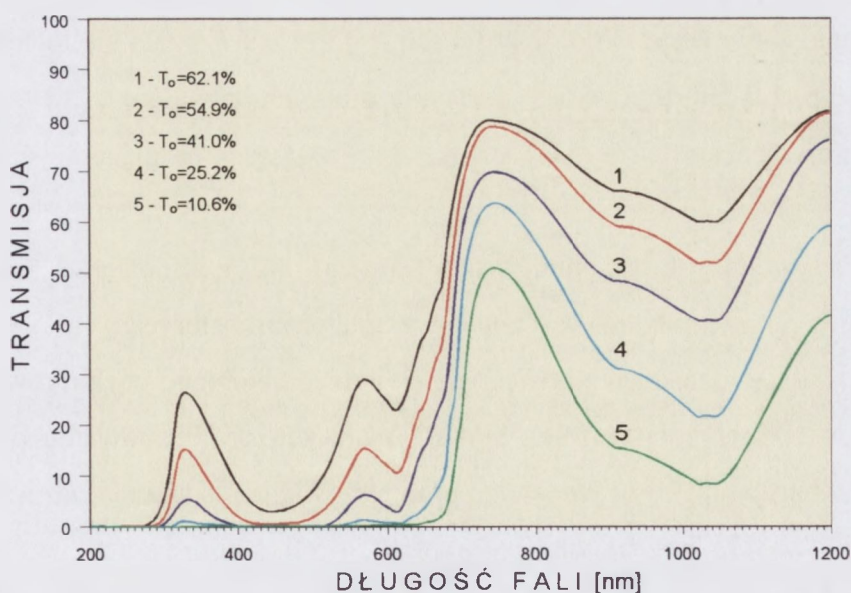
Badania różnych modulatorów pasywnych w układzie lasera Nd:YAG dowiodły, że najodpowiedniejszym materiałem na pasywne modulatory dobroci, ze względu na dobre własności termiczne, mechaniczne i spektroskopowe oraz odporność energetyczną na impulsy z lasera Nd:YAG okazał się monokryształ YAG aktywowany czterowartościowymi jonami Cr⁴⁺ [45 - 52].

W kryształach YAG domieszkowanych czterowartościowymi jonami chromu obserwuje się szerokie pasmo luminescencji w zakresie 1300 – 1600 nm umożliwiające w tym obszarze przestrajalną generację promieniowania [39]. Natomiast w paśmie absorpcji nieliniowej 800 – 1200 nm zachodzi zjawisko prześwietlania, czyli wzrost

- pasmo w obszarze 330 – 560 nm wynikające z przejścia ${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_2$ jonów Cr^{4+} (położenie oktaedryczne),
- pasmo w obszarze 380 – 500 nm ($\lambda_{max} = 431$ nm) i 520 – 680 nm ($\lambda_{max} = 599$ nm) wynikające odpowiednio z przejść ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ i ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ jonów Cr^{3+} .

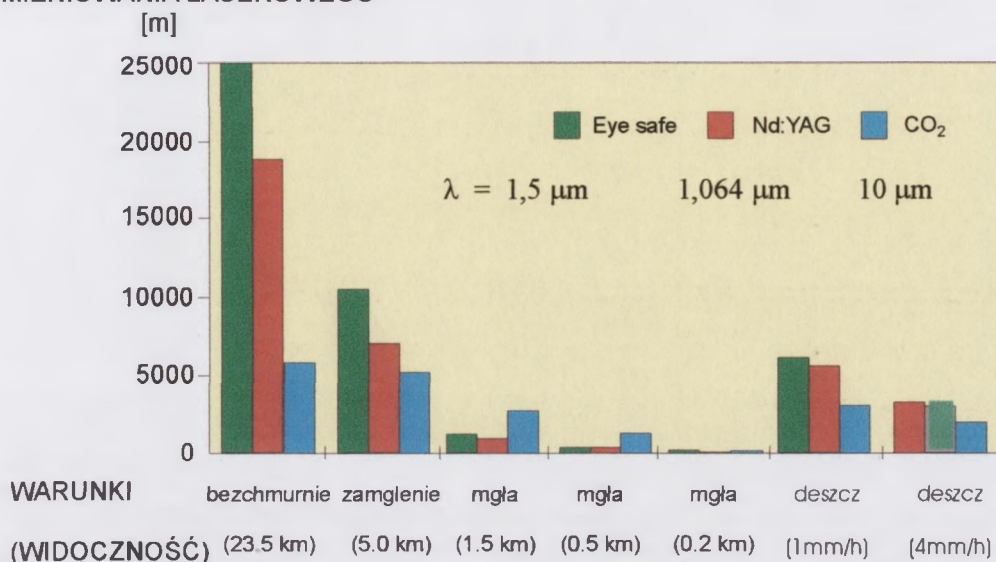


Rys. 2.12. Uproszczony schemat poziomów energetycznych jonów Cr^{3+} i Cr^{4+} w położeniach oktaedrycznych i tetraedrycznych w kryształach YAG (wg [39]).



Rys. 2.13. Widmo transmisji próbek monokrystalicznych $Cr^{4+}:YAG$ o różnej koncentracji jonów Cr^{4+} (wg [54]). T_o oznacza transmisję dla długości fali promieniowania $\lambda = 1064$ nm.

MAKSYMALNY ZASIĘG
PROMIENIOWANIA LASEROWEGO



Rys. 2.14. Zasięg promieniowania emitowanego przez różne typy laser w zależności od warunków atmosferycznych (wg [66]).

Badania przeprowadzone przez Laboratorium Geofizyczne Sił Powietrznych USA pokazały, że dalmierze laserowe pracujące w zakresie $1,5 \mu\text{m}$ charakteryzują się zdecydowanie większym zasięgiem w każdych warunkach pogodowych. Ilustracją wyników tych badań jest rys. 2.14 [66].

Początkowo, w laserach generujących w podczerwieni w zakresie *bezpiecznym dla wzroku* ($1,5 - 3 \mu\text{m}$), do emisji monoimpulsowej przy modulacji pasywnej, wykorzystano dwufluorki metali ziem alkalicznych zawierające jony U^{2+} oraz domieszkowany jonami erbu fluorek wapnia i fluorki strontowe. Krysztály te cechuje niska odporność energetyczna i mechaniczna oraz słabe parametry spektroskopowe [61-62]. Badania absorberów nieliniowych dla bliskiej podczerwieni koncentrują się ostatnio na krysztályach tlenkowych zawierających dwuwartościowe jony kobaltu ($\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$, $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$, $\text{Co}^{2+}:\text{Mg}_{1-x}\text{La}_x\text{Al}_{11}\text{O}_{19}$) [63] wśród nich na krysztályach granatów np. $\text{Co}^{2+}:\text{YAG}$ [64-65]. Krysztály $\text{Co}^{2+}:\text{YAG}$ jest tzw. *szybkim* absorberem nieliniowym, czyli absorberem o czasie relaksacji około 1 ns [65]. Na rys. 2.15 przedstawiono schemat poziomów energetycznych jonów Co^{2+} w pozycjach tetraedrycznych sieci YAG i widmo absorpcji krysztály z koncentracją jonów Co^{2+} wynoszącą 2 at. %.

czasie trwania ~ 3 ns, mocy szczytowej do 4 kW i częstotliwości repetycji do 20 kHz [14,35].

Badania Wu Ruikuna ze współpracownikami [67,68] określiły przydatność monokryształu $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$, jako absorbera nasycalnego dla promieniowania podczerwonego o długości fali 1540 nm, emitowanego przez pompowane diodami laserowymi InGaAs ($\lambda = 975$ nm) minilasyry wykonane ze szkła erbowego oraz iterbowo - erbowego. Diody laserowe tworzyły matrycę o łącznej mocy 15 W. Badania przeprowadzono w układzie otwartego rezonatora z zewnętrznymi zwierciadłami. Pręty laserowe o długości od 10 do 12 mm i średnicy od 0,5 mm do 3 mm wykonano ze szkła o różnej koncentracji jonów Yb^{3+} i Er^{3+} . Przy wymiarach pręta laserowego $1,7 \times 10$ mm i koncentracjach jonów, odpowiednio Er^{3+} (0,64 %) i Yb^{3+} (17 %) oraz grubości 0,7 mm płytki $\text{Co}^{2+}:\text{MgAlO}_3$ otrzymano w modzie TEM_{10} impulsy o energii 0,5 mJ i długości 10 ns.

Karlsson i inni [69] otrzymali generację impulsów o czasie trwania w przedziale 2,3 – 15 nsek, częstotliwości repetycji od 0,5 kHz do 12 kHz i mocy szczytowej 2 kW w mikrolaserach wykonanych ze szkła iterbowo – erbowego z pasywnym modulatorem, jakim był płytka monokrystaliczna $\text{Co}^{2+}:\text{MgAlO}_3$.

Według autora rozprawy nie przeprowadzono dotychczas badań monokryształów granatów domieszkowanych dwuwartościowymi jonami kobaltu takich jak np. $\text{Co}^{2+}:\text{YAG}$, $\text{Co}^{2+}:\text{YSGG}$ czy też $\text{Co}^{2+}:\text{GSGG}$, jako absorberów nieliniowych w mikrolaserowych strukturach z pasywną modulacją dobroci rezonatora. Można jedynie wspomnieć o zakończonych powodzeniem próbach generacji monoimpulsów w objętościowych laserach na szkłe erbowym z wykorzystaniem pasywnych modulatorów wykonanych z monokryształów $\text{Co}^{2+}:\text{YAG}$, $\text{Co}^{2+}:\text{YSGG}$ [65]. Wyniki tych prac zestawiono w tabeli 2.1.

Tabela 2.1. Parametry monoimpulsów uzyskanych w układzie rezonatora laserowego na szkłe erbowym z zastosowaniem pasywnych modulatorów wykonanych z monokryształów $\text{Co}^{2+}:\text{YSGG}$ i $\text{Co}^{2+}:\text{YAG}$ [65].

Materiał	Grubość modulatora [mm]	T(0)	Energia impulsu [mJ]	Długość impulsu [ns] FWHM
$\text{Co}^{2+}:\text{YSGG}$	0,5	85 %	4	20
$\text{Co}^{2+}:\text{YAG}$	8,1	58 %	~ 1	88

gdzie: T(0) – transmisja początkowa, FWHM – szerokość połówkowa impulsu

3. Przegląd literatury dotyczącej technologii planarnych struktur laserowych granatów

Rozdział zawiera przegląd prac dotyczących technologii planarnych struktur laserowych z kryształów granatów. Porównanie parametrów struktur falowodowych oraz mikrolaserowych wytworzonych z zastosowaniem różnych metod pozwoliło na wytypowanie epitaksji z fazy ciekłej, jako metody zapewniającej wzrost warstw o perfekcji strukturalnej i jakości optycznej wymaganej zarówno dla laserów falowodowych jak i mikrolaserów.

Wśród szeregu metod stosowanych do otrzymania cienkich warstw aktywnych, warstw falowodowych czy też obszarów mających własności falowodowe w monokryształach tlenkowych, jak również cienkowarstwowych struktur mikrolaserowych można wyróżnić trzy grupy metod.

Pierwsza z nich polega na modyfikacji podpowierzchniowej warstwy monokryształu poprzez implantację jonów, dyfuzję domieszek bądź wymianę protonową. W wyniku tych procesów następuje zmiana parametrów optycznych warstwy w stosunku do wyjściowych parametrów monokryształu.

Druga z metod umożliwia wzrost na podłożu monokrystalicznym, warstwy o parametrach optycznych różnych od parametrów podłoża. W tym celu stosuje się najczęściej następujące techniki wzrostu: epitaksję z fazy ciekłej (ang. Liquid Phase Epitaxy – LPE), epitaksję z wiązek molekularnych (ang. Molecular Beam Epitaxy – MBE), osadzanie z fazy gazowej z zastosowaniem związków metaloorganicznych (ang. Metal-Organic Chemical Vapour Deposition – MOCVD), impulsowe osadzanie laserowe (ang. Pulsed Laser Deposition – PLD) oraz metodę zol-żel.

Do trzeciej grupy zaliczyć można łączenie termiczne płytki (ang. thermal bonding) wykonanej z aktywnego materiału laserowego z pasywnym podłożem. Proces łączenia termicznego prowadzi, w przypadku właściwej różnicy wartości współczynników załamania łączonych płytek, do otrzymania struktury falowodowej lub w przypadku zespolenia z płytką aktywną płytki o absorpcji nieliniowej, monolitycznej struktury mikrolaserowej z przełączaniem dobroci rezonatora.

Kilka przykładów pompowanych półprzewodnikowymi diodami laserowymi, falowodowych laserów dielektrycznych, wykonanych z różnych materiałów i z zastosowaniem kilku odmiennych technik, w miarę ukazujących się na ich temat publikacji zawiera tabela 3.1.

W wielu zastosowaniach niezbędne jest wykorzystanie planarnych falowodów paskowych. Uformowanie kanału czynnego wymaga dodatkowych, wzajemnie

Tabela 3. 2. Parametry planarnych laserów cienkowarstwowych i falowodowych YAG i GGG domieszkowanych aktywnymi jonami ziem rzadkich.

Warstwa/Podłoże	Rodzaj technologii	Stężenie domieszki [at. %]	Grubość warstwy aktywnej [μm]	$\lambda_{\text{pobudzenia}}$ [nm]	$\lambda_{\text{generacji}}$ [nm]	Moc progowa P_{pr} [mW]	Sprawność różniczkowa η [%]	Straty rozłożone falowodu [dB/cm]	Literatura Rok publikacji
$\text{Y}_{1,25}\text{Ho}_{0,1}\text{Er}_{0,55}\text{Tm}_{0,5}\text{Yb}_{0,6}\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{YAG}$	LPE	3 at. % Ho^{3+}	200	Lampa X	2098				[1] 1972
$\text{Y}_{2,95}\text{Ho}_{0,05}\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{YAG}$	LPE	1,6 at. %	100	Lampa X	2098	1,7 J			[2] 1973
$\text{Y}_{2,94}\text{Nd}_{0,06}\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{YAG}$	LPE	Ho^{3+} 2 at. % Nd^{3+}	85		1064	1,2 J			
$\text{Y}_{2,94}\text{Nd}_{0,06}\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{YAG}$	LPE	2 at. % Nd^{3+}	50	514,5	1064	60			[5] 1974
Nd:YAG/YAG	LPE	8,7 at. %	28	514,5	1064				[6] 1976
Nd:YAG/YAG	LPE	Nd^{3+} 1,4 at. % Nd^{3+}	150	514,5	1064	700		0,43	[7] 1976
Nd:GGG/GGG	LPE	1,4 at. % Nd^{3+}	130		1064				[85] 1982
$\text{YAG}/\text{Y}_{3-x-y}\text{Nd}_x\text{Lu}_y\text{Al}_{5-z}\text{Ga}_z\text{O}_{12}/\text{YAG}$	LPE	1,5 at. % Nd^{3+}	38	588 807	1064 1064	8	19 7	0,05	[77] 1992

(YTmLu) ₃ (AlGa) ₅ O ₁₂ /YAG	LPE	8 at. % Tm ³⁺ 13 at. % Tm ³⁺ 4 at. % Tm ³⁺	23,3 16,8 23,8	785	2012	45	68	[90] 1997
YAG/Nd:YAG/YAG	Łączenie	1 at. %	8	807	1064		16	[91] 1997
Nd:YAG/szkło	termiczne	Nd ³⁺						
Nd:GGG/YAG		1 at. % Nd ³⁺	17		1064		15	0,7
		1 at. % Nd ³⁺	22		1062		13	0,4
Nd,Bi:GGG/GGG	LPE + trawienie jonowe	1 at. % Nd ³⁺		807	1062	5	48	[82] 1999
Szafir/YAG/Yb:YAG/YAG/Szafir	Łączenie	10 at. %	20	941	1029	~8 W	~14,5	[92, 93]
Moc wyjściowa ~ 2 W	termiczne	Yb ³⁺		915	1029	~150	76	2000, 2001
Szafir/YAG/Yb:YAG/YAG/Szafir		1 at. % Nd ³⁺	8	808	1064	~4 W	~20	
Moc wyjściowa ~ 4W								

Z przedstawionego w tabeli 3.2. porównania parametrów aktywnych struktur falowodowych YAG i GGG wynika że:

- w strukturach falowodowych otrzymanych w procesie LPE zaobserwowane wartości strat rozłożonych są niższe o ponad rząd wielkości od strat struktur implantownych, struktur wytworzonych metodą PLD lub otrzymanych w procesie łączenia termicznego,
- najwyższe wartości sprawności różniczkowej η zmierzono w epitaksjalnych strukturach falowodowych otrzymanych metodą LPE, np.: w przypadku falowodu symetrycznego $\text{YAG}/\text{Y}_{3-x-y}\text{Nd}_x\text{Lu}_y\text{Al}_{5-z}\text{Ga}_z\text{O}_{12}/\text{YAG}$ uzyskano $\eta = 40\%$ [8], dla falowodu planarnego $\text{YAG}/\text{Y}_{3-x-y}\text{Yb}_x\text{Lu}_y\text{Al}_{5-z}\text{Ga}_z\text{O}_{12}/\text{YAG}$ uzyskano $\eta = 77\%$ [9] i dla paskowego Nd,Bi:GGG/GGG $\eta = 48\%$ [62],
- przy pobudzaniu diodowym, zarówno w przypadku neodymowych falowodów implantowanych jak i wykonanych techniką LPE, uzyskano wartości progów generacji rzędu pojedynczych mW [8, 72, 77, 82]. Łączenie termiczne oraz metoda PLD daje znacząco wyższe wartości P_{pr} ,
- technika łączenia termicznego umożliwia wytworzenie struktur falowodowych dużej mocy o maksymalnych wartościach ciągłej mocy wyjściowej sięgającej kilkunastu watów, otrzymanej np. w symetrycznej strukturze szafir/YAG/Tm:YAG/YAG/szafir [94,96]. W zakresie niższych mocy, falowody symetryczne szafir/YAG/Nd:YAG/YAG/szafir i szafir/YAG/Yb:YAG/YAG/szafir mają wyższe progi generacji i porównywalne, choć generalnie niższe sprawności różniczkowe w stosunku do struktur LPE,
- otrzymanie aktywnych struktur falowodowych o wysokiej perfekcji strukturalnej i doskonałej jakości optycznej, charakteryzujących się dostatecznie niską tłumiennością umożliwiającą ich praktyczne zastosowanie, w konfiguracji laserów planarnych czy też cienkowarstwowych laserów paskowych, zapewnia w przypadku granatów wyłącznie metoda epitaksji z fazy ciekłej.

Porównania parametrów planarnych, epitaksjalnych struktur mikrolaserowych z pasywną modulacją dobroci rezonatora i warunków ich pracy nie można przedstawić, gdyż literatura na ten temat jest bardzo uboga.

Możliwość wytworzenia w jednej strukturze planarnej układu; generator (podłoże $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$) wraz z pasywnym modulatorem dobroci (nieliniowy absorber $\text{Cr}^{3+}:\text{YAG}$) o grubości do 0,2 mm umożliwia jedynie proces epitaksji z fazy ciekłej [14,18,34]. Opis

Metoda zanurzeniowa została zastosowana po raz pierwszy w roku 1971 przez Levinstiena i innych do wzrostu warstw granatów magnetycznych $(YEu)_3(FeGa)_5O_{12}$ na podłożach GGG [97]. Od tego momentu najpopularniejszą wersją procesu epitaksji z fazy ciekłej warstw granatów stała się metoda zanurzeniowa w warunkach izotermicznych z poziomo mocowanym podłożem obracającym się ruchem rewersyjnym. Metoda ta umożliwiła masową produkcję epitaksjalnych struktur magnetycznych granatów itrowo-żelazowych, które jako jedyne cienkowarstwowe, monokrystaliczne materiały tlenkowe znalazły zastosowanie w seryjnie produkowanych magnetycznych scalonych układach pamięciowych z domenami cylindrycznymi [98].

Równolegle, z początkiem lat 70 – tych pojawiają się pierwsze doniesienia o wytworzeniu w procesie LPE cienkowarstwowych struktur falowodowych granatów dielektrycznych. Przoduje w tych pracach Bell Telephon, w którego laboratoriach otrzymano pasywne warstwy falowodowe $Eu_3Ga_5O_{12}$ na podłożach $Gd_3Sc_2Al_3O_{12}$ [24] oraz aktywne struktury falowodowe $(YHoErTmYb)_3Al_5O_{12}/YAG$, $Ho:YAG/YAG$ czy też $Nd:(GdLu)_3Al_5O_{12}/YGG$ i $Nd:(YGG)/YGG$ w których uruchomiono akcję laserową [1-2, 5].

W roku 1976 Möckel ze współpracownikami z firmy Siemens otrzymał epitaksjalne struktury laserowe $Nd:YAG/YAG$ [6-7]. Kolejnym krokiem doskonalenia technologii warstw YAG domieszkowanych jonami ziem rzadkich (Eu, Tb, Tm, Nd i Pr) oraz warstw $Eu:GGG$ i $Ce:GGG$, jako warstw luminoforowych, są prace Robertsona i innych z Philips Research Laboratories z pierwszej połowy lat 80 – tych [99-100].

Obecny stan badań technologii wzrostu warstw YAG i GGG metodą LPE i stopień zaawansowania konstrukcji planarnych laserów falowodowych i mikrolaserów wytwarzanych z wykorzystaniem tych struktur epitaksjalnych osiągnięty został dzięki pracom prowadzonym w LETI (Department Optronique) we współpracy z Optoelectronics Research Centre University of Southampton [8-9,11-12,27,76-77,84], Opto-Electronics Laboratories koncernu Nippon Telegraph and Telephon [86-87,101] oraz w laboratoriach Uniwersytetu Osnabruck [82], nie pomijając również General Physics Institute w Moskwie [102-103].

Nawet względnie pobieżne omówienie prac poświęconych epitaksji granatów magnetycznych, jakie ukazały się tylko w latach siedemdziesiątych, czyli w okresie najintensywniejszego rozwoju techniki LPE dla zastosowań warstw granatów w

implantacji prowadził do powstania obszaru falowodowego o zwiększonej o ok. 0,1 % i warstwy o obniżonej o ok. 3% wartości współczynnika załamania w stosunku do jej wartości w wyjściowym monokryształe. Dodatkowe wygrzewanie w 250 ° C usuwało wygenerowane w falowodzie centra barwne [104]. Podobnie złożony, przy użyciu kolejnych wiązek o zbliżonych gęstościach i energiach, był proces implantacji, który utworzył warstwę falowodową w kryształach Yb:YAG [75].

Tak skomplikowana procedura służy do wytworzenia falowodowego obszaru podpowierzchniowego o zwiększonym współczynniku załamania. W uzyskanych w procesie implantacji falowodach RE:YAG obserwowano jednak poszerzenie linii emisji i wzrost absorpcji w porównaniu z kryształem objętościowym. Powodem tej sytuacji jest usytuowanie jonu aktywnego RE w zaburzonej przez wiązki jonów sieci oraz dodatkowa absorpcja spowodowana uszkodzeniami radiacyjnymi [83,104-105]. Ostatnio do formowania kanału czynnego w objętościowym monokryształach i w warstwach Nd:YAG z powodzeniem zastosowano proces implantacji z użyciem wiązki protonów, otrzymując *zagrzebany* kanał falowodowy, który tworzy falowód paskowy o znacznej grubości 10 μm [106]. Jakość optyczna obszaru napromieniowanego protonami nie została zdegradowana w stosunku do materiału wyjściowego. Przy pompowaniu diodowym na długości fali 810 nm zarejestrowano identyczne widma emisji falowodu implantowanego i kryształu objętościowego. Tak korzystnego efektu nie udało się natomiast uzyskać w falowodach otrzymanych w procesie implantacji jonami helu [106].

3.1.3. Impulsowe osadzanie laserowe

Impulsowe osadzanie laserowe, określane również w literaturze przedmiotu mniej precyzyjnym terminem ablacji laserowej, jest stosunkowo prostą metodą osadzania cienkich warstw tlenkowych. Metoda ta sprowadza się do szybkiego odparowania, przez impulsy laserowe dużej mocy, materiału z targetu i następnie jego kondensacji na grzanym podłożu. Proces przebiega w warunkach obniżonego ciśnienia. Ideę impulsowego osadzania laserowego przedstawiono na rys. 3. 1. Metoda PLD jest względnie szybka, prosta i możliwa do zastosowania dla szerokiej klasy materiałów.

rozproszonych falowodu Nd:GGG była znaczna ok. 6 dB/cm, a generacja zaczynała się przy mocy pompy ok. 91 mW [88].

Dalsze prace dotyczyły osadzania warstw falowodowych z Nd:YAG na monokrystalicznym podłożu szafirowym o orientacji (0001) [107]. Również tym razem wybór podłoża warunkuje wymagana różnica wartości współczynników załamania. Struktura warstw zmieniała się od amorficznej, dla temperatury podłoża poniżej 1000 °C, do polikrystalicznej dla temperatury powyżej 1000 °C. W warstwach amorficznych zaobserwowano niejednorodne poszerzenie linii emisji spowodowane nierównomiernym rozkładem jonów Nd³⁺. Widmo luminescencji warstw polikrystalicznych okazało się splotem oddzielnych linii podobnych do widma jonu Nd³⁺ w monokryształe YAG. Warstwę polikrystaliczną tworzą kryształy z przypadkowym rozkładem granic ziarn tak, że w przeciwieństwie do warstw amorficznych nie zaobserwowano w niej własności falowodowych. Tłumienie w warstwach amorficznych Nd:YAG dla $\lambda = 1064$ nm nie przekraczało 1 dB/cm [107].

Wzrostu epitaksjalnych warstw RE:YAG w procesie PLD można, podobnie jak w przypadku warstw Nd:YAP, oczekiwać dla dopasowanego sieciowo podłoża, jego właściwej temperatury i odpowiedniego ciśnienia cząstkowego O₂ w komorze. Dla warstw Nd:YAP osadzanych na podłożach YAP zaobserwowano, że przy malejącym ciśnieniu O₂ i temperaturze podłoża powyżej 1000 °C zaczyna się wzrost epitaksjalny [107]. Potwierdzeniem tych oczekiwań były wyniki badań przedstawione w pracy [108]. Za pomocą procesu PLD otrzymano warstwy falowodowe Ti:szafir na szafirze (0001) oraz Nd:GGG i Nd:YAG na monokrystalicznych podłożach YAG (111). Rentgenowskie badania dyfraktometryczne warstw Nd:GGG wykazały ich monokrystaliczność [108-109]. Straty rozłożone w strukturze falowodowej Nd:GGG/YAG były mniejsze od 1 dB/cm, progi generacji wynosiły ok. 16 mW ($\lambda = 937$ nm) oraz kilka mW ($\lambda = 1062$ nm). Sprawność różniczkową dla obu długości fali określono na ok. 20 %. W laboratoriach Department of Electrical Engineering Uniwersytetu Keio, Japonia otrzymano metodą impulsowego osadzania laserowego warstwy Nd:YAG [110-111] i Yb:YAG [112]. Przeprowadzono jedynie rentgenowskie badania strukturalne oraz badania spektroskopowe luminescencji jonów Nd³⁺ i Yb³⁺. Na Uniwersytecie w Keio podjęto również próby otrzymania w procesie PLD warstw o absorpcji nieliniowej Cr⁴⁺: GGG i Cr⁴⁺:YAG [113]. Przy osadzaniu warstw nieliniowego absorbera o grubościach kilkudziesięciu i więcej mikrometrów, impulsowe osadzanie laserowe może stać się metodą równie skuteczną jak epitaksja z

lub stałych i przystosowanie konstrukcji reaktora MOCVD do osadzania warstw tlenkowych o złożonym składzie, a takimi są aktywne falowodowe warstwy YAG i GGG, mógłby doprowadzić do tak spektakularnych osiągnięć jakimi są np. półprzewodnikowe nanostruktury kwantowe.

W firmie AIXTRON opracowany został reaktor MOCVD do wzrostu warstw ceramiki ferroelektrycznej $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ (BST) oraz $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) na podłożu o średnicy 200 mm do nowej generacji pamięci DRAM [118].

W drugiej połowie ostatniej dekady Feigelson i współpracownicy przedstawili szereg prac dotyczących wzrostu epitaksjalnego planarnych falowodów z LiNbO_3 metodą MOCVD [119-120]. Przeciwwagą dla prostoty wytworzenia planarnego falowodu w LiNbO_3 skutkiem dyfuzji Ti czy wymiany protonowej [73, 78-81] jest w procesie MOCVD różnorodność domieszek, jednorodna ich koncentracja i ostry profil współczynnika załamania na międzypowierzchni warstwa/podłoże.

Dotychczas podjęto próbę epitaksji w procesie MOCVD warstw $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ na podłożu GGG [121]. Mimo otrzymania warstw YAG o zadawalającej doskonałości strukturalnej nie kontynuowano tych badań dla warstw YAG domieszkowanych jonami aktywnymi z grupy lantanowców czy też metali przejściowych.

Grupa Yi-Qun Li korzystając z bogatych doświadczeń związanych z epitaksją warstw wysokotemperaturowego nadprzewodnika YBCO oraz ferrytu niklowego NiFe_2O_4 metodą MOCVD, zademonstrowała przydatność tej metody do wzrostu warstw magnetoptycznych granatu $\text{Ce}:\text{YIG}$ oraz warstw LiB_3O_5 (LBO) o własnościach nieliniowych do generacji drugiej harmonicznej [122]. Interesująca jest konkluzja ich badań, iż otrzymane na podłożu GGG warstwy $\text{Ce}:\text{YIG}$: *mają doskonałe własności optyczne i magnetyczne, które są zbliżone do własności warstw osadzonych w procesie LPE z wysokotemperaturowego roztworu* [123]. Parametry warstw $\text{Ce}:\text{YIG}$ otrzymanych w procesie LPE zostały przyjęte jako punkt odniesienia.

Doskonała perfekcja strukturalna warstw, optyczna gładkość powierzchni z chropowatością poniżej 20 Å [124] tylko częściowo rekompensuje wadę, jaką jest bardzo niska szybkości wzrostu. Wzrost warstw $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ zachodzi z szybkościami w zakresie 50 – 80 Å/min [121]. Podobny jest również zakres szybkości wzrostu dla warstw LiNbO_3 .

Wyniki dotychczasowych prób dowodzą możliwości zastosowania procesu MOCVD do epitaksji aktywnych warstw falowodowych granatów YAG i GGG, szczególnie warstw jednorodnych o mikrometrowej grubości.

3.2. Wybór metody wzrostu

Porównanie parametrów warstw laserowych YAG i GGG otrzymanych kilkoma różnymi technikami przemawia za epitaksją z fazy ciekłej.

W izotermicznych warunkach proces LPE prowadzi do wzrostu warstw o wysokiej perfekcji strukturalnej z jednorodnym rozkładem jonów aktywnych i wysoką powtarzalnością stężenia tych jonów w kolejno osadzanych warstwach. Szybkości wzrostu warstw mieszczą się w zakresie wartości, jakie umożliwiają w rozsądnym czasie wzrost warstw o grubościach do 200 μm jak i precyzyjnie kontrolowany wzrost warstw o grubościach mikrometrowych.

Porównywalne z procesem LPE może okazać się impulsowe osadzanie laserowe, pod warunkiem jednak dalszej i to istotnej poprawy jakości warstw [114-115]. Niebagatelnym argumentem za stosowaniem tej metody, podobnie jak dla metody LPE, może być stosunkowo prosta konstrukcja stanowiska do epitaksji.

Wysoka doskonałość sprzętu technologicznego w metodach MOCVD oraz MBE wiążąca się z odpowiednio wysokimi kosztami, umożliwia spektakularne wręcz osiągnięcia w dziedzinie nanostruktur różnych związków półprzewodnikowych AIII BV czy też AII BVI. Można oczekiwać, że metody MOCVD czy też MBE mogłyby być przydatne do heteroepitaksjalnego wzrostu falowodowych struktur YAG/szafir, GGG/szafir lub GGG/YAG, w których grubości monokrystalicznych warstw granatów ograniczone są do grubości wynoszącej około 1 μm . Taka grubość warstw falowodowych utrudnia skuteczne sprzęganie z diodą pompującą, ogranicza wydajność pompowania, co w efekcie może spowodować znacznie większe straty mocy nie możliwe do zrekompensowania wysoką jakością samych warstw.

Podsumowaniem przeglądu stosowanych technologii otrzymywania planarnych falowodów w postaci aktywnych warstw granatów może być przekonanie, że jedynie metoda epitaksji z fazy ciekłej umożliwia wzrost warstw o wysokiej jakości i dostatecznie niskiej tłumienności, warunkujących praktyczne zastosowania takich struktur epitaksjalnych w wytwarzaniu laserów planarnych pompowanych diodowo.

4. Epitaksja monokrystalicznych warstw YAG i GGG z fazy ciekłej

Rozdział stanowi wstęp do zasadniczej, doświadczalnej części pracy i poświęcony jest skonstruowanemu przez autora urządzeniu do epitaksji z fazy ciekłej warstw granatów. Przedstawiono przebieg procesu epitaksji i wynikające z niego wymagania dotyczące urządzenia LPE. Omówiono metody pomiaru grubości warstw. Końcowy fragment rozdziału dotyczy defektów i morfologii powierzchni warstw obserwowanej za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) oraz polaryzacyjnego mikroskopu optycznego.

W procesie epitaksji wzrost warstwy granatu w z fazy ciekłej odbywa się w warunkach przechłodzenia roztworu wysokotemperaturowego, czyli poniżej temperatury, w której roztwór jest nasycony względem fazy granatu. Faza granatu np. granatu itrowo-glinowego ($Y_3Al_5O_{12}$) powstaje z tlenków Y_2O_3 i Al_2O_3 rozpuszczonych w rozpuszczalniku, zwanym potocznie topnikiem. W przypadku granatów ziem rzadkich jest nim najczęściej stopiona mieszanina tlenków $PbO-B_2O_3$.

Do zalet metody LPE, w przypadku wzrostu warstw granatów można zaliczyć:

- proces wzrostu zachodzi w atmosferze powietrza (upraszcza to konstrukcję reaktora do epitaksji),
- wzrost może zachodzić z szybkościami do ok. kilku $\mu\text{m}/\text{min}$,
- materiałem wyjściowym do epitaksji są względnie łatwo dostępne i tanie tlenki,
- skład rosnącej warstwy jest stechiometryczny,
- możliwe jest modyfikowanie składu warstw w bardzo szerokim zakresie.

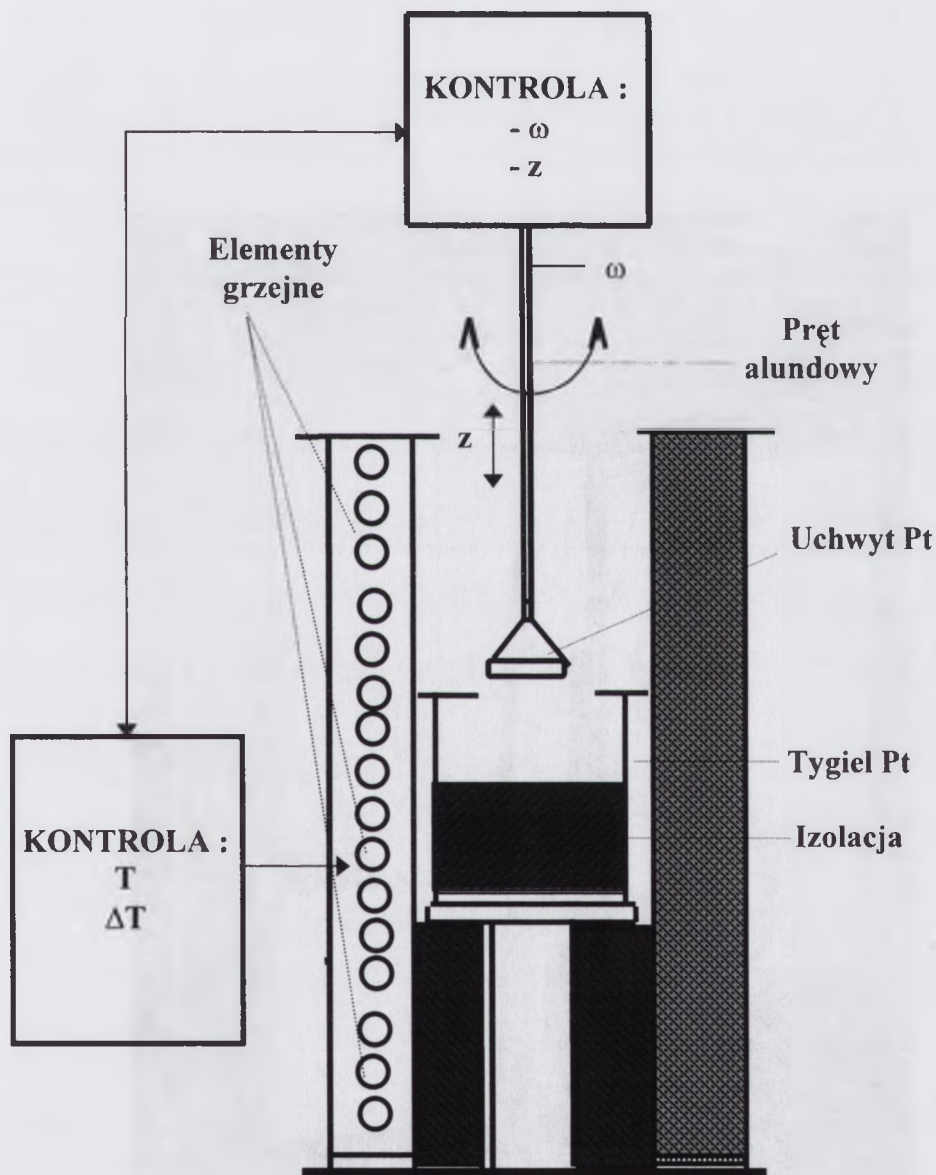
Istotną niedogodnością przy epitaksji warstw YAG jest mała rozpuszczalność granatu itrowo - glinowego w topniku $PbO - B_2O_3$ (~3 % wagowych wyjściowego składu) w porównaniu z granatami magnetycznymi czy też GGG (~11 %) [5].

4.1. Stanowisko do epitaksji z fazy ciekłej

Proces epitaksji z fazy ciekłej warstw granatów przeprowadzany jest w atmosferze utleniającej (powietrze) z użyciem wykonanego z platyny oprzyrządowania, na które składa się: uchwyt płytki podłożowej, mieszadło i grubościenny tygiel o pojemności 150 cm^3 .

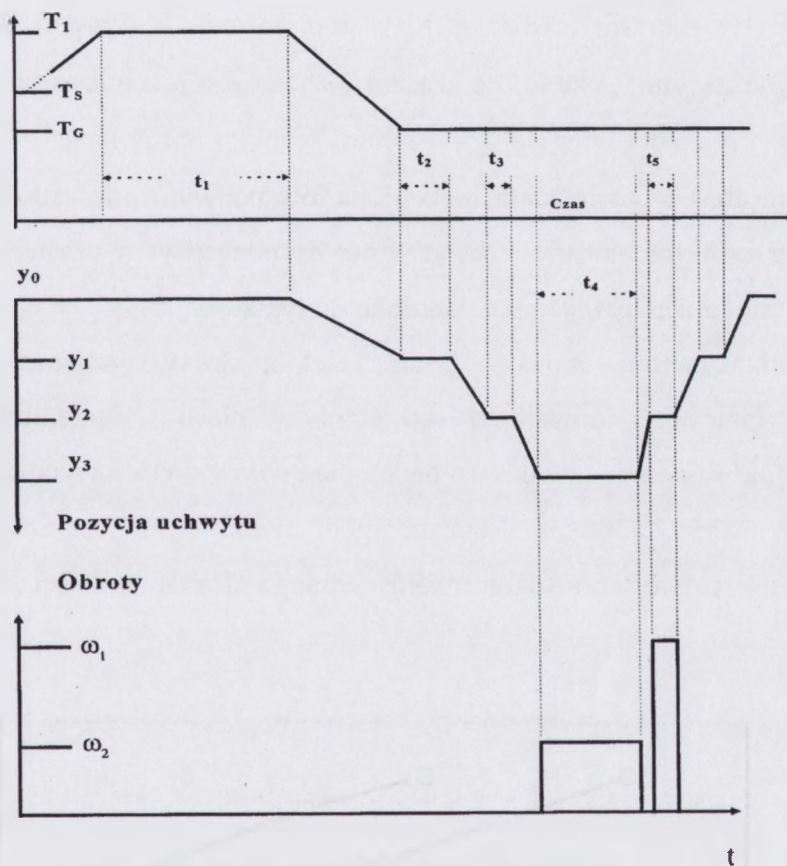
Z danych literaturowych dotyczących epitaksji warstw YAG i GGG oraz doświadczeń własnych wynika, że do prawidłowego przebiegu procesu LPE metodą zanurzeniową w warunkach izotermicznych niezbędna jest [130-132]:

epitaksji. Przykładowe rozkłady temperatury w strefie epitaksji, w warunkach zbliżonych do rzeczywistych w czasie wzrostu warstw, przedstawiono na rys 4.4. Różnica wynikała jedynie z umieszczenia tygla bez wsadu w obszarze epitaksji, tj. strefie, w której można otrzymać najmniejszy gradient temperatury wzdłuż pionowej osi pieca.



Rys. 4. 1. Schemat stanowiska do epitaksji z fazy ciekłej warstw granatów.

Po podgrzaniu tygla z przetopionym wsadem tworzącym w istocie wysokotemperaturowy roztwór, do temperatury wyższej niż temperatura nasycenia roztworu T_S o około 150°C , temperatura ta utrzymywana jest 12 godzin, czyli w czasie umożliwiającym zarówno całkowite *rozpuszczenie* tlenków stanowiących fazę granatu jak i zapewniającym odpowiednio wysoki stopień ujednorodnienia roztworu [8,130,132].



Rys. 4. 3. Schemat procesu epitaksji.

Pierwszym, zasadniczym fragmentem procesu epitaksji jest podgrzanie tygla P_t z wsadem do temperatury $T_1 > T_S$. Osiągnięcie temperatury T_1 zapoczątkowuje mieszanie wysokotemperaturowego roztworu za pomocą platynowego mieszadła. Po czasie t_1 temperaturę tygla z wsadem obniżano do temperatury T_G , w jakiej zachodzić będzie wzrost warstwy z roztworu przesyconego lub też rozpuszczanie podłoża w sytuacji, gdy roztwór jest roztworem nienasyconym.

W trakcie obniżania temperatury tygla uchwyt z podłożem z położenia górnego y_0 wprowadzany jest do strefy górnej pieca z prędkością $5 - 10$ mm/min celem

Ze względu na możliwość spontanicznej krystalizacji fazy granatu w wysokotemperaturowym roztworze przechłodzonym należy, po każdym procesie wzrostu warstwy, podnosić temperaturę roztworu powyżej T_S w celu rozpuszczenia ewentualnie wytraconych kryształów granatu..

Spontanicznie wykryształizowane, w wyniku zbyt dużego przechłodzenia, kryształy granatu zmieniają nie tylko warunki epitaksji zmniejszając przesylenie dla danej temperatury, ale osadzając się na powierzchni rosnącej warstwy pogarszają jej jakość. Dla uniknięcia spontanicznej krystalizacji w momencie wprowadzania podłoża do przechłodzonego roztworu wysokotemperaturowego, temperatura podłoża powinna być nieznacznie wyższa od temperatury roztworu T_G . Formowanie profilu temperatury $T_{\text{podłoża}} \geq T_G$ wymaga określenia właściwych wartości temperatur dla regulatorów poszczególnych stref. Temperatury te, odpowiednio dla strefy górnej, środkowej i dolnej, oznaczono na rys. 4. 4. przez SP1, SP2 i SP3.

Zmierzony rozkład temperatury w obszarze epitaksji, dla różnie zaprogramowanych wartości temperatur poszczególnych stref pieca, przedstawiony rys. 4.4., wskazuje na uzyskanie wymaganej różnicy temperatur $\Delta T = T_{\text{podłoża}} - T_G \cong 1 \div 2 \text{ } ^\circ\text{C}$.

4.2.1. Szybkość wzrostu i grubość warstw

Zbyt mała różnica współczynników załamania domieszkowanych warstw epitaksjalnych YAG i GGG i płytek podłożowych YAG i GGG nie pozwala na wyznaczenie grubości warstw metodami spektrofotometrycznymi, tak jak jest to możliwe w przypadku heteroepitaksji warstw magnetycznych YIG na podłożu GGG [133].

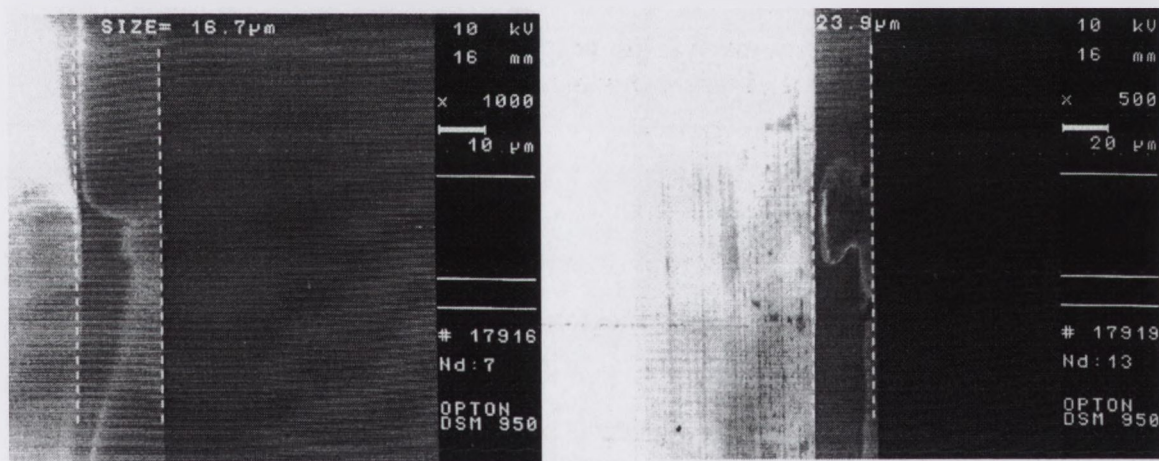
O wzroście warstwy, czy rozpuszczaniu się podłoża w danej temperaturze może bezpośrednio informować zmiana masy płytki podłożowej po procesie. Jako miarę szybkości wzrostu warstw lub rozpuszczania podłoża przyjęta została szybkość zmian masy $\Delta m / \Delta t$ wyrażona w mg/min.

Przykładową zależność szybkości zmian masy płytki podłożowej w funkcji temperatury T_G dla różnych składów wyjściowych przedstawiono na rys. 4.5. Do oszacowania grubości warstwy granatu itrowo - glinowego przyjęto jednakową gęstość $4,56 \text{ g/cm}^3$ warstw i podłoża YAG. Dla zakresu grubości do ok. $20 \text{ }\mu\text{m}$, przy uwzględnieniu jedynie wzrostu warstw w kierunku prostopadłym do powierzchni płytki

Całkowitą grubość struktury epitaksjalnej warstwa/YAG/warstwa, z warstwami o grubości $h > 5 \mu\text{m}$, mierzono również za pomocą śruby mikrometrycznej. Z pomiarów tych, dla znanej grubości podłoża, wyznaczano średnią grubość warstwy.

Średnia grubość warstwy YAG w zestawieniu z odpowiadającym tej grubości przyrostowi masy posłużyła do otrzymania zależności $h = f(\Delta m)$, którą przedstawiono na rys. 4.6. Należy pamiętać, że zależność ta jest poprawna dla płytek podłożowych o średnicy 20 mm. Dla warstw GGG średnia grubość warstwy w stosunku do zmian masy wyraża zależność $h[\mu\text{m}] = 0,20139 \times \Delta m[\text{mg}]$.

Dla porównania i weryfikacji metody wyznaczania grubości z pomiarów masy, zmierzono grubości warstw granatu Nd:YAG za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) na polerowanym szlifie prostopadłym do powierzchni warstwy. Mikroskopowy obraz szlifu wraz z wyznaczoną grubością warstwy Nd:YAG przedstawia rys. 4.7.



Rys. 4.7. Obraz polerowanego przełomu struktury epitaksjalnej Nd:YAG/YAG.

Rozjaśnienia i zmiany odcienia warstwy w obrazie mikroskopowym spowodowane były indukowanym przez wiązkę elektronów ładunkiem na powierzchni szlifu. W próbce przeznaczony do pomiarów składu warstwy przy użyciu mikrosondy elektronowej naniesiona została warstwa Au celem odprowadzenia nagromadzonego ładunku. Uzyskana jakość obrazu mikroskopowego pozwoliła na precyzyjniejsze określenie położenia granicy warstwa – podłoże i dzięki temu obarczony mniejszymi błędami pomiar grubości warstwy, tak jak ilustruje to rys. 4.8. Wyniki tych pomiarów uwzględniono w tabeli 4.1.

Porównanie wartości grubości warstw epitaksjalnych Nd:YAG, określonych ze zmian masy i wyznaczonych z obrazów SEM dla szlifów z napyłoną warstwą Au, zestawiono w tabeli 4.1. Wartości grubości wyznaczone w mikroskopie skaningowym są średnią z pomiarów wzdłuż długości szlifów. Dla szlifów z warstwą złota zmierzone zostały grubości warstw dla obu stron podłoża.

Na przykładzie płytki Nd:YAG (nr 13) wartość grubości wyznaczonej z przyrostu masy jest większa od grubości wyznaczonej na szlifie z napyłoną warstwą Au dla warstw *górną* i *dolną* odpowiednio o 2,9 μm ($\sim 10\%$) i 1,0 μm ($\sim 3,5\%$).

Tabela 4.1. Porównanie grubości warstw Nd:YAG wyznaczonych z obrazów SEM i obliczonych z przyrostu masy podłoża.

Nr próbki	$d_{\text{SEM(Au)}} [\mu\text{m}]$	$d_{\Delta m} [\mu\text{m}]$
4	↑ 25,4 (górną)	28,0
4	↓ 26,9 (dolną)	
13	↑ 26,0 (górną)	28,9
13	↓ 27,9 (dolną)	

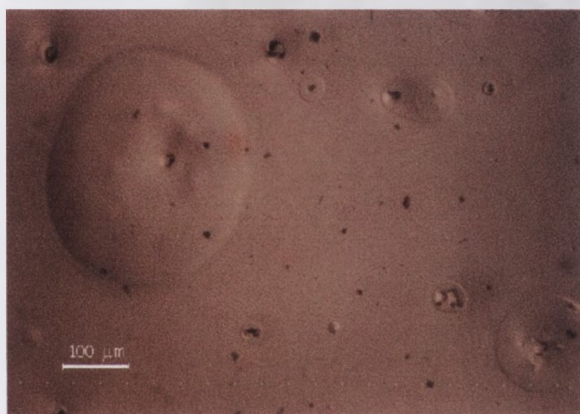
Przyczyny różnic można upatrywać głównie w:

- lokalnych zmianach grubości warstw w obszarach w pobliżu prętów uchwytu (rys. 4.14),
- obliczaniu grubości warstwy bez uwzględnienia masy warstwy osadzonej na krawędzi bocznej płytki podłożowej.

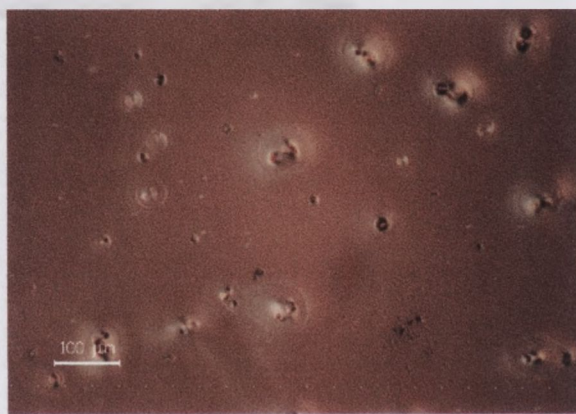
Wyniki pomiarów dla szlifów bez metalizacji różnią się średnio o ok. 20% od grubości wyliczonej ze zmian masy płytki podłożowej. Tak duża rozbieżność spowodowana jest złą jakością obrazu utrudniającą właściwą ocenę granicy podłoże – warstwa.

Planując wzrost warstw o wymaganej grubości, uwzględniano jedynie różnice wynikające z pomiarów wykonanych dla szlifów z metalizacją. Jako odniesienie do właściwej wartości grubości, dla określonej strony podłoża, przyjęto wyniki pomiarów $d_{\text{SEM(Au)}}$ szlifów z napyłoną warstwą Au. Obraz takich szlifów przedstawia rys 4.8.

Dla temperatur powyżej temperatury nasycenia T_s płytka podłożowa granatu podlega selektywnemu trawieniu. Trawienie zachodziło w uprzywilejowanych kierunkach $\langle 211 \rangle$ i $\langle 110 \rangle$ zgodnych z naturalnymi kierunkami wzrostu kryształu granatu. Obrazy powierzchni warstwy epitaksjalnej Pr:YAG bez widocznych defektów i warstwy, jaka krystalizowała na powierzchni selektywnie trawionego podłoża przedstawiają rys. 4.10 a i rys. 4.10 b. Kolory na prezentowanych fotografiach są nienaturalne i zależą od wzajemnego ustawienia analizatora i polaryzatora. Obraz jamiek trawienia obserwowany za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego ilustruje rys. 4.11.



Rys 4.12. Lokalny skok grubości warstwy w miejscu po kropli roztworu.



Rys. 4.13. Wytrącenia i kryształy granatu na powierzchni warstwy Nd:YAG.

Przy niedostatecznym odwirowaniu roztworu z powierzchni płytki pozostałe na powierzchni warstwy krople są lokalnymi obszarami dalszego wzrostu warstwy, aż do momentu skrzepnięcia roztworu. Obszary te przedstawione są na rys 4.12 i 4.13 osiągają rozmiary ok. 1 mm^2 . W obszarach tych widać liczne kryształy, które powstają w wyniku silnego przechłodzenia roztworu w czasie wyciągania uchwyty do chłodniejszej części pieca. Duże niejednorodności warstw powstają w miejscach, gdzie pręty platynowe uchwyty stykają się z krawędzią podłoża. Następują tu zaburzenia w ruchu cieczy, które powodują nierównomierność grubości warstwy. Między krawędzią podłoża i prętami uchwyty gromadzi się roztwór, który ze względu na dużą lepkość bardzo trudno jest odwirować. Obszar warstwy w pobliżu uchwyty płytek podłożowych przedstawiono na rys. 4.14.

5. Rozpuszczalność kryształów YAG i GGG

Rozdział poświęcono analizie rozpuszczalności YAG i GGG w stopionej mieszaninie $PbO-B_2O_3$. Analizę przeprowadzono wykorzystując przedstawiony przez Van Erka model, w którym przyjęto, że rozpuszczona faza granatu tworzy z rozpuszczalnikiem ciecz jonową. Określono zależność między iloczynem rozpuszczalności domieszkowanych i niedomieszkowanych granatów YAG i GGG a temperaturą nasycenia roztworu wysokotemperaturowego. Z otrzymanej zależności określono wartość entalpii rozpuszczania kryształów YAG i GGG. Wyznaczono temperatury nasycenia roztworów wysokotemperaturowych, z jakich zachodził wzrost warstw Cr,Mg:YAG, Cr,Mg:GGG i Co,Si:YAG w zależności od opisujących skład roztworu współczynników molowych R_i .

Roztwór wysokotemperaturowy, z którego zachodzi wzrost epitaksjalny warstw granatów np. YAG, jest stopioną mieszaniną tlenków Y_2O_3 i Al_2O_3 tworzących fazę granatu oraz tlenków rozpuszczalnika PbO i B_2O_3 .

Granat itrowo - glinowy, w którym część jonów Y^{3+} jest podstawiana jonami optycznie aktywnymi np. Nd^{3+} , rozpuszczony w topniku $PbO + B_2O_3$ staje się układem pięcioskładnikowym. Kolejne domieszkowanie warstw YAG, konieczne do wzrostu warstw falowodowych opisanych wzorem $Y_{3-x-t}Nd_xLu_tAl_{5-z}Ga_zO_{12}$, prowadzi do złożonego układu siedmioskładnikowego, w którym w zależności od składu i temperatury może krystalizować szereg różnych związków bądź też poszczególne tlenki.

Sprowadzenie układu czteroskładnikowego ($Y_2O_3 - Fe_2O_3 - PbO - B_2O_3$), z jakiego krystalizuje granat itrowo - żelazowy ($Y_3Fe_2O_3$), do pseudopodwójnego układu: faza granatu oraz faza ciekła na jaką składają się pozostałe składniki stopionej mieszaniny wyjściowych tlenków, zaproponowali Holtzberg i Giess [134]. Przyjmując ponadto, że roztwór wysokotemperaturowy jest roztworem idealnym, rozpuszczalność granatu itrowo - żelazowego określa zależność:

$$M_G/M \propto \exp(-\Delta H/RT) \quad (5.1)$$

gdzie: M_G jest masą rozpuszczonej fazy granatu, a M całkowitą masą roztworu, ΔH jest ciepłem rozpuszczania, R stałą gazową oraz T jest temperaturą.

Wartości ΔH_1 wyznaczone przez autorów prac [135,138] zbliżone są do ok. 105 kJ/mol. Stoją one w istotnej sprzeczności z wartością $\Delta H_1 = 394 \pm 48$ kJ/mol otrzymaną przez Daviesa i współpracowników metodą różnicowej analizy termicznej (DTA) [140]. Różnicę tę może wyjaśnić przypuszczenie, że molekula granatu reprezentowana symbolicznie wzorem M_8O_{12} rozpada się w roztworze na cztery cząstki M_2O_3 . Innymi słowy, tlenki itru i żelaza rozpuszczają się oddzielnie i dyfundując niezależnie do granicy faz kryształ – ciecz reagują tam, tworząc kryształ $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG). Dla granatu itrowo żelazowego reakcję na granicy ciecz – kryształ można przedstawić jako:



W temperaturze nasycenia szybkości rozpuszczania i krystalizacji są oczywiście sobie równe. W roztworze rozcieńczonym, a zachowanie takiego w warunkach równowagi musimy przeanalizować, stężenie substancji rozpuszczonych określane jest ich uławkami molowymi. Poprawny opis stanu równowagi wymaga dodatkowo zdefiniowania natury roztworu wysokotemperaturowego - jako cieczy bądź molekularnej bądź jonowej.

5.1.1. Roztwór molekularny

Analiza rozpuszczalności granatu opiera się na założeniu, że równowagę kryształ – roztwór opisuje reakcja (5.4), a wysokotemperaturowy roztwór jest roztworem doskonałym, składającym się z molekuł poszczególnych tlenków PbO , B_2O_3 , Y_2O_3 i Fe_2O_3 , których stężenia w roztworze wyrażają ułamki molowe w postaci:

$$C_m = \frac{N[\text{tlenek}]}{N[PbO] + N[B_2O_3] + N[Y_2O_3] + N[Fe_2O_3]} \quad (5.5)$$

gdzie N jest liczbą moli danego tlenku.

Różnica potencjałów chemicznych $\Delta\mu$ reakcji (5.4) dla temperatury T wynosi:

$$\Delta\mu = 2\mu [Y_3Fe_5O_{12}] - 3\mu^0 [Y_2O_3] - 5\mu^0 [Fe_2O_3] - RT \ln \{ C_m [Y_2O_3]^3 C_m [Fe_2O_3]^5 \} \quad (5.6)$$

gdzie μ^0 oznacza, niezależny od koncentracji, potencjał chemiczny danego tlenku roztworze, zaś $\mu [Y_3Fe_5O_{12}]$ jest potencjałem chemicznym granatu w fazie stałej.

Również i w tym modelu reakcję na granicy rozdziału faz można przedstawić wzorem (5.4). Jedyne różnica polega na wykorzystaniu stężenia jonów jako miary koncentracji w wyrażeniu (5.6) opisującym różnicę potencjałów chemicznych $\Delta\mu$. W warunkach równowagi to jest dla $T = T_S$ i $\Delta\mu = 0$ wzorowi (5.8) odpowiada wzór w postaci:

$$\ln\{C[Y^{3+}]^3 C[Fe^{3+}]^5\} = -\Delta H_2/RT_S + \Delta S_2/R \quad (5.12)$$

natomiast $\Delta H_2 = \Delta H_1/2$ z czego wynika, że zmiana entalpii towarzysząca reakcji opisanej wzorem (5.4) jest równa molowej entalpii rozpuszczania $Y_3Fe_5O_{12}$ [140].

5.1.3. Rozpuszczalność $Y_3Fe_5O_{12}$ - dane literaturowe

We wzorach (5.8) i (5.12) wyrażenie logarytmowane odpowiada iloczynowi rozpuszczalności L , zdefiniowanemu odpowiednio dla dwóch przyjętych modeli jako:

$$L = C[Y_2O_3]^3 C[Fe_2O_3]^5 \quad (\text{roztwór molekularny}) \quad (5.13 \text{ a})$$

$$L = C[Y^{3+}]^3 C[Fe^{3+}]^5 \quad (\text{roztwór jonowy}) \quad (5.13 \text{ b})$$

Niezależnie od przyjętego modelu między $\ln L$ i odwrotnością temperatury T^{-1} powinna zachodzić zależność liniowa w postaci:

$$\ln L = -\Delta H/RT_S + \ln L_0 \quad (5.14)$$

i taką też zależność otrzymał autor pracy [140] korzystając z wyników doświadczalnych przedstawionych w [135, 138, 145].

W tabeli 5.1. przedstawiono wartości molowej entalpii rozpuszczania ΔH kryształu YIG i wartości $\ln L_0$ (5.14) otrzymane dla modeli I oraz II przez autorów prac [135,138,145]. Wartości ΔH otrzymane z wykresów logarytmu iloczynu rozpuszczalności w funkcji T^{-1} mieszczą się dla obu przyjętych modeli w przedziale od 335 do 355 kJ/mol.

5.2. Określenie rozpuszczalności domieszkowanych granatów YAG i GGG w zależności od składu roztworu wysokotemperaturowego

W dostępnej literaturze przedmiotu brak jest pozycji dotyczących kinetyki wzrostu warstw granatów YAG i GGG, zwłaszcza zaś termodynamiki procesu epitaksji takich warstw [27,144]. W dalszych rozważaniach podejmiemy próbę określenia entalpii rozpuszczania ΔH dla granatów itrowo-glinowego (YAG) i gadolinowo-galowego (GGG) korzystając z podejścia zaproponowanego przez van Erk'a w oparciu o model roztworu jonowego [140]. Wyznaczone doświadczalnie temperatury nasycenia pozwolą na znalezienie zależności między rozpuszczalnością YAG i GGG a temperaturą.

5.2.1. Współczynniki molowe R_i

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 [136]. I tak, dla warstw YAG domieszkowanych jonami ziem rzadkich oraz jonami Ga współczynniki molowe definiuje się jako:

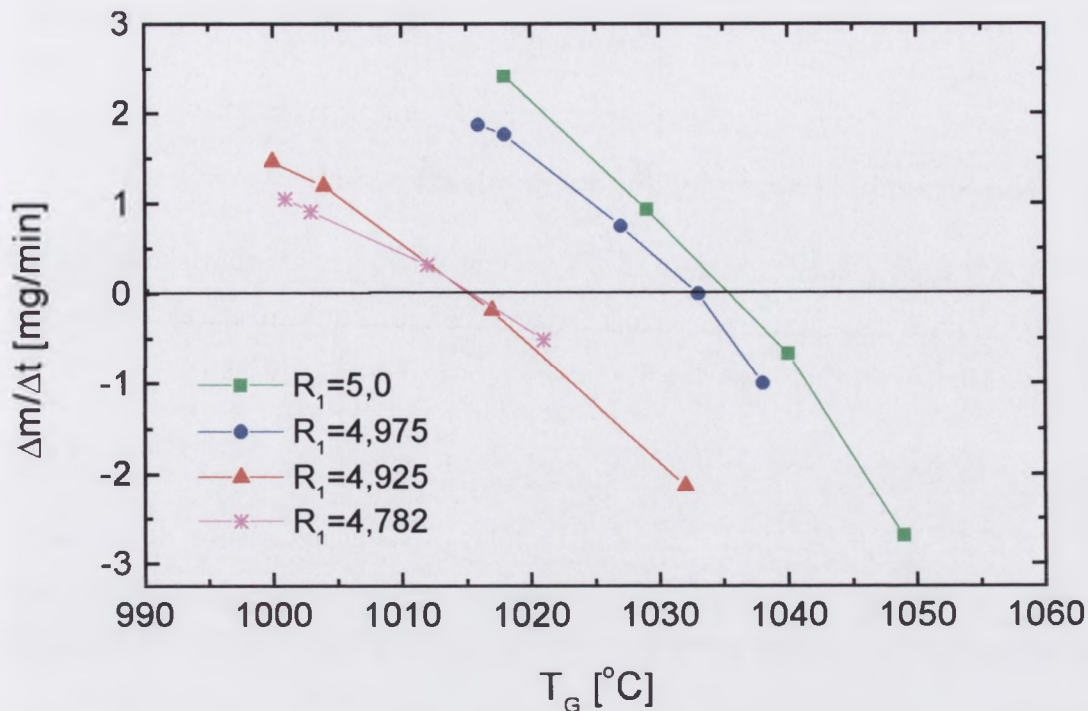
$$R_1 = \frac{[Al_2O_3]}{\sum [RE_2O_3]}, \quad R_2 = \frac{[Al_2O_3]}{[Ga_2O_3]}, \quad R_3 = \frac{[PbO]}{[B_2O_3]}, \quad (5.15)$$

$$R_4 = \frac{[\sum RE_2O_3 + Al_2O_3 + Ga_2O_3]}{[\sum RE_2O_3 + Al_2O_3 + Ga_2O_3 + PbO + B_2O_3]}, \quad R_5 = \frac{[Y_2O_3]}{[\sum RE_2O_3]}$$

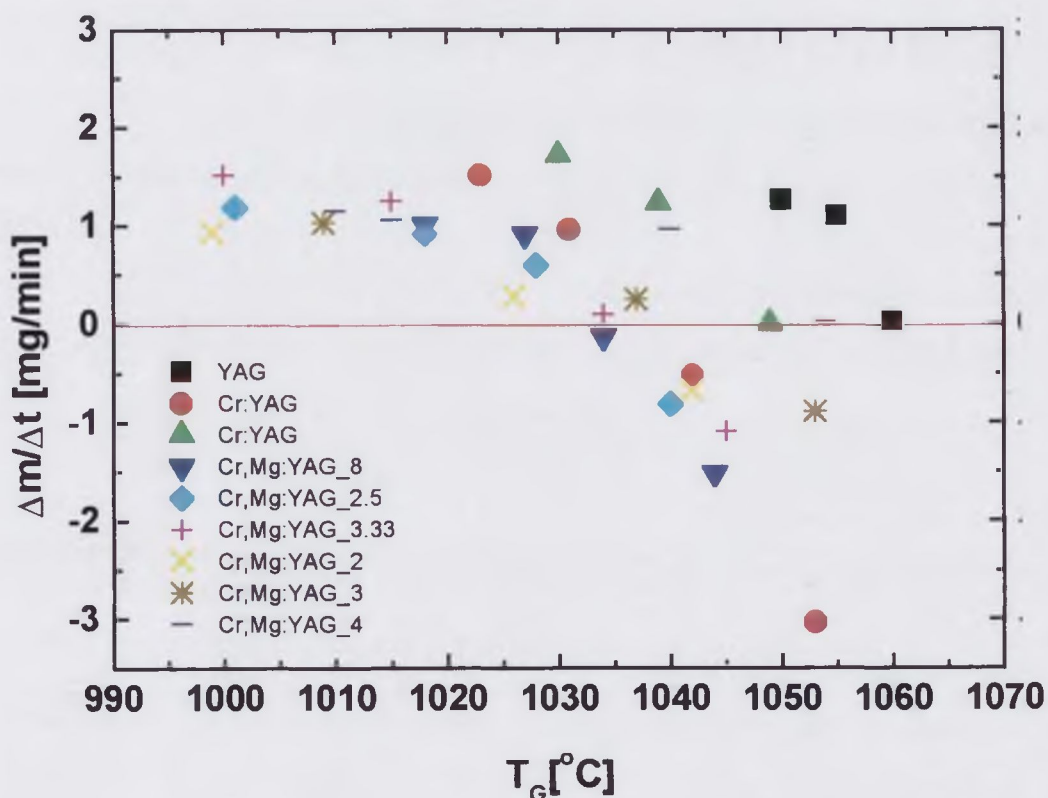
gdzie RE = Nd, Yb, Pr, Lu, Er oraz Y.

Wprowadzone przez Blanka i Nielsena współczynniki dotyczyły epitaksji warstw granatów magnetycznych $(YRE)_3(FeGa)_5O_{12}$, w których RE = Sm lub Eu.

Warunkiem tworzenia się fazy granatu $Y_3Fe_5O_{12}$ w układzie $Fe_2O_3 - Y_2O_3 - PbO - B_2O_3$ jest zależność $12 < R_1 < 66$ [131,136]. Dla granatów YAG i GGG obszar fazy granatu w układzie granat - PbO - B_2O_3 rozszerza się. Wzrost warstw granatów YAG oraz GGG jest możliwy poczynając od $R_1 = 1,66$, to jest wartości odpowiadającej



Rys. 5.1. Szybkość zmian masy podłoża w funkcji temperatury wzrostu warstw Ho:YAG.



Rys. 5.2. Szybkość zmian masy podłoża w zależności od składu i temperatury roztworu wysokotemperaturowego. Cyfry przy kolejnych warstwach oznaczają stosunek koncentracji wyjściowej tlenków Cr_2O_3/MgO .

Oczywistą i intuicyjnie zrozumiałą, najistotniejszą konsekwencją modelu Burtona i innych [147] jest zależność współczynnika segregacji określonej domieszki od szybkości wzrostu domieszkowanego przez nią kryształu.

W przypadku domieszkowania warstwy YAG jonami Nd^{3+} i Ga^{3+} , w istocie polegającym na podstawianiu części jonów Y^{3+} w pozycjach dodekaedrycznych jonami Nd^{3+} zaś jonów Al^{3+} w pozycjach okta- i tetraedrycznych jonami Ga^{3+} , skład warstwy granatu przedstawia wzór $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Al}_{5-z}\text{Ga}_z\text{O}_{12}$. Współczynniki segregacji jonów neodymu k_{Nd} i galu k_{Ga} można określić następująco:

$$k_{\text{Nd}} = \frac{\frac{x}{3}}{\frac{[\text{Nd}_2\text{O}_3]}{[\text{Nd}_2\text{O}_3] + [\text{Y}_2\text{O}_3]}} = \frac{x(1 + R_5)}{3} \quad (5.21)$$

i

$$k_{\text{Ga}} = \frac{\frac{z}{5}}{\frac{[\text{Ga}_2\text{O}_3]}{[\text{Ga}_2\text{O}_3] + [\text{Al}_2\text{O}_3]}} = \frac{z(1 + R_2)}{5} \quad (5.22)$$

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

W latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku, czyli w okresie dużego zainteresowania epitaksją warstw magnetycznych granatów $\text{Y}_{3-x}\text{RE}_x\text{Fe}_{5-z}\text{Ga}_z\text{O}_{12}$, wiele prac poświęcono wyznaczeniu współczynników segregacji jonów ziem rzadkich RE i galu [131,138-139]. Wyniki tych badań wskazywały, że współczynnik segregacji jest funkcją koncentracji poszczególnych jonów w składzie wyjściowym. Na wartość k mają wpływ parametry procesu epitaksji tj. przesylenie, częstotliwość obrotów oraz, co rozumiały szybkość wzrostu warstw. Skład warstw zależy od wyjściowego składu roztworu opisanego współczynnikami molowymi R_i warunków procesu epitaksji oraz współczynników segregacji, tak jak to ilustruje rys. 5.3.

Tabela 5.2. Współczynniki segregacji jonów domieszkujących warstwy YAG i GGG.

Nr	Kation	k_0	Skład warstwy	Uwagi
1	Nd ³⁺ Nd ³⁺ Nd ³⁺	0,06 – 0,15 (0,5 – 8 at. %)	Y _{3-x} Nd _x Al ₅ O ₁₂ Y _{3-x} Nd _x Al ₅ O ₁₂ Y _{2,4} Yb _{0,49} Nd _{0,11} Al _{4,84} Ga _{0,16} O ₁₂	k_{Nd} zależy od f i R_5 [27] $k_{Nd} = 0,15$ (~1 at. %) [8] $k_{Nd} = 0,16$ (~1 at. %)* $k_{Nd} = 0,18$ (~6 at. %)* $k_{Nd} = 0,11$ [86]
2	Lu ³⁺	2,0	Y _{3-y} Lu _y Al ₅ O ₁₂ Y _{3-x-y} Nd _x Lu _y Al ₅ O ₁₂	$k_{Lu} = 2$ (const) nie zmienia się z f [27]
3	Yb ³⁺ Yb ³⁺	1,4	Y _{3-x} Yb _x Al ₅ O ₁₂ Y _{2,4} Yb _{0,49} Nd _{0,11} Al _{4,84} Ga _{0,16} O ₁₂	$k_{Yb} = 1,4$ (const) nie zmienia się z f [27] $k_{Yb} = 1,45$ [86]**
4	Pr ³⁺		Y _{3-x} Pr _x Al ₅ O ₁₂	$k_{Pr} = 0,11 – 0,13$ k_{Pr} zależy od R_5 (0,5 – 5 at.%)*
5	Ga ³⁺ Ga ³⁺ Ga ³⁺	0,28 – 0,33 (1,7 – 6 at. %)	Y ₃ Al _{5-z} Ga _z O ₁₂ Y ₃ Al _{5-z} Ga _z O ₁₂ Y _{2,4} Yb _{0,49} Nd _{0,11} Al _{4,84} Ga _{0,16} O ₁₂	k_{Ga} zależy od f i R_2 [27] $k_{Ga} = (0,31 – 0,44)$ * $k_{Ga} = 0,23$ [86]**
6	Ga ³⁺		Y _{2,4} Eu _{0,6} Fe _{5-z} Ga _z O ₁₂ Y _{2,6} Sm _{0,4} Fe _{5-z} Ga _z O ₁₂	$k_{Ga} = 1,65 – 1,95$ [151]
7	Lu ³⁺ Lu ³⁺		(YLuSmCa) ₃ (FeGe) ₅ O ₁₂ (YLuSmCa) ₃ (FeGe) ₅ O ₁₂	$k_{Lu} = 0,745 + 2,55R_5 =$ $1,33 – 1,62$ ($R_5 = 0,23 – 0,345$) [149] $k_{Lu} = 1,32$ [150]
8	Nd ³⁺ Nd ³⁺		Gd _{2,7} Yb _{0,19} Nd _{0,11} Ga ₅ O ₁₂ Nd:GGG	$k_{Nd} = 0,4$ [87]** $k_{Nd} = 0,36 – 0,43$ [85]
9	Yb ³⁺		Gd _{2,7} Yb _{0,19} Nd _{0,11} Ga ₅ O ₁₂	$k_{Yb} = 0,79$ [87]**
10	Nd ³⁺		Gd _{2,85} Nd _{0,15} Ga ₅ O ₁₂	$k_{Nd} = 0,3$ [82]**

gdzie f jest szybkością wzrostu.

* - współczynnik segregacji obliczony został dla składu warstwy określonej z pomiarów różnicy stałych sieci warstwy i podłoża (patrz 6.1.1.),

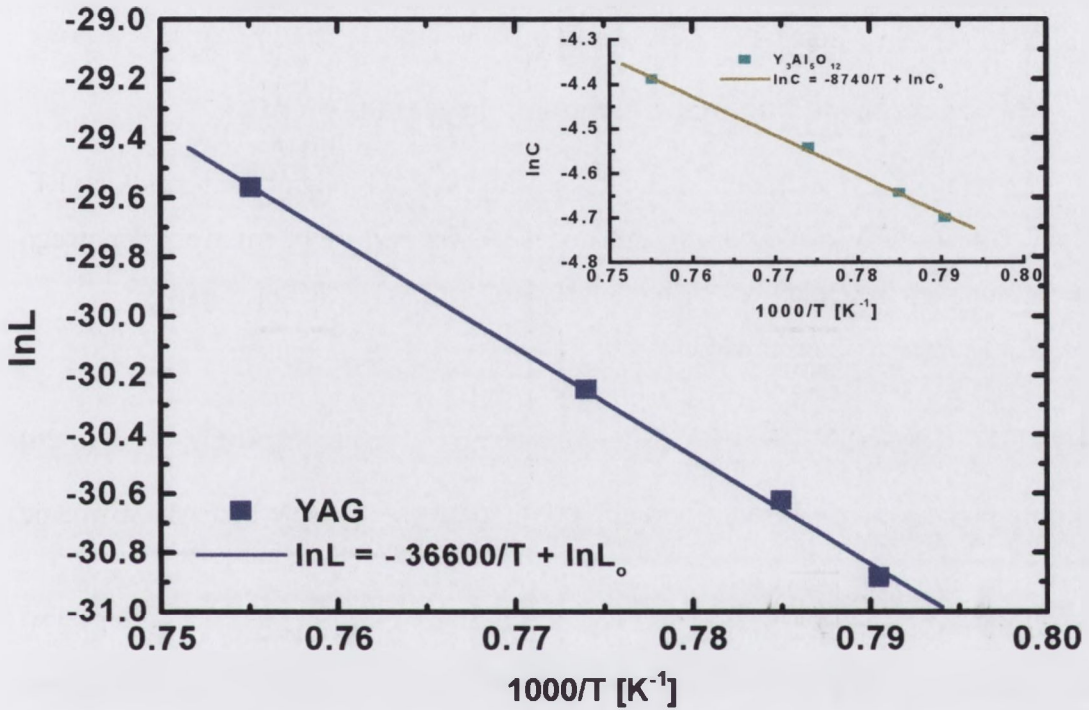
** - współczynnik segregacji wyliczono ze składów warstw i składów wyjściowych przedstawionych w pracach [8,82, 85-87].

Niezależnie od warunków procesu epitaksji, jak to wynika z imponującego materiału doświadczalnego przedstawionego i zanalizowanego w pracy [27], współczynniki segregacji jonów Lu³⁺ i Yb³⁺ domieszkujących warstwę YAG zachowują stałą wartość. Natomiast współczynniki segregacji określonego jonu zajmującego te

nadmiar Al_2O_3 w porównaniu ze stechiometrycznym stosunkiem $R_1 = \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3 = 1,66$. Między odwrotnością temperatury a $\ln L$ zachodzi zależność liniowa:

$$\ln L = A + BT^{-1} = -36600/T - 1,9 \quad (5.24)$$

gdzie $B = -\Delta H/RT$ zaś $A = \ln L_0$.



Rys.5.4.a Wykres Arrheniusa iloczynu rozpuszczalności YAG obliczonego zgodnie z modelem roztworu jonowego (równanie 5.14)

Rys.5.4.b Wykres $\ln C$ w funkcji odwrotności temperatury, gdzie C jest koncentracją YAG w roztworze opisaną równaniem 5.3.

Wartość molowej entalpii rozpuszczania granatu itrowo-glinowego ΔH_{YAG} określonej z zależności (5.24) wynosi ok. 303 kJ/mol i zbliżona jest do wartości $\Delta H_{\text{YAG}} = 309$ kJ/mol podanej przez autorkę pracy [27].

Korzystając z wykresu logarytmu koncentracji YAG w funkcji odwrotności temperatury (rys. 5.18 b), obliczono molową entalpię rozpuszczania ΔH_1 zgodnie z modelem I (równanie 5.3). Otrzymana wartość ΔH_1 wynosi ok. 73 kJ/mol i odpowiada wartości 79,5 kJ/mol wyznaczonej przez Pelenc [27]. Timofiejewa i Kwapił określili wartość ΔH_1 dla wzrostu z topnika (ang. flux growth) objętościowych kryształów YAG, jako $\Delta H_1 = 63$ kJ/mol [158].

Podobnie, jak dla roztworu w fazie ciekłej, entalpia mieszania jest również równa zero. Dla małych wartości x oznaczających niską koncentrację jonów Nd^{3+} nie uwzględniano entalpii związanej z naprężeniami powstającymi w wyniku niedopasowania stałych sieci warstw i podłoża.

W temperaturze nasycenia T_s , to jest w warunkach równowagi, suma potencjałów chemicznych jonów w roztworze i suma potencjałów chemicznych mieszanego granatu, który tworzy się w wyniku reakcji (5.26), jest wzajemnie równa, czyli:

$$\Delta\mu = \sum \mu[\text{prawa strona}] - \sum \mu[\text{lewa strona}] = 0 \quad (5.29)$$

oraz dodatkowo

$$(\delta/\delta x) (\Delta\mu) = 0 \quad (5.30)$$

Dla układu w warunkach równowagi przy stałej temperaturze i ciśnieniu, swobodna entalpia G osiąga minimum. Jeśli warunek (5.30) nie jest spełniony, mała zmiana wartości x powoduje, że $\Delta\mu < 0$ i tym samym układ zostaje odchyłony od stanu równowagi.

Przyjmując upraszczające założenia zaproponowane w modelu van Erka oraz pomijając kolejne przekształcenia, z warunków (5.29) i (5.30) wynika, że:

$$-\frac{\Delta H_2}{RT_s} + \frac{\Delta S_2}{R} = \ln\{a[\text{RE}]^3 a[\text{Al}]^5\} - 3 \ln\left(\frac{1-x/3}{1-p}\right) \quad (5.31a)$$

lub

$$-\frac{\Delta H_2}{RT_s} + \frac{\Delta S_2}{R} = \ln\{a[\text{Y}]^3 a[\text{Al}]^5\} - 3 \ln(1-x/3) \quad (5.31b)$$

Gdy $x/3 = p$ lub gdy ułamek molowy domieszkującego jonu ziemi rzadkiej (RE) w roztworze i warstwie jest taki sam, to współczynnik segregacji $k_{\text{RE}} = x/3p$ jest równy jedności i oba jony wchodzące w pozycje dodekaedryczne zachowują się identycznie. Dla $x/3 > p$ lub $k_{\text{RE}} > 1$ temperatura nasycenia rośnie po dodaniu RE_2O_3 do roztworu. Przeciwny efekt może być oczekiwany dla $x/3 < p$.

Tabela 5.3. Współczynnik segregacji k_0 jonu neodymu w zależności od koncentracji jonów Nd^{3+} w warstwach Nd:YAG (wg [27]).

k_0	0,06	0,05	0,063	0,08	0,09	0,014
x [at. %]	0,5	1	2,2	3,5	4	8,5

Znajomość $k_0(\text{Nd})$ umożliwiła wyliczenie wartości x_0 a następnie posługując się równaniem (5.33) określenie zależności między $\ln L$ a odwrotnością T_s dla warstw Nd:YAG.

Dla warstw Ho:YAG przyjęto, że współczynnik segregacji holmu $k_0(\text{Ho})$ jest równy jedności i nie zależy od składu i temperatury. Przyjęcie takiego założenia jest uzasadnione zbliżonymi promieniami jonowymi i podobnymi współczynnikami segregacji jonów itru i holmu [159-160]. Współczynniki segregacji holmu i itru wyznaczono dla epitaksjalnych warstw granatu magnetycznego o składzie $(\text{YSmLuTmYbHoErCa})_3(\text{FeGe})_5\text{O}_{12}$ [160].

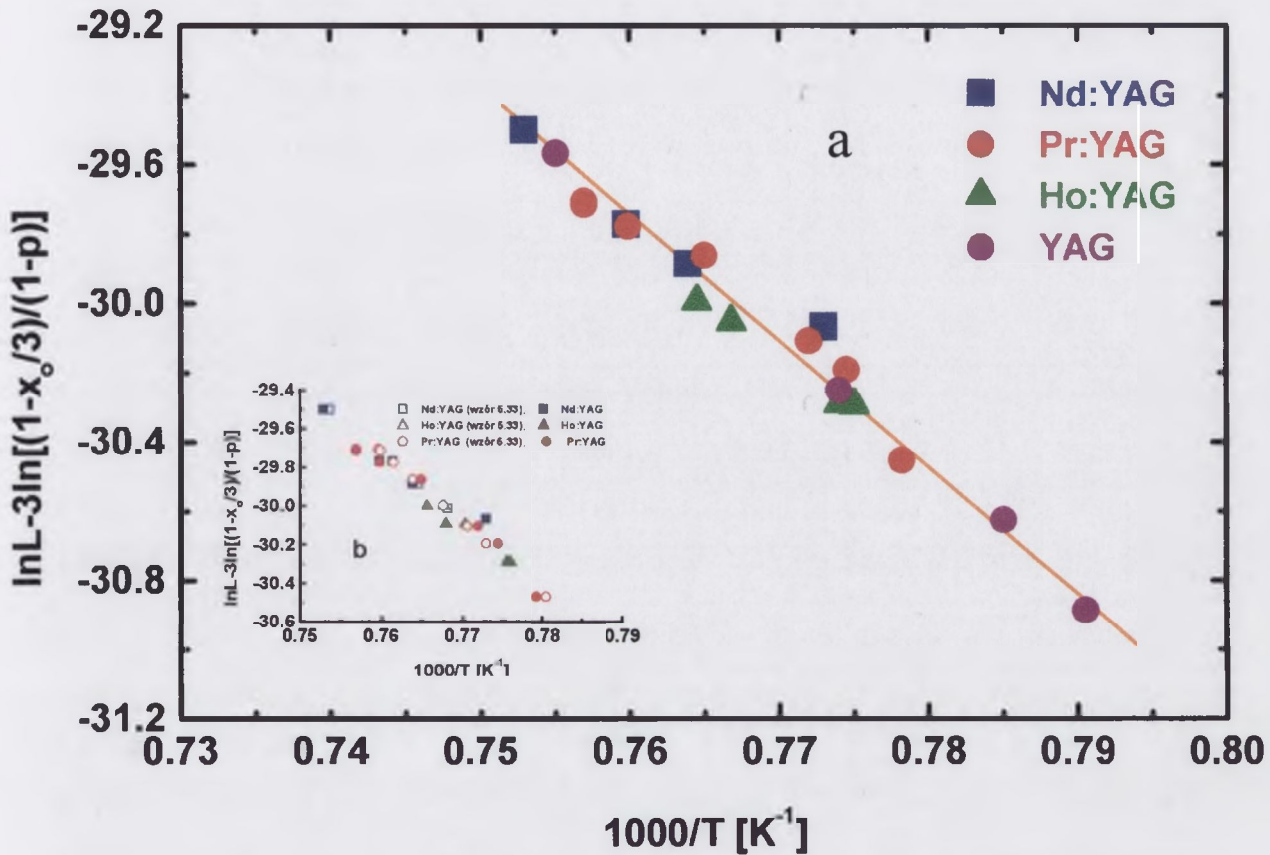
Z porównania przedstawionych w tabeli 5.3. współczynników segregacji Nd i Pr wynika, że stosunek współczynników segregacji $k_{\text{Nd}}/k_{\text{Pr}}$ dla poziomego domieszkowania w przedziale ok. 1 at. % - 5 at. % warstw YAG wynosi odpowiednio:

- 1 at. % - $k_{\text{Nd}}/k_{\text{Pr}} \approx 1,4$
- 5 at. % - $k_{\text{Nd}}/k_{\text{Pr}} \approx 1,5$

Założono zatem, że podobny stosunek ($\approx 1,5$) będzie zachodzić dla współczynników $k_0(\text{Nd})$ i $k_0(\text{Pr})$ oraz, że $k_0(\text{Pr})$ wzrasta wraz z koncentracją jonów Pr^{3+} w warstwach Pr:YAG, podobnie jak $k_0(\text{Nd})$ z koncentracją jonów Nd^{3+} w warstwach Nd:YAG, z zachowaniem przyjętych proporcji.

Obliczone zgodnie z tymi założeniami wartości $x_0(\text{Pr})$ wraz z wartościami p , oraz odpowiadające im zmierzone temperatury nasycenia T_s zamieszczono w tabeli 5.4. Dla porównania w tabeli 5.4. przedstawiono również wartości parametrów $x_0(\text{Nd})$, p obliczone dla kilku koncentracji jonów Nd^{3+} w warstwach Nd:YAG oraz przewidywaną temperaturę nasycenia.

pozwoiliła uniknąć wielu żmudnych i czasochłonnych prób technologicznych i jest jednym z ważniejszych wyników tej części pracy.



Rys. 5.5 a). Wykres funkcji $\ln L - 3 \ln \left[\frac{1-x_0}{3} \right] / (1-p)$ w zależności od T_s^{-1} dla warstw Ho:YAG, Nd:YAG i Pr:YAG
 b). Porównanie obliczonej ze wzoru (5.33) wartości $\ln L$ dla: \circ - Pr:YAG, \square - Nd:YAG i \triangle - Ho:YAG z punktami doświadczalnymi.

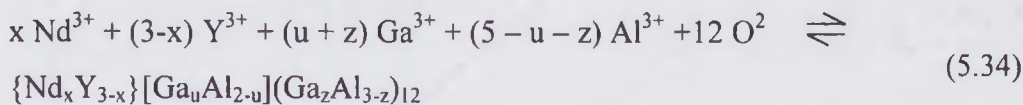
Koncentracja jonów Nd^{3+} , Pr^{3+} i Ho^{3+} w warstwach YAG wynosiła odpowiednio ok. 6 at. %, 5,5 at. % i 5 at. %. Porównanie doświadczalnych i obliczonych ze wzoru (5.33) wartości $\ln L$ przedstawia rys 5.5 b).

Prawdopodobnie dla warstw o większej koncentracji jonów Nd^{3+} i Pr^{3+} należałoby uwzględnić wpływ efektów związanych z naprężeniami i różniącą się od zera entalpią mieszania w fazie stałej. Z rys. 5.5. wynika, że wprowadzanie dodatkowych członów we wzorze (5.33) nie jest konieczne nawet dla maksymalnych, możliwych do uzyskania koncentracji tych jonów w warstwach YAG. Dla warstw RE:YAG o koncentracji jonów $\text{RE}^{3+} = \text{Nd}^{3+}$ i Pr^{3+} nie przekraczającej ok. 1 at. %

Dzięki modelowi van Erka można przeanalizować również wpływ domieszkowania jonami galu warstw YIG na temperaturę nasycenia T_S [140]. Przypadek podstawienia jonów żelaza w YIG przez jony galu jest bardziej skomplikowany niż dotychczas rozpatrywane, ze względu na możliwość sytuowania się jonów galu zarówno w pozycjach tetraedrycznych jak i oktaedrycznych. Dla granatu itrowo-żelazowego zaobserwowano silną tendencję do podstawiania przez jony Ga^{3+} czy też jony Al^{3+} jonów żelaza w pozycjach tetraedrycznych. W granacie itrowo-glinowym sytuacja jest zaskakująco podobna. Jak wynika z badań przedstawionych w pracy [156] jony galu preferują wchodzenie w pozycje tetraedryczne mimo dużej różnicy promieni jonowych w porównaniu z jonami glinu. Promienie jonowe jonów Ga^{3+} i Al^{3+} wynoszą odpowiednio 0,47 Å i 0,39 Å [159].

Tak nieoczekiwanego zachowania się jonów Ga^{3+} w sieci $Y_3Al_5O_{12}$ autorzy wspomnianej pracy [156] nie potrafili wyjaśnić. Jest to klasyczna, a praktycznie jedyna pozycja literaturowa poświęcona zjawisku segregacji jonów Ga^{3+} w monokryształach $Y_3Al_{5-z}Ga_zO_{12}$, w której podjęto próbę wyjaśnienia zajmowania przez jony Ga^{3+} stabilnych, uprzywilejowanych energetycznie miejsc w sieci materiału monokrystalicznego.

W warunkach równowagi, w temperaturze nasycenia T_S , reakcję na granicy roztwór – podłoże przy epitaksji warstw Nd,Ga:YAG opisuje wzór:



Stężenia jonów domieszkujących tj. Nd i Ga wynoszą:

$$p = a [Nd] / a [RE], \quad q = a [Ga] / a [M] \quad (5.35)$$

$$\text{gdzie: } a [RE] = a [Nd] + a [Y] \text{ i } a [M] = a [Ga] + a [Al]$$

Dla kilkakrotnie przyjmowanego w trakcie naszych rozważań założenia o zbliżonych współczynnikach aktywności rozpatrywanych jonów, w tym przypadku galu i glinu, aktywności mogą być zastąpione ułstkami jonowymi.

Koncentracja jonów Nd^{3+} w otrzymanych warstwach falowodowych Nd:YAG zbliżona była do ok. 1 at. %. Analizując skutki dodatkowego wprowadzenia jonów galu

Wyliczone z obu zależności i przedstawione na rys. 5.7. wartości logarytmu iloczynów rozpuszczalności $\ln L$ w funkcji T^{-1} są sobie prawie równe, co sugeruje, że dla uzyskanego zakresu koncentracji jonów galu w warstwach Nd,Ga:YAG, dla obliczeń nie jest istotna pozycja w sieci jaką zajmują w miejsce jonów glinu jony galu, a jedynie ich koncentracja.

Dla niskiej koncentracji jonów galu w warstwach (do ok. 5 at.%) punkty odpowiadające prawej stronie równań (5.36) i (5.37) sytuują się wzdłuż prostej równoległej do otrzymanej dla warstw YAG linii likwidusu opisanej zależnością $\ln L = -36600/T - 1,9$ (linia ciągła). Równoległość obu linii wskazuje na zbliżoną wartość entalpii rozpuszczania $\Delta H_2 \approx 303$ kJ/mol dla warstw Nd,Ga:YAG i YAG oraz różne wartości $\ln L_0$. Linie przerywaną opisać można wzorem: $\ln L = -36600/T - 2,4$.

Na wartość stałej L_0 ma wpływ zarówno wyraz związany ze zmianą entropii procesu jak i wykorzystanie ułamków jonowych zamiast aktywności jonów do przy obliczaniu wartości logarytmu rozpuszczalności. Jedyne punkty odpowiadające wyższej koncentracji jonów galu (ok. 15 at. %), czyli maksymalnej koncentracji uzyskanej w otrzymanych warstwach, odchyła się już jednak wyraźnie od linii likwidusu wyznaczonej dla warstw Nd,Ga:YAG. Wydaje się, że wkroczyliśmy w zakres koncentracji jonów Ga^{3+} , w którym należy już uwzględnić entalpię mieszania oraz udział energii spowodowanej naprężeniami.

Z roztworu o najwyższym stężeniu wyjściowym Ga_2O_3 nie otrzymano warstw monokrystalicznych. Zaobserwowano natomiast wzrost warstw Nd,Ga:YAG określany w angielskojęzycznej literaturze, jako *faceting growth*, tak jak ilustruje to rys. 6.7. Ma to miejsce, gdy wartość stałej sieci warstwy jest znacznie większe niż podłoża. Koncentracja jonów Ga^{3+} w warstwie wynosiła ok. 15 at. %. Ponieważ dla tego stężenia Ga_2O_3 uzyskano wymaganą różnicę wartości współczynników załamania warstwy i podłoża, zapewniającą utworzenie warstwy falowodowej, dalsze zwiększanie koncentracji jonów Ga^{3+} w warstwach nie było konieczne.

wymaganego do takiego wzrostu koncentracji jonów lutetu w warstwach, prowadziło do podwyższenia temperatury T_S o $4,5^\circ\text{C}$ [8,27].

Znajomość kierunku zmian temperatury nasycenia, jak i możliwość obliczenia T_S dla kolejnej domieszki, umożliwiała przechodzenie od prostego składu dla warstw YAG zawierających jedną domieszkę do skomplikowanych składów roztworów wymaganych do epitaksjalnego wzrostu warstw falowodowych typu $(\text{YNdYbLu})_3(\text{AlGa})_5\text{O}_{12}$ czy też $(\text{YPrYbLu})_3(\text{AlGa})_5\text{O}_{12}$. Dlatego też, bez konieczności uciekania się do żmudnych prób wyznaczenia T_S możliwe było otrzymanie szeregu warstw ze składów obliczonych z uwzględnieniem wpływu tlenków kolejno uzupełniających skład roztworu.

Ilustracją przyjętego sposobu postępowania jest kolejność obliczeń dotyczących epitaksji warstw Pr,Yb:YAG. Składy wyjściowe i wyliczone temperatury T_S w zestawieniu z obserwowaną zmianą ΔT_S zamieszczono w tabeli 5.7. Koncentracje jonów Pr i Yb wynosiły odpowiednio dla składu I ok. 0,5 at. % i 5 at.% zaś dla składu II ok. 1 at. % i 10 at. %.

Tabela 5.7. Temperatura nasycenia T_S dla różnych koncentracji Yb_2O_3 w roztworze.

Pr,Yb:YAG	R_1	R_3	R_4	R_5	$T_S [^\circ\text{C}]$ (bez Yb_2O_3)	$T_S [^\circ\text{C}]$	$T_S [^\circ\text{C}]$ wyznaczona
I Skład	4,82	12,0	0,0282	10,91	1036	1043	1048
II Skład	4,55	12,0	0,0278	5,3	1023	1038	1040
$\Delta T_S [^\circ\text{C}]$						- 5	- 8

Sytuacja przedstawiana w punktach 5.2.6. i 5.2.7. jest wyidealizowana, ponieważ nie uwzględniono, i przy doświadczalnym materiale jakim dysponowano nie można było uwzględnić, wzajemnego oddziaływania na siebie jonów domieszkujących jednocześnie warstwę YAG. Problem ten może dotyczyć niektórych warstw falowodowych YAG, w których koncentracja jonów jest wysoka, a mianowicie Lu^{3+} (do 30 at. %), Yb^{3+} (do 15 at.%) czy Ga^{3+} (do 15 at. %).

czwarty jon Pb jest aktywny i we wzorze określającym aktywność Gd^{3+} maleje człon związany z ułamkiem jonowym Pb.

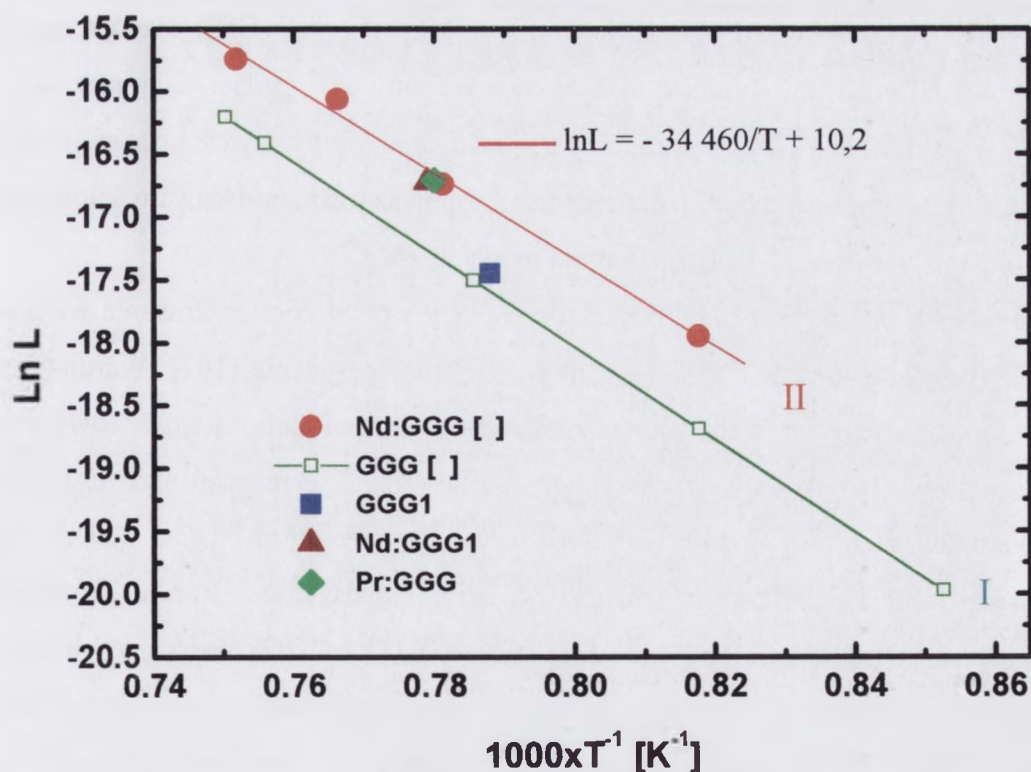
Zaproponowane przez autorów pracy [144] relacje między aktywnością jonów Gd i Ga, a koncentracjami poszczególnych jonów w roztworze I₁ można wyrazić jako:

$$A_{Gd} = \frac{I_{Gd} - I_{Gd}I_B}{\Sigma = I_{Gd} + I_{Ga} + 0,25I_{Pb} + I_B - 2I_{Gd}I_B} \quad (5.40)$$

$$A_{Ga} = I_{Ga} / \Sigma \quad (5.41)$$

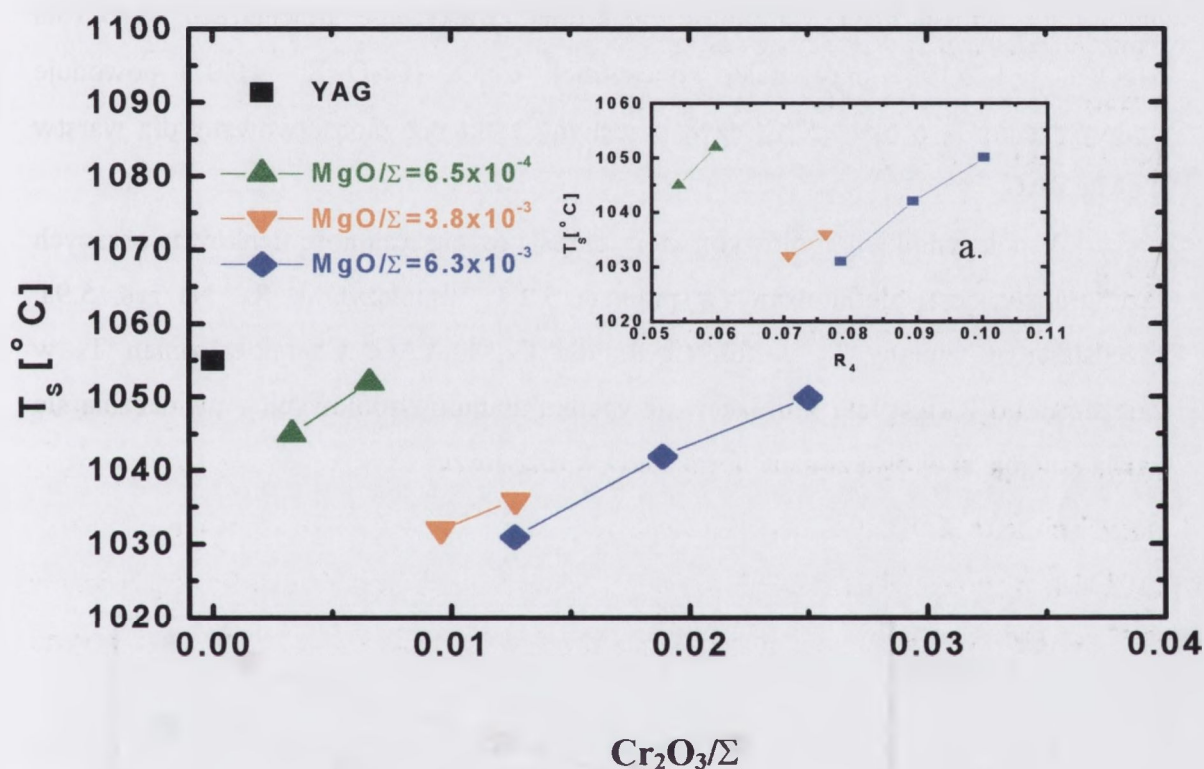
Ponieważ roztwór nie jest roztworem idealnym, iloczyn rozpuszczalności L_{GGG} należy przedstawić zależnością $L = (A_{Gd})^3(A_{Ga})^5$. Zadawalającą zgodność między doświadczalnymi punktami a obliczonymi reprezentowanymi przez linię I na rys. 5.6 otrzymał Giess dla krzywej likwidusu opisanej wyrażeniem Arrheniusa:

$$\ln L = -36700/T + 11,4. \quad (5.42)$$



Rys. 5.8. Wykres $\ln L$ w funkcji T^{-1} dla kryształów: □ - GGG [144], ● - Nd:GGG [85], ■ - GGG, ▲ - Nd:GGG, ◆ - Pr:GGG.

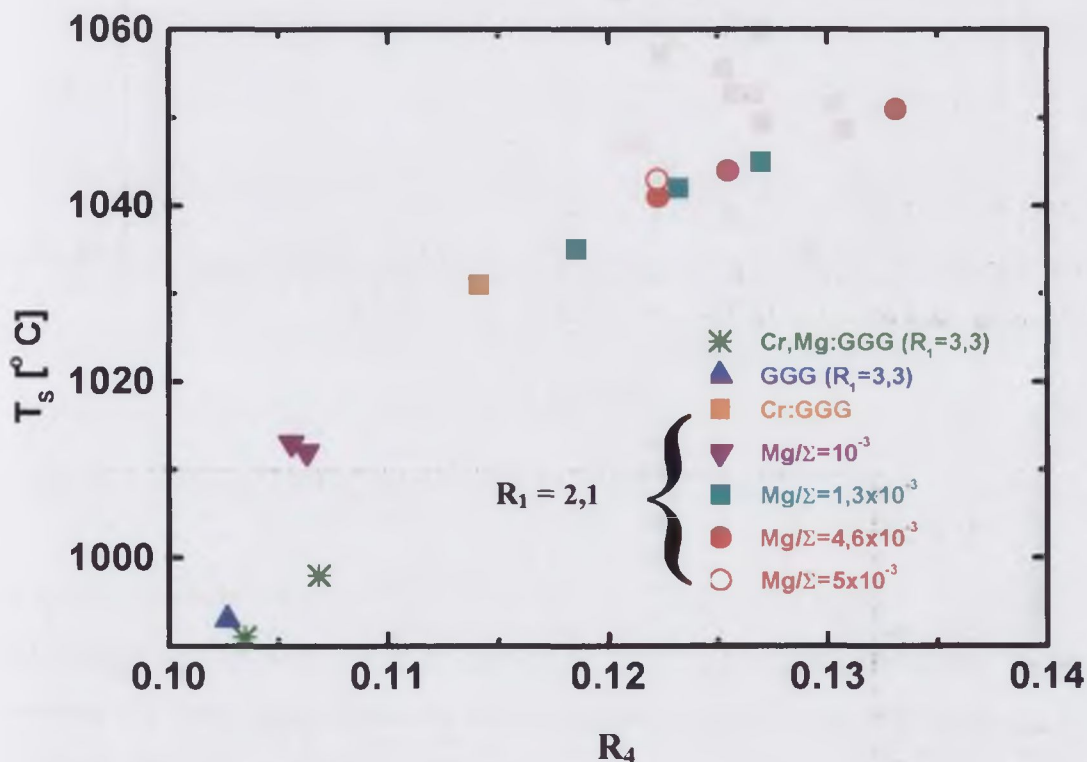
W trakcie procesów epitaksji warstw Cr,Mg:YAG i Cr,Mg:GGG zaobserwowano określone zależności wiążące T_s roztworu z wyjściowymi koncentracjami tlenków Cr_2O_3 i MgO . Na rys. 5.9. przedstawiono temperatury nasycenia T_s w funkcji ułamka molowego tlenku chromowego w roztworze $\text{Cr}_2\text{O}_3/\Sigma$ (gdzie Σ jest sumą tlenków tworzących roztwór) dla trzech stałych koncentracji tlenku magnezowego w roztworze, wyrażonych również przez ułamek molowy MgO/Σ .



Rys.5.9. Temperatura nasycenia w zależności od koncentracji Cr_2O_3 oraz MgO w składzie wyjściowym stosowanym przy epitaksji warstw Cr,Mg:YAG ; a) Temperatura nasycenia w funkcji współczynnika R_4 .

Wzrost ilości Cr_2O_3 przy stałej koncentracji MgO w wyjściowym składzie przeznaczonym do epitaksji warstw Cr,Mg:YAG powoduje wzrost temperatury nasycenia. Przeciwny efekt związany jest podwyższeniem koncentracji MgO . Z rys 5.9. można oszacować zależność między T_s a koncentracją Cr_2O_3 w roztworze, z której wynika, że dla stałej koncentracji MgO zwiększenie ułamka molowego Cr_2O_3 o 0,005 powoduje wzrost T_s o ok. 8 °C (dla MgO/Σ z przedziału $6,6 \times 10^{-4} - 6,3 \times 10^{-3}$). Przy

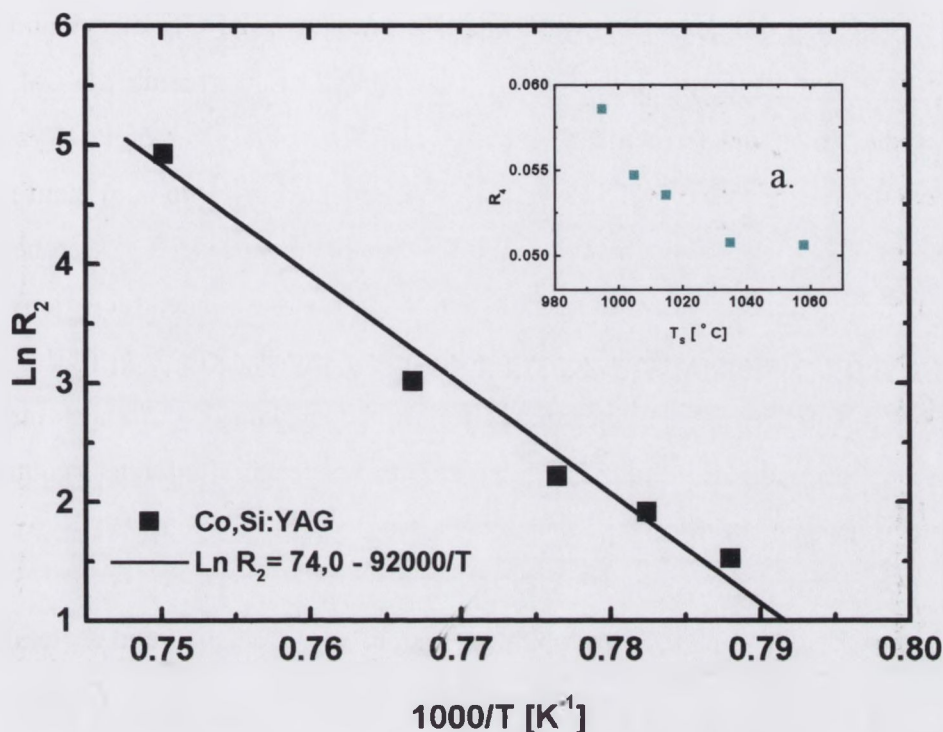
Dla Cr,Mg:GGG nie zaobserwowano takiego efektu. Niezależnie od koncentracji MgO punkty T_s w funkcji R_4 układają się wzdłuż jednej krzywej rozpuszczalności – rys. 5.11. Wzrost wartości R_4 powoduje zwiększenie temperatury nasycenia dla warstw Cr,Mg:GGG. Dla porównania przedstawiono T_s określone przy wzroście warstw GGG i Cr:GGG ze składów o większym współczynniku $R_1 = 3,3$. W przypadku warstw Cr,Mg:YAG różnym wartościom R_4 przypisane są te same temperatury nasycenia i tym samym wartościom R_4 inne T_s , a decydującym czynnikiem jest stężenie MgO w roztworze. Dla $MgO/\Sigma = \text{const}$ ze wzrostem R_4 , tak jak dla warstw Cr,Mg:GGG, zwiększa się T_s .



Rys. 5.11. Temperatura nasycenia w zależności od R_4 .

Współczynnik molowy R_2 określa wyjściowy stosunek koncentracji Al_2O_3 (lub Ga_2O_3) do koncentracji Cr_2O_3 . Od współczynnika R_2 zależy koncentracja jonów chromu wchodzących w miejsce jonów glinu (YAG) lub galu (GGG) w warstwie. Rys. 5.12. przedstawia zależność logarytmu współczynnika R_2 (Cr,Mg:GGG) w funkcji

5.13a. W trakcie wzbogacania składu roztworu zachowany jest stały stosunek molowy $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2 = 2$.



Rys. 5.13. Wartość $\text{Ln } R_2$ w funkcji T^{-1} dla warstw Co,Si:YAG
 a. – Przebieg temperatury nasycenia T_s w funkcji R_4 .

Mimo, że w składzie wyjściowym stosowano tlenek kobaltowo-kobaltowy (Co_3O_4), uwzględniać należy jedynie obecność CoO, ponieważ w zakresie temperatur $900 - 950^\circ\text{C}$ zachodzi przemiana Co_3O_4 w CoO [165]. Wpływ tlenku kobaltowego CoO na spadek temperatury nasycenia jest tak mocny, że przeważa nad wzrostem T_s spowodowanym zwiększeniem stężenia roztworu (wzrost wartości R_4). Zwiększenie koncentracji substancji rozpuszczonej w stosunku do rozpuszczalnika powinno prowadzić do wzrostu temperatury nasycenia.

Odzwierciedleniem kierunku zmiany T_s spowodowanej zwiększeniem koncentracji tlenku kobaltowego w roztworze jest przedstawiony na rys. 5.13 przebieg logarytmu R_2 w zależności od odwrotności temperatury nasycenia T_s^{-1} . Otrzymano zależność Arrheniusa w postaci logarymicznej $\text{Ln } R_2 = 74,0 - 92000/T$.

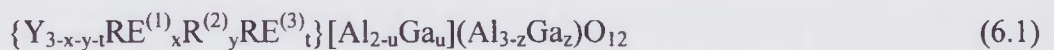
Analizując zależności temperaturowe roztworów ograniczono się do reakcji zachodzących w stanach równowagi. Znajomość temperatur likwidusu jest wystarczająca do prowadzenia procesów wzrostu warstw o określonym składzie w warunkach niewielkiego, stałego przesylenia i stałych obrotów podłoża.

6. Charakteryzacja struktur epitaksjalnych

Rozdział stanowi wprowadzenie do części pracy poświęconej określeniu właściwości epitaksjalnych warstw falowodowych i warstw o absorpcji nieliniowej mogących pracować jako absorbery pasywne w strukturach mikrolaserowych. Skorzystano z klasycznych technik stosowanych w badaniach strukturalnych materiałów krystalicznych a mianowicie: dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD) i elektronowego rezonansu spinowego (ESR). W pomiarach XRD określono niedopasowanie sieciowe pomiędzy warstwą i podłożem w zależności od składu roztworu wysokotemperaturowego. Z wyznaczonych wartości różnic stałych sieciowych oszacowano koncentrację niektórych jonów domieszkujących warstwy YAG i ich współczynniki segregacji. Szerokość pików dyfrakcyjnych posłużyła do oceny jakości strukturalnej warstw. Wyznaczone czasy relaksacji spin-sieć oraz spin-spin i szerokość linii rezonansowych jonów paramagnetycznych Nd^{3+} i Yb^{3+} w warstwach falowodowych dostarczyły dodatkowych informacji o strukturze krystalicznej warstw. Z pomiarów ESR określono zmiany koncentracji jonów Cr^{3+} w warstwach Cr,Mg:YAG. Technikę mikrointerferometryczną zastosowano do wyznaczenia wartości współczynników załamania warstwy i podłoża w strukturach falowodowych Nd:YAG.

6.1. Zastosowanie wysokorozdzielczej dyfraktometrii rentgenowskiej do badania epitaksjalnych struktur granatów

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 [156], wchodzi jony galu, opisano wzorem:



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

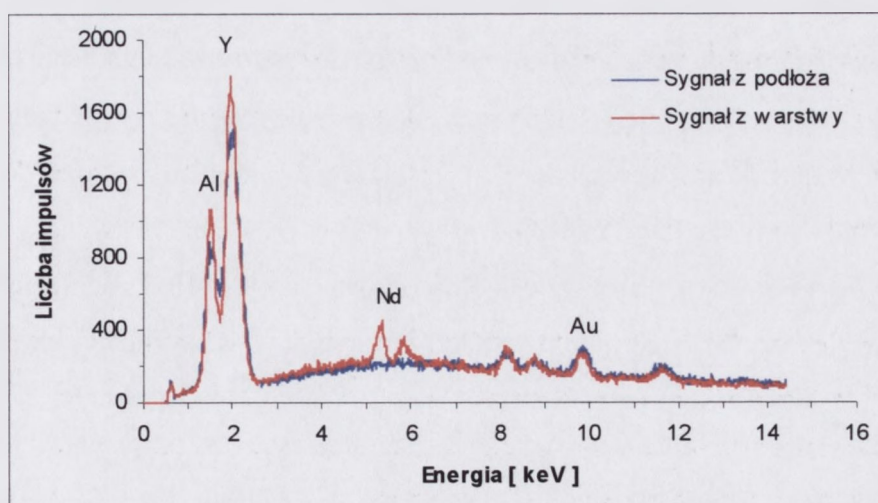
Kryształ mieszanego granatu o składzie warstwy falowodowej jest w istocie roztworem stałym o własnościach zależnych od koncentracji kationów lokujących się w poszczególnych pozycjach sieci. Zmiana składu chemicznego kryształu mieszanego granatu powoduje liniową zmianę stałej sieci. Wartość stałej sieci można wyznaczyć z interpolacji stałych sieci kryształów granatu (ang. 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

$$r^{VIII} = r_C^{VIII} + \frac{x}{3} (r_{C'}^{VIII} - r_C^{VIII}) \quad (6.3)$$

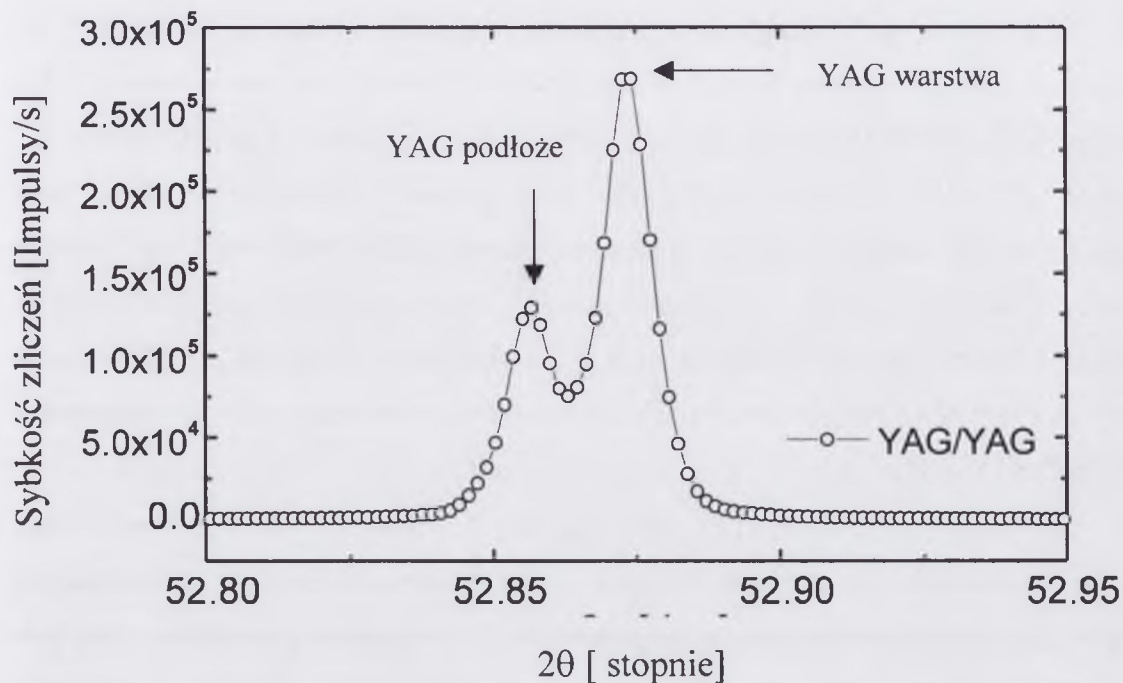
$$r^{VI} = r_A^{VI} + \frac{y}{2} (r_{A'}^{VI} - r_A^{VI}) \quad (6.4)$$

$$r^{IV} = r_D^{IV} + \frac{z}{3} (r_{D'}^{IV} - r_D^{IV}) \quad (6.5)$$

Do oszacowania koncentracji jonów domieszkujących otrzymane warstwy skorzystano ze wzorów (6.2) – (6.5) przyjmując do obliczeń wartości efektywnych promieni poszczególnych kationów przedstawione w pracy Shannona i Prewitta [159]. 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 $1000^\circ C$. Wskazują na to pomiary składu warstwy wykonane z wykorzystaniem mikrosondy. Porównanie widm fluorescencji rentgenowskiej wzbudzonej wiązką elektronów w podłożu i warstwie przedstawia rys. 6.1. W warstwie zarejestrowana została dodatkowo w stosunku do podłoża linia L pochodząca od neodymu. Nie zaobserwowano innych pierwiastków w tym Pb. Uzyskany wynik potwierdza obserwacje Robertsona i innych [99] oraz Gualtieri [167], iż w warstwach YAG otrzymanych w temperaturze wzrostu powyżej $1000^\circ C$ nie stwierdzono obecności jonów ołowiu.



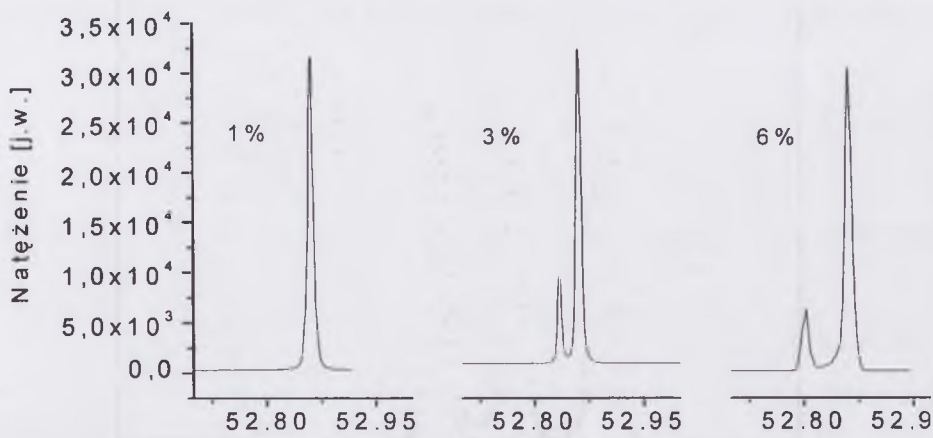
Rys. 6.1. Widmo fluorescencji rentgenowskiej struktury Nd:YAG/YAG. Pomiar przeprowadzono na szlifie z napylną warstwą Au (rys. 4.8.).



Rys. 6.2. Krzywa dyfraktometryczna struktury YAG/YAG.

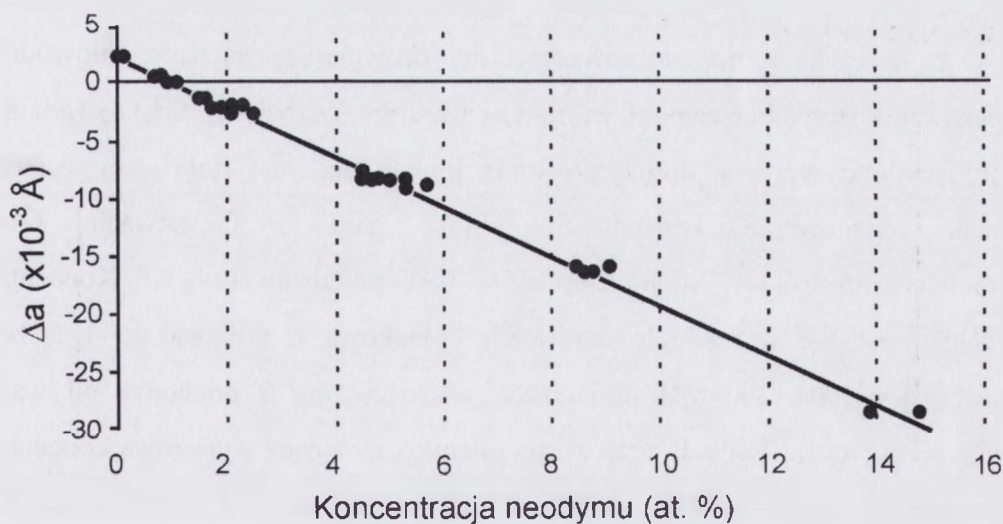
Tabela 6.1. Promienie wybranych jonów zajmujących położenia dodekaedryczne {c} oktaedryczne [a] i tetraedryczne (d) w sieci granatu wg. Shannona i Prewitta [159].

Jon	Położenie {c} r_c [Å]	Położenie [a] r_a [Å]	Położenie (d) r_a [Å]
Y ³⁺	1,019		
Nd ³⁺	1,109		
Pr ³⁺	1,126		
Yb ³⁺	0,985	0,858	
Lu ³⁺	0,977	0,848	
Mg ³⁺	0,89	0,72	
Al ³⁺		0,535	0,39
Ga ³⁺		0,61	0,47
Cr ³⁺		0,615	
Cr ⁴⁺			0,44
Co ²⁺		0,65	
Si ⁴⁺		0,4	0,26
Ca ²⁺	1,124		



Rys. 6.4. Dyfraktogramy struktur Nd:YAG/YAG z różnymi koncentracjami jonów Nd^{3+} w warstwie epitaksjalnej.

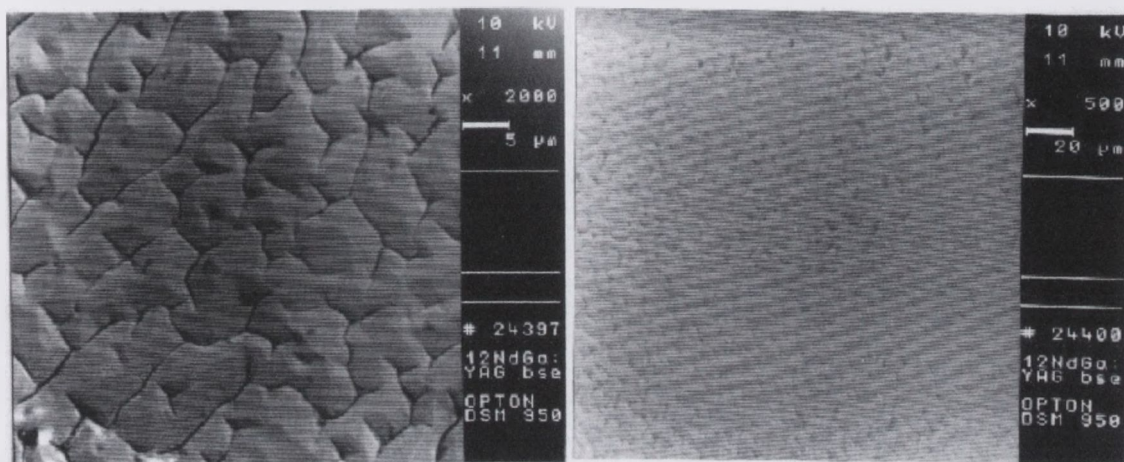
Piki z mniejszymi wartościami kąta θ pochodzą od warstwy. Warstwy mają większą stałą sieci od podłoża YAG i są w stanie naprężonym (ściskanie). Wyliczona różnica stałych sieci Δa^\perp zawiera dwa człony, stały wynikający z $\Delta a^\perp_{\text{YAG/YAG}} \approx 2,5 \times 10^{-3} \text{ \AA}$ oraz zmienny, związany ze wzrostem koncentracji jonów neodymu w warstwie, tak jak to przedstawia w ślad za pracą [27] rys. 6.5.



Rys. 6.5. Zmiana Δa^\perp w zależności od koncentracji jonów Nd^{3+} w warstwie epitaksjalnej Nd:YAG [27].

następnie współczynnik segregacji galu zdefiniowany jako: $k_{Ga} = z(1+R_2)/5$. Otrzymane wyniki pomiarów przedstawiono w Tabeli 6.2.

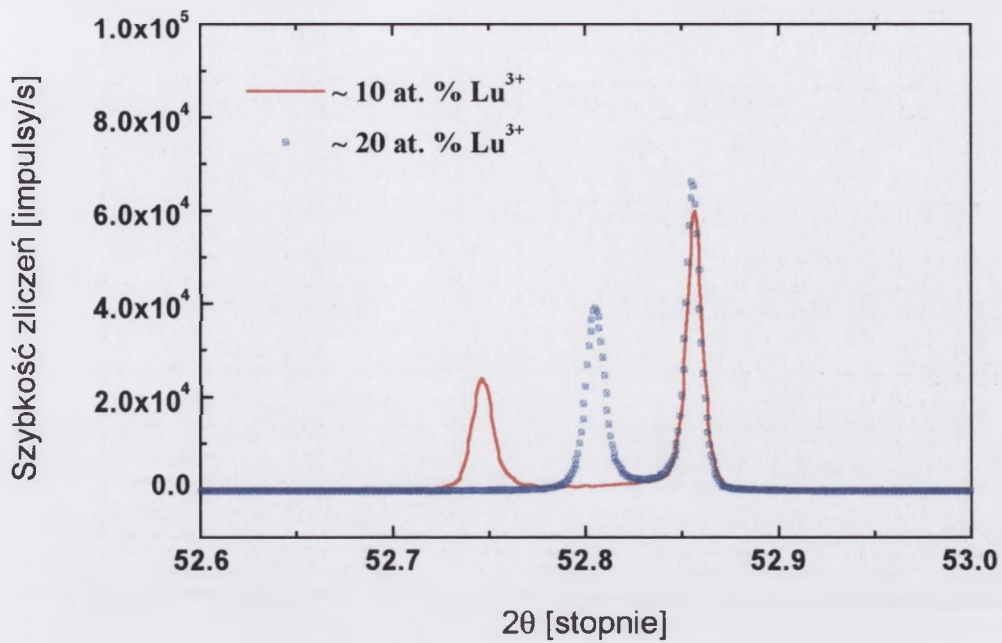
Zwiększenie w składzie wyjściowym ilości Ga_2O_3 ($R_2 = 2,9$) spowodowało wzrost warstw określany terminem *faceting growth*, wynikający z dużego niedopasowania stałych sieci [27,136]. Na rys. 6.7. przedstawiono obraz powierzchni takiej warstwy uzyskany za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego.



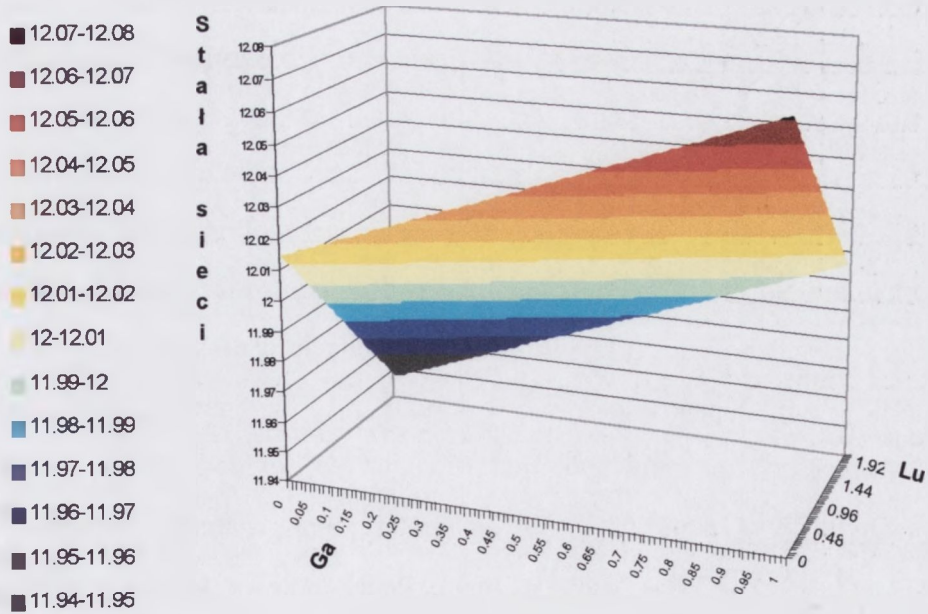
Rys. 6.7. Obraz powierzchni warstwy odpowiadający ukierunkowanemu wzrostowi naturalnych ścianek kryształu granatu (*faceting growth*).

Zmniejszenie różnicy stałych sieci Δa uzyskano dzięki domieszkowaniu warstw jonami Lu^{3+} . Efekt ten ilustruje dla dwóch koncentracji jonów Lu^{3+} rys. 6.8. Koncentrację jonów lutetu w warstwach oszacowano dla współczynnika segregacji $k_{Lu} = 2$ [27]. Skład wyjściowy roztworu wysokotemperaturowego przeznaczonego do epitaksji warstw $Y_{3-x-y}Nd_xLu_yAl_{5-z}Ga_zO_{12}$ zamieszczono w tabeli 6.2.

Niedopasowaną sieciowo warstwę $Y_{3-x}Nd_xAl_{5-z}Ga_zO_{12}$ oznaczoną w tabeli 6.2. jako NgGa:10 oraz warstwę zawierającą jony lutetu $Y_{3-x-y}Nd_xLu_yAl_{5-z}Ga_zO_{12}$ o nr NdGaLu:3 otrzymano dla tej samej wyjściowej koncentracji Ga_2O_3 ($R_2 = 2,9$). Wpływ obecności jonów Lu^{3+} w warstwie jest ewidentny. Jak wynika z pomiarów XRD, przedstawionych na rys. 6.8, mimo znacznego niedopasowania $\Delta a^\perp = -0,023 \text{ \AA}$, nastąpił wzrost warstwy monokrystalicznej $Y_{3-x-y}Nd_xLu_yAl_{5-z}Ga_zO_{12}$. Dalsze domieszkowanie jonami lutetu prowadziło do zmniejszenia różnicy stałych sieci, co ilustruje rys. 6.8.



Rys. 6.8. Dyfraktogramy struktur $Y_{3-x-t}Nd_xLu_tAl_{5-z}Ga_zO_{12}/YAG$.



Rys. 6.9. Stała sieci granatu $Y_{2.97-y}Nd_{0.03}Lu_yAl_{5-z}Ga_zO_{12}$ w funkcji y i z .

dla struktury falowodowej $Y_{3-x-y-t}Pr_xYb_yLu_tAl_{5-z}Ga_zO_{12}/YAG$ zmalała do wartości $\Delta a = \approx -3,8 \times 10^{-3} \text{ \AA}$.

Tabela 6.3. Wyniki pomiarów XRD struktur epitaksjalnych YAG zawierających jony Yb^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} i Lu^{3+} .

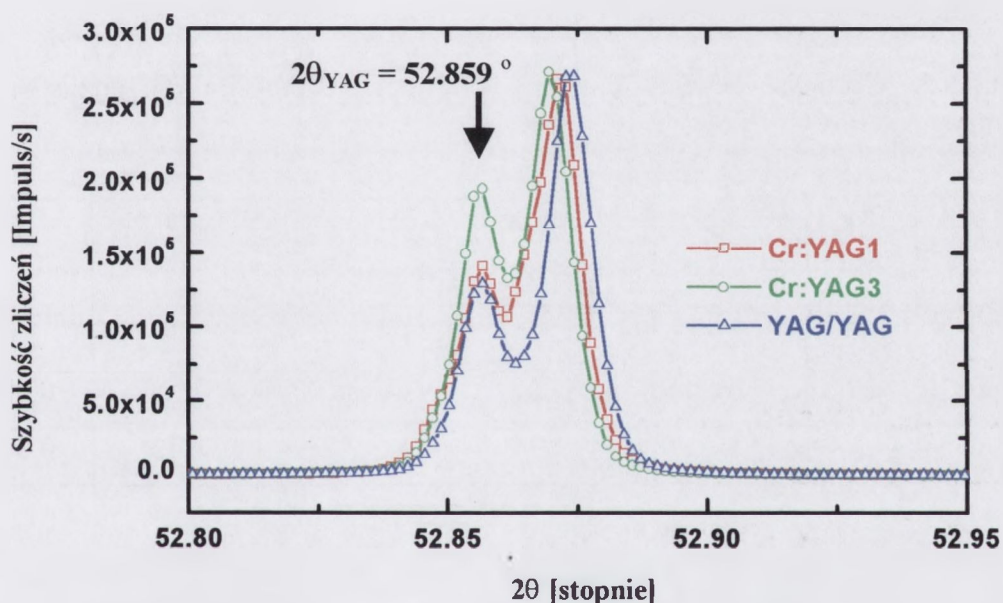
Nr	R ₁	R ₂	R ₅	$\Delta\theta$ ["]	$\Delta a^\perp/a \times 10^{-4}$	$\Delta a^\perp \times 10^{-3} [\text{\AA}]$
$Y_{3,0-x-y-t}Nd_xLu_yYb_tAl_{5-z}Ga_zO_{12}$						
1	4,0	2,887	2,93	- 27	2,65	3,1
2	3,37	2,887	1,705	- 41	4,03	4,8
$Y_{3-x-y}Pr_xYb_yAl_5O_{12}$						
3	4,82	-	10,91	- 67	6,46	7,8
4	4,41	-	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

Przedstawioną w tabeli 6.2. koncentrację jonów neodymu, prazedyumu i galu obliczono dla niedopasowania sieciowego w kierunku prostopadłym do granicy rozdziału warstwa-podłoże Δa^\perp bez przeliczania różnicy stałych sieci $\Delta a = a_S - a_F$ do stanu bez naprężeń [171-172]. Koherencja sieciowa warstw z podłożem jest koniecznym warunkiem do określenia $\Delta a/a$ [168]. Wyniki badań w odbiciu symetrycznym, jak już sygnalizowano, nie pozwalają na określenie stopnia relaksacji warstw i jednoznaczne stwierdzenie czy warstwy są sieciowo koherentne z podłożem YAG.

Oszacowana z pomiarów XRD wartość współczynnika segregacji jonów Nd^{3+} k_{Nd}^\perp mieści się w przedziale 0,16 – 0,18, czyli zbliżona jest do przyjmowanej przy monokryształizacji Nd:YAG metodą Czochralskiego wartości k_{Nd} oraz $k_{Nd} = 0,15$ przedstawionej w pracy [8]. Tak wyznaczona wartość k_{Nd}^\perp , która posłużyła do obliczenia kolejnych składów wyjściowych do epitaksji warstw zawierających jony neodymu, obarczona jest błędem wynikającym z nie przeliczenia Δa^\perp do stanu bez naprężeń ($\Delta a^\perp > \Delta a$). Wartość współczynnika k_{Nd}^\perp należy przyjąć, jako wielkość użyteczną do przewidywania składu warstw, nie zaś jako bezwzględnie dokładnie wyznaczoną stałą. Uwaga ta dotyczy również współczynników segregacji k_{Pr}^\perp i k_{Ga}^\perp .

6.1.2. Pomiary dopasowania sieciowego w strukturach mikrolaserowych

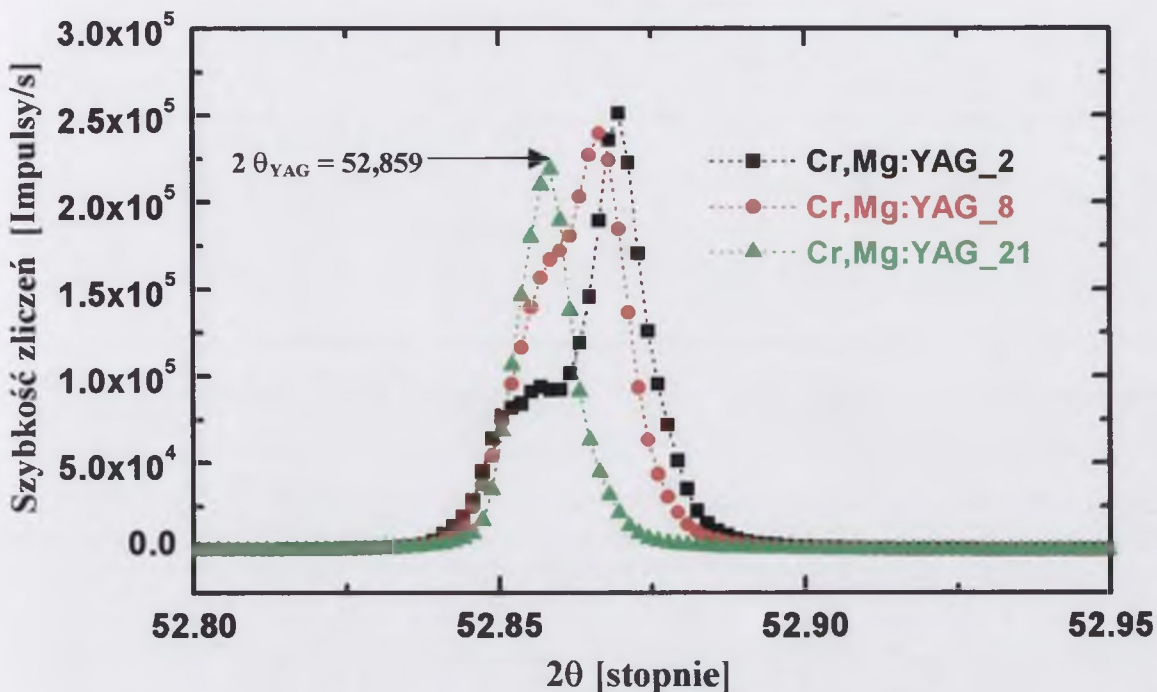
W granacie itrowo-glinowym jony chromu, które podstawiają jony Al^{3+} w pozycjach oktaedrycznych, są jonami trójwartościowymi. Wymagana zmiana wartościowości jonów chromu (do np. 4+) może być uzyskana przez wprowadzenie do kryształu jonów Me^{2+} kompensujących ładunek, takich jak dwuwartościowe jony wapnia czy magnezu.



Rys. 6.11. Dyfraktogramy struktur epitaksjalnych YAG/YAG i Cr:YAG/YAG.

W tabeli 6.1. zestawiono promienie jonowe kationów wchodzących w skład monokryształu Cr, Me:YAG gdzie Me = Ca lub Mg wraz z zajmowanymi przez nie pozycjami w komórce granatu. Jednoczesne wprowadzenie do monokryształu $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ jonów Ca^{2+} , Cr^{3+} oraz Cr^{4+} o większych promieniach jonowych niż podstawiane przez nie w odpowiednich pozycjach jony Y^{3+} i Al^{3+} , może doprowadzić do zbyt dużej różnicy wartości stałych sieci warstw i podłoża, która mogłaby uniemożliwić wzrost warstw Cr^{4+} :YAG o odpowiedniej grubości i wymaganej koncentracji jonów Cr^{4+} . Wybór magnezu wynikał z mniejszego promienia jonu Mg^{2+} w porównaniu z promieniem jonu Ca^{2+} .

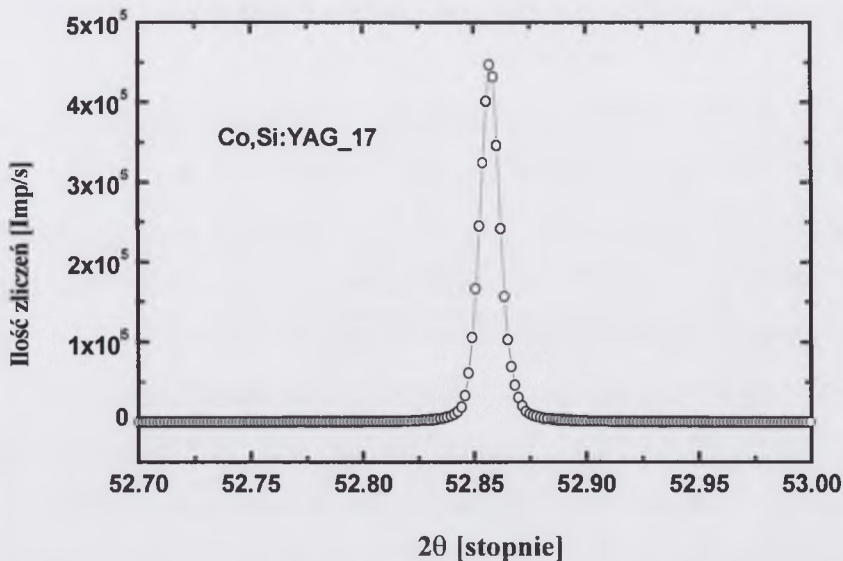
Na rys 6.11. przedstawiono krzywe dyfraktometryczne struktur YAG/YAG i Cr:YAG/YAG. Z przedstawionych dyfraktogramów wynika, że domieszkowanie



Rys. 6.12. Dyfraktogramy struktur Cr,Mg:YAG/YAG z rosnącą koncentracją jonów chromu w warstwie epitaksjalnej. Dla kolejnych warstw ułamki molowe $\text{Cr}_2\text{O}_3/\Sigma$ i $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ wynoszą odpowiednio: Cr,Mg:YAG_2 – 0,0033 i 5, Cr,Mg:YAG_8 – 0,089 i 8,8 oraz Cr,Mg:YAG_21 – 0,0188 i 3,0

Ścisłe dopasowanie stałych sieci podłoża YAG i warstw epitaksjalnych domieszkowanych jednocześnie jonami chromu i magnezu zaobserwowano dla struktur Cr,Mg:YAG/YAG otrzymanych ze składu wyjściowego, w którym było najwyższe stężenie, odpowiednio: Cr_2O_3 ($\text{Cr}_2\text{O}_3/\Sigma = 0,025$) i MgO ($\text{MgO}/\Sigma = 0,0063$). Dyfraktogram takiej struktury epitaksjalnej przedstawiono na rys. 6.13

Wraz ze wzrostem koncentracji jonów chromu i magnezu w warstwach Cr,Mg:GGG ulegała zmniejszeniu wartość niedopasowania Δa . Dokładne dopasowanie zaobserwowano dla wyjściowych koncentracji odpowiednio $\text{Cr}_2\text{O}_3/\Sigma = 0,07$ i $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MgO} = 2,5$ tak, jak to ilustruje rys. 6.14.



Rys. 6.15. Krzywa dyfraktometryczna struktury Co,Si:YAG/YAG; $\text{Co}_3\text{O}_4/\Sigma = 0,0054$ i $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_4 = 2,0$.

Określenie warunków wzrostu warstw, których stała sieci jest zbliżona do stałej sieci podłoża umożliwiło otrzymanie monokrystalicznych warstw Cr,Mg:YAG, Cr,Mg:GGG i Co,Si:YAG o grubości do 200 μm .

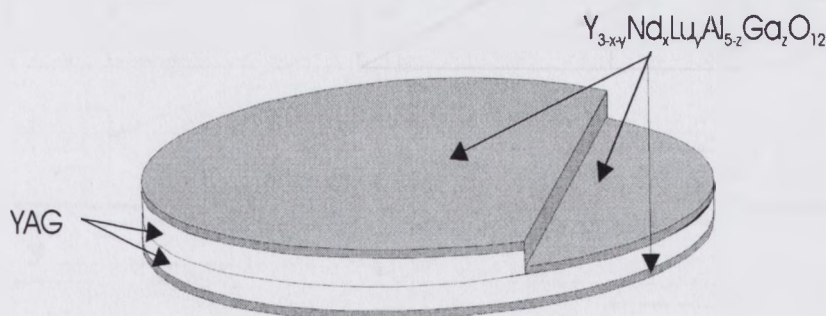
Szerokość połówkowa piku (FWHM) dopasowanej sieciowo struktury Cr,Mg:YAG/YAG wynosi 12,6 " i jest o dwa rzędy mniejsza w porównaniu z szerokością piku wyznaczoną przez Haibo dla struktury Cr,Ca:YAG/YAG [20]. Szerokości połówkowe w przypadku struktur Cr,Mg:GGG/GGG i Co,Si:YAG/YAG wynoszą odpowiednio 18,7 " i 14,5 ", co dowodzi wysokiej jakości strukturalnej otrzymanych warstw.

6.2. Wyznaczenie współczynnika załamania warstw falowodowych

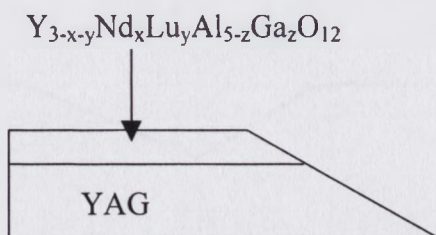
Najczęściej stosowaną techniką umożliwiającą wyznaczenie współczynnika załamania oraz dodatkowo grubość falowodu optycznego jest spektroskopia m-linii (ang. m dark lines method) [24]. Metoda ta polega na pomiarze kątów dla których wiązka światła o określonej długości fali jest wprowadzana (wprzęgana) do warstwy falowodowej przez pryzmat wykonany z kryształu o większej wartości współczynnika załamania niż współczynnik załamania warstwy. Dla określonych dyskretnych wartości kąta padania wiązki następuje wygaszenie wiązki odbitej od podstawy pryzmatu. Fotodetektor ustawiony na drodze wiązki odbitej rejestruje gwałtowny spadek natężenia

olejku immersyjnego; c_1 , c_2 i b są odpowiednio odchyleniami prążków interferencyjnych oraz odległości międzyprążkowej, natomiast x i y są odległościami (przy czym x jest grubością naniesionej warstwy) – patrz rys. 6.19. przedstawiający obraz mierzonej próbki w polu interferencyjnym.

Jak wynika z powyżej przedstawionych równań wymagany jest niezależny pomiar grubości warstwy epitaksjalnej. Dla możliwie dokładnego określenia grubości warstwy epitaksjalnej w mierzonej strukturze przygotowano płytkę z częściowo naniesioną na jej powierzchnię warstwą. W tym celu przeprowadzone zostały procesy epitaksji na dwóch przylegających do siebie płytkach podłożowych, tak jak to przedstawia rys. 6.16. Płytki te po procesie epitaksji zostały rozdzielone. Na odsłoniętym fragmencie płytki *dolnej* narosła warstwa, której profil grubości zmierzony za pomocą profilografu przedstawiony jest na rys. 6.18. Następnie z płytki dolnej, po uprzednim usunięciu w procesie polerowania warstwy od spodniej strony płytki, wykonany został szlif skośny o możliwie małym kącie tak jak to ilustruje rys. 6.17. Dokładność pomiaru współczynników załamania omawianej metody zależy od grubości warstwy w próbce pomiarowej. Dla oczekiwanych wartości współczynników załamania warstwy jej grubość nie powinna przekraczać kilku mikrometrów ($x \leq 4 \mu\text{m}$) przy możliwie skokowym profilu współczynnika załamania w obszarze przejścia podłoże-warstwa.



Rys. 6.16. Struktura pomocnicza do pomiaru grubości warstwy.

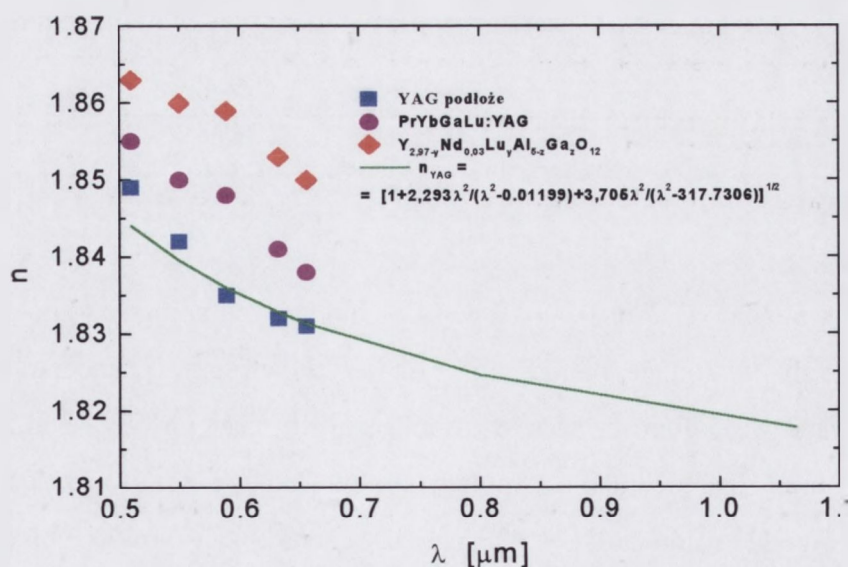


Rys. 6.17. Kształt próbki do pomiarów interferencyjnych.

Współczynniki załamania warstwy epitaksjalnej i podłoża YAG zmierzono dla warstwy $Y_{2,97}Nd_{0,03}Lu_yAl_{5-z}Ga_zO_{12}$ (~ 1 at. % Nd^{3+}), której wzrost zachodził z roztworu o najwyższej wyjściowej koncentracji Ga_2O_3 . W tabeli 6.6. zamieszczono otrzymane wyniki pomiarów. Dokładność pomiarów interferencyjnych wynosiła ok. 0,1 %. Przedstawione wartości współczynników załamania warstwy i podłoża w funkcji długości fali są średnimi arytmetycznymi z 5 pomiarów.

Tabela 6.6. Wartości współczynników załamania podłoża YAG i warstwy epitaksjalnej $Y_{2,97}Nd_{0,03}Lu_yAl_{5-z}Ga_zO_{12}$ w zależności od długości fali.

Lp.	λ [μm]	n_o olejek immersyjny	n_{YAG}	n_l (warstwa)	Δn
1	0.6563	1.6898	1.831	1.850	0.019
2	0.6328 He-Ne	1.6928	1.832	1.853	0,021
3	0.5893	1.7000	1.835	1.859	0,024
4	0.5500	1.7085	1.842	1.860	0,018
5	0.5100	1.7191	1.849	1.863	0,014



Rys. 6.20. Wartości współczynnika załamania warstw falowodowych i podłoża w funkcji długości fali λ wyznaczone metodą mikro-interferometryczną w zestawieniu z wartościami n kryształu YAG obliczonymi ze wzoru Sellmeiera.

Nieuprawnione byłoby porównywanie wyników pomiarów współczynników załamania warstw falowodowych $Y_{2,97-y}Nd_{0,03}Lu_yAl_{5-z}Ga_zO_{12}$ uzyskanych obiema metodami. Istotne jest natomiast stwierdzenie, że dla określonego stężenia tlenu galowego w roztworze osiągnięto wymaganą różnicę wartości współczynników załamania między warstwą i podłożem, umożliwiającą otrzymanie struktury falowodowej. Zasadniczy wpływ na wzrost wartości współczynnika załamania warstw YAG mają jony galu wchodzące w miejsce jonów glinu. Ustalenie zależności między koncentracją Ga_2O_3 w roztworze wysokotemperaturowym, z jakiego otrzymano warstwy falowodowe o składzie $Y_{3-x-y}Nd_xLu_yAl_{5-z}Ga_zO_{12}$, a wartością współczynnika załamania warstw umożliwiło epitaksję kolejnych warstw falowodowych o składach Nd,Yb,Lu,Ga:YAG, Yb,Ga:YAG oraz warstw Pr,Yb,Lu,Ga:YAG.

6.3. Zastosowanie metody ESR do badania jonów metali przejściowych w warstwach epitaksjalnych

Spektroskopia elektronowego rezonansu spinowego ESR (ang. Electron Spin Resonance) należy do jednej z najważniejszych metod badania jonów i defektów paramagnetycznych tj. takich, których wypadkowy spin jest różny od zera. Umieszczenie kryształu zawierającego jony paramagnetyczne w stałym polu magnetycznym powoduje, dzięki efektowi Zeemana, rozszczepienie poziomów energetycznych niesparowanych elektronów na $2S+1$ podpoziomów. Rezonansowe przejścia pomiędzy tymi poziomami możliwe są w wyniku absorpcji promieniowania mikrofalowego przyłożonego w kierunku prostopadłym do kierunku stałego, zewnętrznego pola magnetycznego. Konieczne jest jednak spełnienie warunku rezonansu, co oznacza, że energia kwantu promieniowania mikrofalowego musi być równa różnicy energii pomiędzy rozszczepionymi podpoziomami. Zgodnie z regułą wyboru, dozwolone są przejścia pomiędzy poziomami, dla których wypadkowy spin elektronu zmienia się o ± 1 ($\Delta M = \pm 1$).

Badania metodą ESR prowadzą się w istocie do obserwacji ilości linii rezonansowych, wartości ich pól rezonansowych a także zależności położenia linii od kąta. Zebranie tych informacji pozwala w wielu przypadkach określić naturę chemiczną badanego defektu paramagnetycznego, jego stan ładunkowy oraz położenie w strukturze kryształu. Wszystkie te informacje są niezwykle użyteczne przy określaniu warunków otrzymywania kryształu o wymaganych własnościach.

Tabela 6.8. Struktura elektronowa atomów i trójwartościowych jonów Nd, Lu, Yb, Ga.

Symbol pierwiastka	Konfiguracja elektronowa	
	obojętnych atomów	jonów ³⁺
Nd ₆₀	4d ¹⁰ 4f ⁴ 5s ² 5p ⁶ 6s ²	4d ¹⁰ 4f ³ 5s ² 5p ⁶
Yb ₇₀	4d ¹⁰ 4f ¹⁴ 5s ² 5p ⁶ 6s ²	4d ¹⁰ 4f ¹³ 5s ² 5p ⁶
Lu ₇₁	4d ¹⁰ 4f ¹⁴ 5s ² 5p ⁶ 5d ¹ 6s ²	4d ¹⁰ 4f ¹⁴ 5s ² 5p ⁶
Ga ₃₁	3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	3d ¹⁰

Z przedstawionych w tabeli konfiguracji elektronowych wynika, że jony Lu³⁺ i Ga³⁺ są jonami diamagnetycznymi.

Widma ESR jonów Nd³⁺ i Yb³⁺ w kryształach granatu itrowo glinowego zostały zbadane i opisane we wczesnych latach sześćdziesiątych [178-179]. O wykorzystaniu techniki ESR do badania jonów Nd³⁺ w epitaksjalnych warstwach YAG donosi opublikowana w roku 2000 praca Jabłońskiego i autora niniejszej rozprawy [169].

Przedstawione na rys. 6.21. wyniki pomiarów szerokości linii jonu Nd³⁺ w zależności od temperatury pokazały, że zarówno dla warstw Nd:YAG jak i dla warstw falowodowych zawierających dodatkowo jony galu i lutetu minimalną szerokość linii obserwuje się w temperaturze około 20 K [180]. Ponadto, dla temperatury w przedziale 15 – 20 K obserwowano dla tych warstw maksymalne wartości amplitudy sygnału ESR. W związku z powyższym pomiary zależności amplitudy i szerokości linii od mocy sygnału mikrofalowego prowadzono w tym zakresie temperatury. Widma ESR warstw Nd:YAG o podanych grubościach i o różnych koncentracjach jonów Nd³⁺ w warstwie pokazano na rys. 6.22. Koncentracja jonów neodymu w warstwach oznaczonych jako Nd:4 i Nd:17 wynosi ok. 1 at. %. Zakładając w ślad za Poolem [181], że koncentracja jonów paramagnetycznych w kryształach jest proporcjonalna do pola powierzchni pod liniami widma tego jonu, wyznaczono względną koncentrację jonów Nd³⁺ w warstwach Nd:YAG. Porównanie przeprowadzono dla przypadku maksymalnej intensywności linii neodymu dla wartości H = 5746 Gs w temperaturze T = 15 K. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 6.9.

Tabela 6.9. Szerokość ΔH_{pp} linii rezonansowej Nd^{3+} oraz czasy relaksacji T_1 i T_2 dla warstw $Y_{3-x}Nd_xAl_5O_{12}$ o różnej koncentracji jonów Nd^{3+} .

Nr	$\Delta a/a_s \times 10^{-4}$	x	N_{Nd} [at. %]	ΔH_{pp} [mT]	$T_1 \times 10^{-4}$ [s]	$T_2 \times 10^{-4}$ [s]	N_{Nd}^W [at. %]
4	0	0,03	1,0	1,41	51	6,3	1
7	-48,9	0,088	3,6	4,02	9,13	2,52	3,08
13	-105,1	0,186	6,3	6,80	3,07	1,6	5,84
17	0	0,03	1,0	1,18	-	-	-

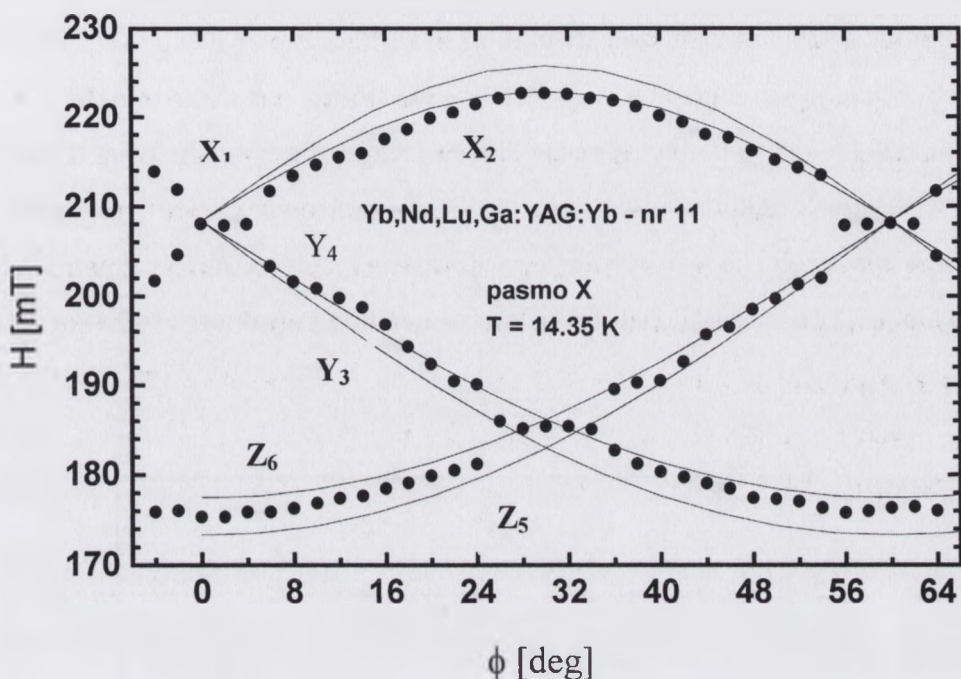
gdzie $\Delta a/a_s$ jest względnym niedopasowaniem stałych sieci warstwy i podłoża, N_{Nd} jest koncentracją jonów Nd^{3+} w warstwie oraz N_{Nd}^W koncentracją obliczoną z pomiarów ESR przy przyjęciu warstwy nr 4 o koncentracji jonów Nd^{3+} równej 1 at. % jako próbki odniesienia i ΔH_{pp} jest szerokością linii.

Typowa szerokość linii rezonansowej Nd^{3+} obserwowana dla objętościowego monokryształu laserowego Nd:YAG (~ 1 at.% Nd^{3+}) wynosi ok. 2,5 mT i jest większa od szerokości tej linii w warstwach epitaksjalnych nr 4 i 17. Wyniki badań ESR wskazują więc, że w procesie epitaksji z fazy ciekłej możliwe jest otrzymywanie monokrystalicznych warstw Nd:YAG o własnościach nie tylko porównywalnych, lecz niejednokrotnie lepszych niż własności monokryształu objętościowego o zbliżonym składzie.

Z tabeli 6.9. wynika, że wzrost ilości paramagnetycznych centrów Nd^{3+} w warstwach powodował zwiększenie szerokości linii neodymu. Szerokość linii ΔH_{pp} jest funkcją lokalnego pola magnetycznego wokół jonu paramagnetycznego [169]. Jak wykazano w pracy [169] wzrostowi natężenia tego pola, spowodowanemu rosnącą koncentracją Nd^{3+} , towarzyszy wzrost wartości ΔH_{pp} . W skali makroskopowej odbiciem lokalnych deformacji jest niedopasowanie sieci zwiększające się wraz ze wzrostem koncentracji jonów neodymu.

Wyznaczone zależności natężenia i szerokości linii w funkcji mocy sygnału mikrofalowego posłużyły do obliczenia czasów relaksacji spin-sieć T_1 oraz spin-spin T_2 zgodnie z metodą nasycenia przedstawioną w pracy [181]. Większa koncentracja jonów Nd^{3+} powoduje skracanie czasów relaksacji odpowiednio T_1 w wyniku wprowadzanych w sieć naprężeń oraz T_2 z powodu silniejszych oddziaływań magnetycznych między jonami neodymu. Poniżej, we fragmencie dotyczącym widm ESR jonów iterbu, problem ten omówiono szerzej.

Wolfe i inni w pracy [183]. Porównanie obliczonych i zmierzonych w płaszczyźnie (111) zależności kątowych linii ESR iterbu i neodymu umożliwiło identyfikację ich linii rezonansowych [178,184]. Doświadczalne zależności kątowe linii ESR jonów Yb^{3+} w zestawieniu z obliczonym teoretycznym przebiegiem pokazano na rys. 6.24.[176].



Rys. 6.24. Obliczone zależności kątowe linii rezonansowych jonu Yb^{3+} (linia ciągła) w zestawieniu z punktami doświadczalnymi dla warstwy Nd,Yb,Lu,Ga:YAG (próbka nr 11, pole H leży w płaszczyźnie warstwy (111), $\phi = 0^\circ$ dla $H \parallel [1-10]$). Położenia dodekaedryczne oznaczono zgodnie z notacją przyjętą w pracy [183].

Jak wynika z rys. 6.24. różnice wartości pól rezonansowych obliczone dla obu węzłów, odpowiednio $X(3\text{mT})$, $Y(4\text{mT})$ oraz $Z(4\text{mT})$ są znacznie mniejsze od obserwowanych dla jonów Yb^{3+} szerokości linii zawartych w przedziale od 7 mT do 26 mT, co tłumaczy obecność w rejestrowanym widmie jednej szerokiej linii w miejsce dwóch blisko siebie położonych linii związanych z dwoma jonami iterbu usytuowanymi odpowiednio w położeniach X, Y i Z. Obserwacje te dotyczą warstw falowodowych o składzie $\text{Y}_{3-x-y-t}\text{Nd}_x\text{Yb}_y\text{Lu}_t\text{Al}_{5-z}\text{Ga}_2\text{O}_{12}$ ze stałą koncentracją jonów galu i lutetu oraz zawartymi w przedziale od 0,5 at. % do 15 at. % koncentracjami jonów iterbu przy dwóch koncentracjach 1at.% i 3 at.% jonów neodymu [176,185]. Składy warstw przedstawione w tabeli 6.9. oszacowano wykorzystując współczynniki segregacji poszczególnych jonów wyznaczone w punkcie 6.1.1.

Wzrost koncentracji jonów Yb^{3+} , przy zachowaniu możliwie stałej koncentracji pozostałych domieszek, tak jak ma to miejsce dla próbek nr 7,11,13 i 3, powodował stopniowe skracanie czasu relaksacji spin-sieć T_1 . Skracanie czasu relaksacji T_1 zdaje się wskazywać na wzrost naprężeń wewnętrznych w najbliższym otoczeniu jonów iterbu. Zwiększanie w warstwie koncentracji jonów Yb^{3+} wchodzących w miejsce jonów Y^{3+} prowadzi do zmniejszenia stałej sieci warstwy. Zwiększenie koncentracji jonów Nd^{3+} , od 1 at. % dla próbki nr 13 do 3 at. % dla próbki nr 16, przy jednakowej koncentracji jonów Yb^{3+} (3 at. %) powoduje wzrost stałej sieci warstwy w stosunku do próbki nr 13 oraz lepsze dopasowanie do podłoża YAG. Towarzyszy temu jednak dalsze skracanie czasu relaksacji T_1 . Dla próbek 18 i 6 o największych koncentracjach jonów iterbu i neodymu zaobserwowano wydłużenie czasu T_1 w porównaniu nie tylko z próbką nr 16, ale i próbkami pozostałymi. Obserwacja ta zdaje się świadczyć o działaniu pewnego rodzaju korzystnego mechanizmu kompensującego lokalne zaburzenia sieci spowodowane jonami Nd^{3+} w efekcie wprowadzenia do sieci odpowiednio większej ilości jonów Yb^{3+} w stosunku do danej ilości jonów Nd^{3+} .

Tabela 6.10. Czasy relaksacji spin-sieć T_1 i spin-spin T_2 w warstwach Nd,Yb,Lu,Ga:YAG.

Nr próbki	Koncentracja domieszek [at. %]				T_1 [10^{-4} s]	T_2 [10^{-10} s]
	Yb	Nd	Ga	Lu		
7	0,5	1	12	30	3,9	4,7
11	1	1	12	30	2,8	4,1
13	3	1	12	30	3,1	3,1
3	5	1	12	30	0,8	2,6
16	3	3	12	30	0,8	2,6
18	5	3	12	30	6,6	2,4
6	15	3	12	30	6,8	1,6

Wzrost koncentracji paramagnetycznych jonów Yb^{3+} i Nd^{3+} w kolejności przedstawionej w tabeli 6.10. zmniejsza odległości pomiędzy momentami spinowymi poszczególnych jonów, co w efekcie powoduje zwiększenie oddziaływań magnetycznych spin-spin i prowadzi do stopniowego skracania czasu relaksacji T_2 . Jak

o znanej koncentracji. Porównanie takie w przypadku warstw Cr,Mg:YAG przeprowadzono dla warstw bezpośrednio po procesie epitaksji oraz warstw wygrzewanych, otrzymanych z roztworów wysokotemperaturowych różniących się wyjściowymi koncentracjami Cr₂O₃ i MgO. Uwzględniając różnice w objętości mierzonych warstw obliczono, zgodnie z podanym przez Poola wzorem [181], wartości pól pod liniami rezonansowymi jonu Cr³⁺, wyniki zestawiono w tabeli 6.11.

Tabela 6.11. Parametry struktur epitaksjalnych Cr,Mg:YAG/YAG/Cr,Mg:YAG wraz wyznaczonymi z pomiarów ESR względnymi koncentracjami jonów Cr³⁺ [180].

Nr	Cr ₂ O ₃ /Σ	Cr ₂ O ₃ /MgO	H [μm]	h [μm]	M [mg]	Δm [mg]	S [j.dow.]	S _E /S _T
5	0,00656	10	526	42	22,26	3,06	4164	1,46
5T	0.00656	10			26,17	3,6	2855	
9	0,00954	8,8	621	37	24,81	2,64	4458	1,18
9T	0,00954	8,8			32,73	3,48	3785	
13	0,00954	2,5	477	48	21,72	3,64	3078	0,73
13T	0,00954	2,5			21,25	3,56	4188	
16	0,0126	3,3	478	76	27,21	6,56	4103	0,72
16T	0,0126	3,3			16,78	4,04	5725	
19	0,0126	2	496	56	19,44	3,58	3826	0,83
19T	0,0126	2			17,65	3,24	4592	
22	0,0188	3	509	63	23,16	2,55	9140	0,83
22T	0,0188	3			24,68	2,72	10986	
23	0,025	4	472	82	17,70	4,56	9995	0,57
23T	0,025	4			10,40	2,68	17475	

gdzie: H i h są odpowiednio grubościami podłoża YAG i warstwy Cr,Mg:YAG, m - masą mierzonej struktury epitaksjalnej, Δm – masą warstwy, S – polem pod liniami Cr³⁺ oraz S_E/S_T - stosunkiem pól dla próbek po procesie epitaksji i próbek wygrzewanych.

procesie epitaksji S_E do pola pod tymi liniami próbki wygrzewanej S_T . Stosunek S_E/S_T większy od 1 wskazuje, że w warstwie zmniejsza się koncentracja jonów Cr^{3+} kosztem, jak dowodzą pomiary widm absorpcji, zwiększenia ilości jonów Cr^{4+} . Taką sytuację zaobserwowano dla struktur oznaczonych nr 5 i 9. Dla wszystkich pozostałych struktur stosunek pól S_E/S_T jest mniejszy od 1. Tak nieoczekiwany wynik wskazuje na istotne zwiększenie ilości jonów Cr^{3+} w warstwie przy jednoczesnym wzroście ilości jonów Cr^{4+} . Należy oczywiście pamiętać, że całkowita populacja jonów chromu w warstwie jest stała. Zaobserwowany efekt można prawdopodobnie wyjaśnić zakładając, że dla wyższych stężeń wyjściowych Cr_2O_3 część wbudowanych w warstwy jonów Cr^{3+} lokuje się w położeniach dodekaedrycznych przy jednoczesnym wchodzeniu jonów Mg^{2+} w oktaedry. Przypuszczenie takie jest uprawomocnione obserwacjami Donga i Lu [189] oraz Lupei i innych [190], z których wynika, że w kryształach granatów od kilku do kilkunastu procent jonów zajmujących pozycje oktaedryczne może zamieniać pozycje z jonami sytuującymi się w położeniach dodekaedrycznych. W czasie wygrzewania jony Mg^{2+} dyfundują wchodząc w położenia dodekaedryczne i kierują jony Cr^{3+} do węzłów oktaedrycznych. Ponadto, dla wszystkich próbek stwierdzono, że po wygrzewaniu malała szerokość linii rezonansowych Cr^{3+} w porównaniu z szerokością tych linii w warstwach bezpośrednio po procesie wzrostu. Obserwacja ta może wskazywać, że wygrzewanie prowadziło do porządkowania struktury krystalicznej warstw Cr,Mg:YAG. Na podstawie pomiarów absorpcji nieliniowej w monokryształach Cr,Mg:YAG, poddanych procesowi wygrzewania w atmosferze utleniającej, stwierdzono, że wzrostowi koncentracji jonów Cr^{4+} w położeniach tetraedrycznych towarzyszy jednoczesne zmniejszenie wartości współczynnika strat rozproszonych [39]. Zarówno badania metodą ESR warstw Cr,Mg:YAG, jak i spektroskopowe badania optyczne materiału objętościowego dowodzą, że wygrzewanie w atmosferze utleniającej wraz z korzystnymi zmianami własności spektroskopowych monokryсталicznych absorberów Cr^{4+} :YAG powoduje poprawę ich doskonałości strukturalnej.

6.4. Podsumowanie wyników pomiarów

Z badań wykonanych w symetrycznym odbiciu 444 wynika, że wartość niedopasowania sieciowego Δa^{\perp} w otrzymanych strukturach epitaksjalnych mieściła się w zakresie od $-0,028 \text{ \AA}$ do $+0,012 \text{ \AA}$. Dopuszczalny zakres niedopasowania określony

tych refleksów świadczy o symetrii rombowej, którą może powodować zamiana położeń jonów w położeniach {c} i [a].

Większość wyników badań ESR warstw falowodowych przedstawiono w pracach [169, 176] i są to pierwsze doniesienia o pomiarach ESR warstw epitaksjalnych YAG domieszkowanych paramagnetycznymi jonami neodymu i iterbu.

7. Wyniki badań spektralnych i generacyjnych epitaksjalnych warstw granatów domieszkowanych wybranymi jonami ziem rzadkich

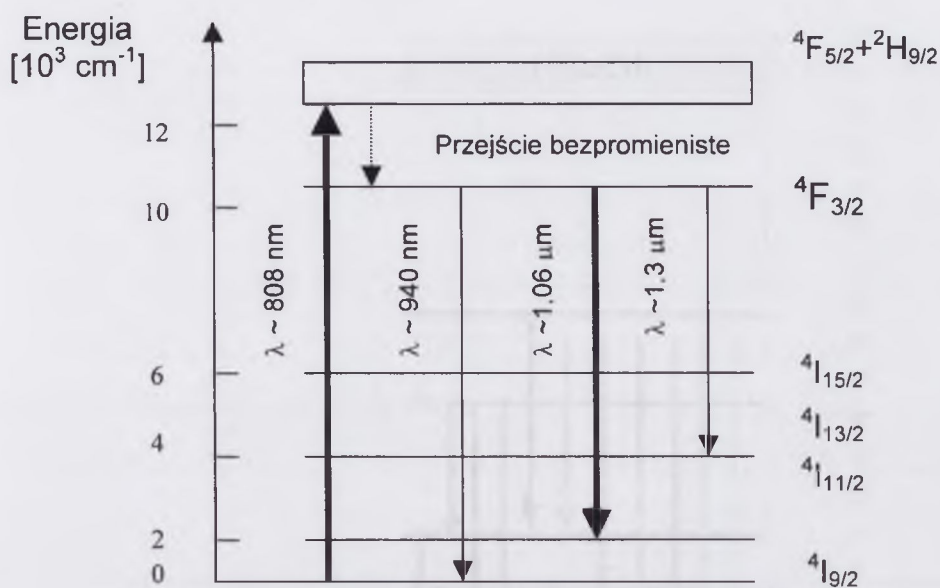
W rozdziale zawarto wyniki badań właściwości spektroskopowych cienkich warstw epitaksjalnych YAG i GGG domieszkowanych jonami ziem rzadkich Nd^{3+} , Pr^{3+} i Yb^{3+} oraz laserowych struktur falowodowych YAG zawierających jony Nd^{3+} i Yb^{3+} . Przedstawiono widma absorpcji, wzbudzeniowe i widma emisji warstw wraz z czasami życia poziomów jonów domieszkujących. Dla struktur falowodowych Nd:YAG/YAG określono próg generacji, sprawność różniczkową, wzmocnienie małosygnalowe i wartość strat rozłożonych falowodu. W warstwach GGG domieszkowanych jonami Pr^{3+} zaobserwowano procesy konwersji promieniowania prowadzące do emisji w zakresie widzialnym. Warstwy Pr:YAG z wysoką koncentracją jonów Pr^{3+} umożliwiły ocenę wpływu koncentracji tych jonów na wygaszanie fluorescencji w zakresie widzialnym i na współczynnik relaksacji skrośnej. Omówiono proces emisji kooperatywnej w warstwie falowodowej Yb:YAG charakteryzujący się większą wydajnością niż w kryształach objętościowym Yb:YAG. Dla warstw falowodowych domieszkowanych podwójnie jonami Nd^{3+} i Yb^{3+} uzyskano generację na długości fali 1030 nm jonów iterbu przy pobudzaniu jonów neodymu promieniowaniem diody laserowej 810 nm. Porównano właściwości spektroskopowe warstw i kryształów o takim samym składzie.

7.1. Wprowadzenie

Wykorzystanie jonów z grupy lantanowców w ośrodkach optycznie aktywnych np. ośrodkach laserowych spowodowane jest ich charakterystyczną strukturą poziomów elektronowych.

Wybór jonów Nd^{3+} , Pr^{3+} i Yb^{3+} dyktowały takie racje jak:

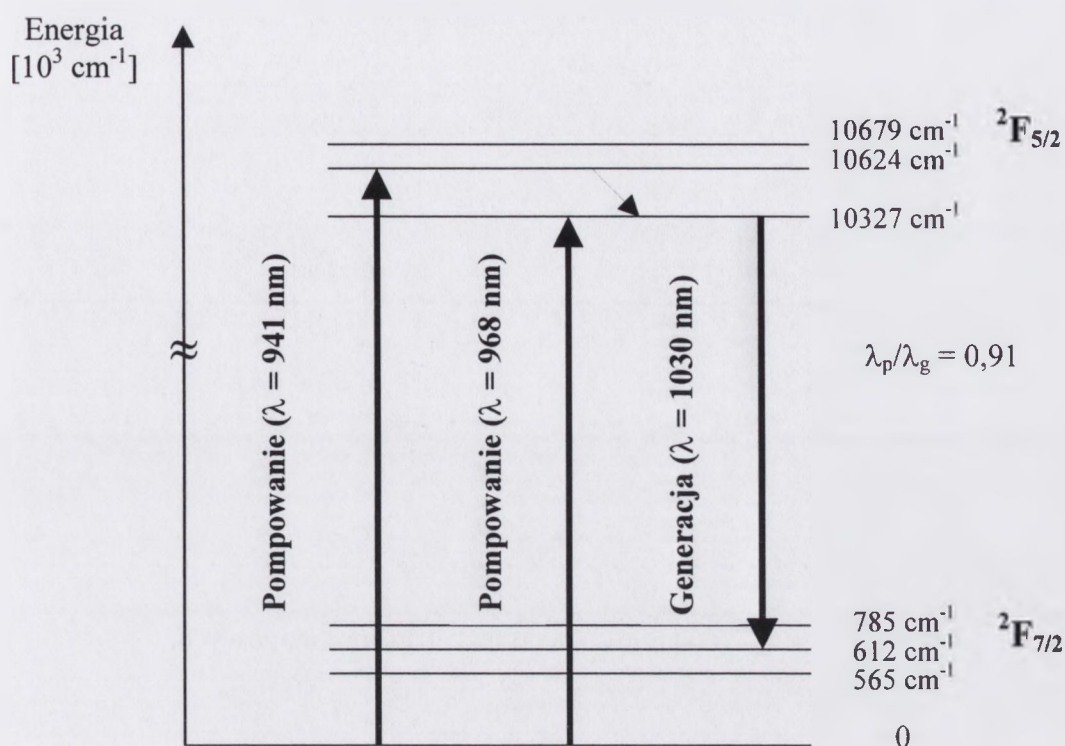
- możliwość porównania właściwości otrzymanych warstw i struktur światłowodowych Nd:YAG z właściwościami kryształu laserowego oraz właściwościami warstw epitaksjalnych Nd:YAG [6-8,27] wytworzonych w innych laboratoriach,
- interesujące właściwości spektroskopowe jonu prazeodymu wynikające z szeregu poziomów o długim czasie życia, bogate widmo emisji w zakresie od ultrafioletu do podczerwieni, możliwość uzyskania emisji wymuszonej w zakresie widzialnym tj. niebieskim, zielonym i czerwonym oraz zachodzenie zjawiska konwersji wzbudzenia promieniowania tj. emisji na długości fali krótszej niż długość fali promieniowania pompującego,
- właściwości spektroskopowe warstw YAG domieszkowanych jonami Nd^{3+} i Pr^{3+} o koncentracji kilkakrotnie większej niż możliwa do uzyskania koncentracja



Rys. 7.1. Częściowy schemat poziomów energetycznych jonu Nd^{3+} w kryształach YAG z zaznaczeniem przejść absorpcyjnych i emisyjnych. Na rysunku nie przedstawiono rozszczepienia Starkowskiego poziomów.

W temperaturze pokojowej laser $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ wzbudzany jest promieniowaniem o długości fali $\lambda \approx 808 \text{ nm}$ emitowanym przez diodę z AlGaAs . Ta długość fali pompującej odpowiada przejściu z poziomu podstawowego ${}^4I_{9/2}$ do poziomu ${}^4F_{5/2}$ jonu Nd^{3+} . Następnie zachodzi szybka relaksacja bezpromienista zaabsorbowanej energii prowadząca do obsadzenia poziomu metastabilnego ${}^4F_{3/2}$, z którego obserwujemy szereg silnych przejść emisyjnych.

Jonem, którego specyficzne właściwości spektroskopowe umożliwiają bardzo urozmaicone zastosowania foniczne jest trójładny jon prazeodymu. Układ poziomów elektronowych konfiguracji $4f^2$ jonu Pr^{3+} , przedstawiony na rys. 7.2., posiada szereg poziomów metastabilnych, z których zachodzi emisja promieniowania w zakresie ultrafioletu, widzialnym i bliskiej podczerwieni. Pokazane na rys. 7.2. poziomy ulegają dalszemu rozszczepieniu w polu sieci krystalicznej zależnie od jego natężenia i symetrii. Podobnie jak dla innych jonów ziem rzadkich struktura poszczególnych poziomów elektronowych jonu Pr^{3+} w nieznacznym tylko stopniu związana jest z materiałem osnowy.

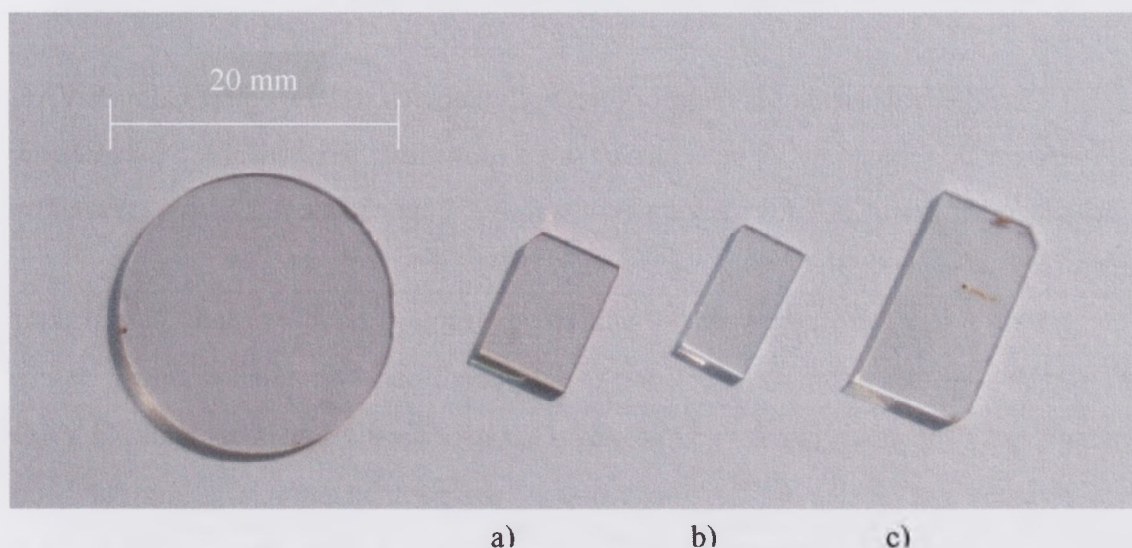


Rys. 7.3. Schemat poziomów energetycznych jonu Yb^{3+} w kryształach YAG.

Wadą jonu Yb^{3+} jest mała różnica energii rozszczepionych poziomów stanu podstawowego. Energia niższego poziomu laserowego jonu iterbu jest niska i wynosi 612 cm^{-1} , co sprzyja cieplnemu obsadzeniu tego poziomu powodując niekorzystne podwyższenie wartości progu wzbudzenia. Mankament ten można ograniczyć zwiększeniem gęstości mocy pompy lub też chłodzeniem kryształu laserowego.

7.3. Pomiary spektroskopowe

Schemat stanowiska do badań spektralnych przedstawiono na rys.7.4. Pomiary spektroskopowe przeprowadzono korzystając z aparatury dostępnej w ITME i kilku współpracujących z ITME ośrodkach tj. Instytucie Mikroelektroniki i Optoelektroniki PW, Instytucie Optoelektroniki WAT i Laboratorium Materiałów Luminescencyjnych Uniwersytetu w Lyonie.



Rys. 7.5. Struktury epitaksjalne przygotowane do pomiarów spektroskopowych i generacyjnych. Kolejno oznaczono warstwy o składzie: a – Nd:YAG, b – NdLuGa:YAG i c – NdYbLuGa:YAG.

7.4. Warstwy epitaksjalne YAG domieszkowane jonami Nd^{3+}

W badaniach spektroskopowych cienkich warstw YAG aktywowanych jonami Nd^{3+} wyznaczono widma emisji i absorpcji struktur epitaksjalnych. Pomiarów te umożliwiły określenie przekrojów czynnych na absorpcję ze stanu podstawowego i na emisję dla długości fali 1064 nm oraz czasu życia fluorescencji poziomu metastabilnego $^4\text{F}_{3/2}$. Określenie tych, podstawowych dla ośrodka laserowego, wielkości jest nieodzowne przy modelowaniu generacji w laserach cienkowarstwowych.[23,28].

W aktywnych warstwach falowodowych, utworzonych dzięki wprowadzeniu w sieć YAG jonów Ga^{3+} i Lu^{3+} , koncentracja jonów Nd^{3+} była stała i zbliżona do wartości optymalnej dla kryształów laserowych Nd:YAG wynoszącej około 1 at. %.

Warstwy Nd:YAG o koncentracji jonów Nd^{3+} dochodzącej do ok. 8 at. % stanowią interesujący materiał badawczy, zwłaszcza wobec pomyslnych prób bezpośredniego pompowania górnego poziomu laserowego w kryształach Nd:YAG o wysokiej koncentracji jonów neodymu [192-193,199]. Dla wysokiej koncentracji jonów Nd^{3+} w kryształach YAG (≤ 8 at. %) redukcja wydajności emisji w wyniku wygaszania koncentracyjnego może być skompensowana poprzez zwiększenie sprawności absorpcji promieniowania pompującego [194].

$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ są przesunięte w warstwie w kierunku krótszych długości fal w stosunku do monokryształu Nd:YAG. Zwiększenie koncentracji jonów neodymu w warstwie epitaksjalnej powoduje zwrot przesunięcia w stronę dłuższych fal to jest w kierunku długości fali linii obserwowanych w monokryształach. Przesunięcie długości fali spowodowane jest prawdopodobnie różnicami składu chemicznego warstwy i monokryształu Nd:YAG, pomimo nominalnie tej samej koncentracji jonów neodymu. Skład warstw jest stechiometryczny, podczas gdy kryształów wyhodowanych metodą Czochralskiego odbiega od stechiometrii, co wpływa na różnicę w natężeniu i symetrii pola krystalicznego materiału cienkowarstwowego i objętościowego.

Metodami wysokorozdzielczej spektroskopii optycznej w temperaturach helowych stwierdzono, że w kryształach Nd:YAG otrzymanym metodą Czochralskiego struktura satelitarnych linii widmowych związanych z parami jonów Nd^{3+} wskazuje na nadmiar jonów Y^{3+} w stosunku do składu stechiometrycznego [190,198]. Nadmiarowe jony itru podstawiają część jonów glinu w pozycjach oktaedrycznych. Nieznaczne różnice natężeń pól krystalicznych związane z różnicą składu warstwy i kryształu mogą przyczyniać się do zaobserwowanej zmiany położenia linii.

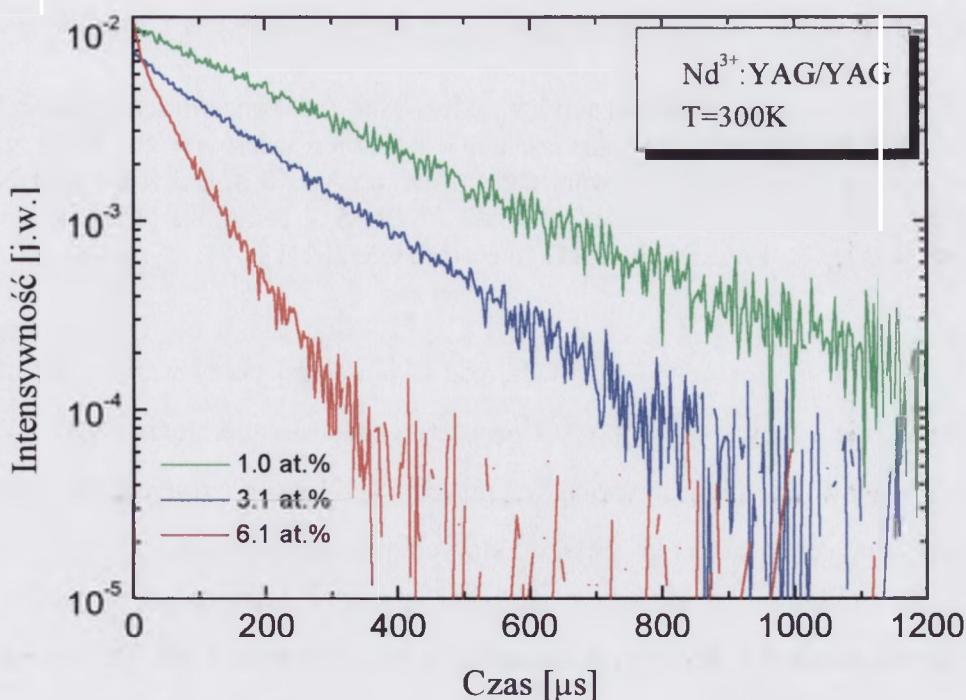
W materiałach laserowych, podobnie jak w każdym rzeczywistym kryształach, różnego rodzaju odchylenia od doskonałości struktury powodują, że optycznie aktywne jony lokują się w nieznacznie różnych położeniach sieciowych. Konsekwencją takiego nieuporządkowania w skali mikroskopowej jest szereg nieznacznie różniących się częstotliwościami linii widmowych, których sumarycznym efektem jest niejednorodne poszerzenie obserwowanej linii widmowej.

Tabela 7.1. Porównanie długości fali i szerokości połowkowej dwóch najsilniejszych przejść emisyjnych w kryształach i warstwach Nd:YAG.

Materiał	λ [nm]	FWHM [nm]	λ [nm]	FWHM [nm]
Nd:YAG (1 at.%) kryształ ITME	1064,4	1,8	1061,8	1,6
Nd:YAG (1 at.%) warstwa	1063,5	1,6	1060,8	1,2
Nd:YAG (6 at.%) warstwa	1063,8	1,8	1061,0	1,35
NdGaLu:YAG warstwa falowodowa (~10 at.% Ga^{2+} i 20 at.% Lu^{3+})	1063,5	1,9	1060,8	1,32

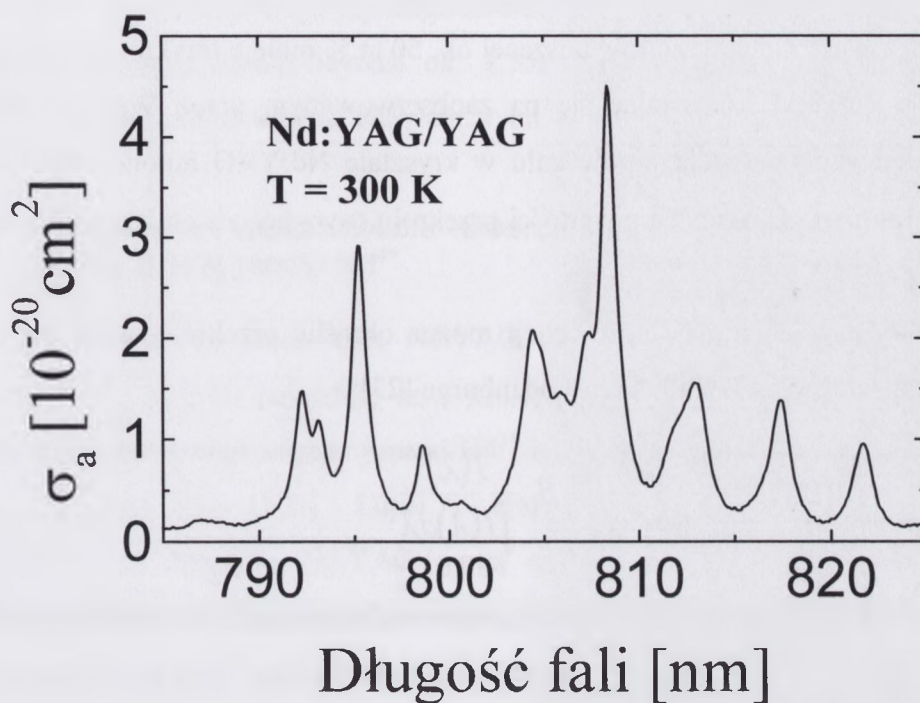
przeciwnych kierunkach. Dla kryształu Nd:Lu₃Al₅O₁₂, w porównaniu z Nd:Y₃Al₅O₁₂, długość fali λ rośnie o 0,1 nm natomiast dla Nd:Y₃Ga₅O₁₂ maleje o 1,5 nm [267]. W efekcie warstwa Nd:YAG i warstwa falowodowa NdGaLu:YAG o zbliżonej zawartości jonów neodymu, pobudzana w tych samych warunkach, emituje promieniowanie o tej samej długości fali, tak jak to ilustruje rys. 7.7.

Ważnym parametrem charakteryzującym kryształ laserowy, na którego wartość ma wpływ zarówno oddziaływanie aktywnego jonu z siecią krystaliczną, jak i wzajemne oddziaływanie między centrami aktywnymi, jest czas życia fluorescencji. W temperaturze pokojowej przeprowadzono pomiary czasów życia poziomu $^4F_{3/2}$ jonu Nd³⁺ w warstwach Nd:YAG. Jako źródło pobudzania zastosowano optyczny oscylator parametryczny pompowany trzecią harmoniczną lasera Nd:YAG i generujący promieniowanie o długości fali ok. 580 nm, która odpowiada silnej absorpcji do poziomu $^4G_{5/2}$ jonu Nd³⁺. Zanik fluorescencji z poziomu $^4F_{3/2}$, w zależności od koncentracji jonów w warstwie, pokazano na rys. 7.8.



Rys. 7.8. Czasy zaniku fluorescencji z poziomu $^4F_{3/2}$ w zależności od koncentracji jonów Nd³⁺ w warstwie epitaksyjnej.

gdzie: α_f jest współczynnikiem absorpcji warstwy epitaksjalnej, T_f i T_s są wartościami transmisji struktury epitaksjalnej i podłoża w procentach oraz h_f jest grubością warstwy.



Rys. 7.10. Charakterystyka spektralna przekroju czynnego na absorpcję warstwy epitaksjalnej Nd:YAG/YAG.

Dokładne wyznaczenie przekroju czynnego na absorpcję σ_a umożliwił pomiar wykonany z krokiem 0,1 nm i rozdzielczością 0,08 nm. Wartość σ_a określono korzystając z zależności:

$$\sigma_a = \alpha_f / C_{Nd} \quad (7.2)$$

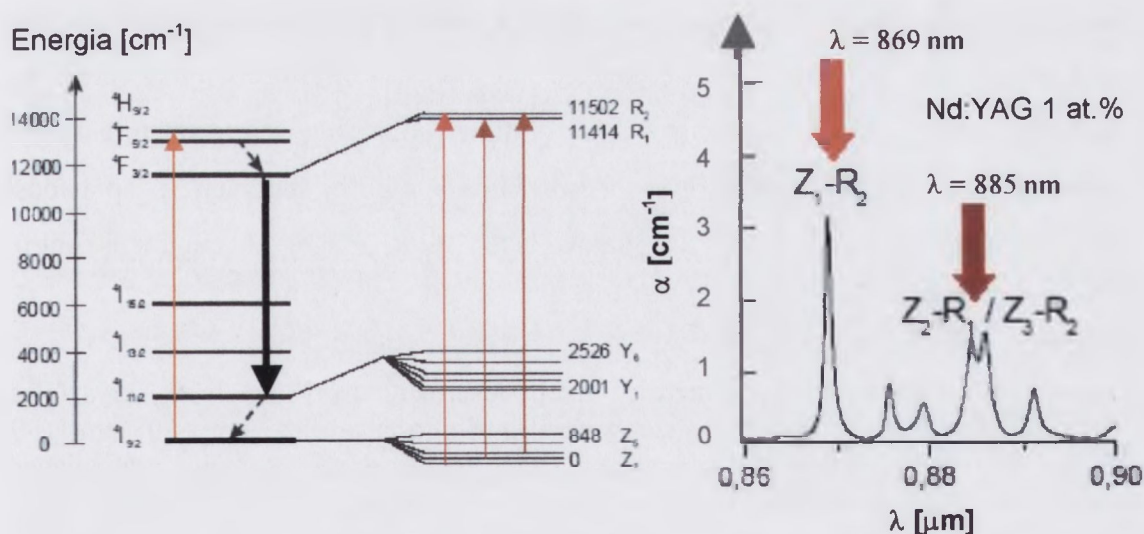
gdzie C_{Nd} jest koncentracją jonów Nd^{3+} w warstwie.

Rys. 7.10. przedstawia widmo przekroju czynnego na absorpcję w obszarze pompowania diodowego. Przekrój czynny σ_a wyznaczono dla warstwy Nd:YAG z koncentracją jonów aktywatora ok.1 at. %, czyli dla gęstości jonów Nd^{3+} $\rho = 1,385 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Wyznaczona maksymalna wartość przekroju czynnego $\sigma_a(\lambda_p)$ wynosi $4,8 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ dla długości fali promieniowania pompującego $\lambda_p = 808 \text{ nm}$. Jak wynika z rys. 7.7. linia emisji warstwy falowodowej Nd,Ga,Lu:YAG związana z przejściem ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ($\lambda \approx 1064 \text{ nm}$) jest poszerzona w stosunku do odpowiadającej jej linii w monokryształe i warstwie Nd:YAG. Przyczyny poszerzenia linii należy upatrywać w domieszkujących warstwę falowodową jonach galu i lutetu. Watts i Holton stwierdzili,

Malinowski na podstawie zmierzonych widm emisyjnych i absorpcyjnych warstw Nd:YAG (1 at.%) wyliczył przekrój czynny na emisję w paśmie 1064 nm w zależności od temperatury [202]. W temperaturze pokojowej $\sigma_{\alpha(\text{warstwy Nd:YAG})} = 3,5 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$, czyli wartość przekroju czynnego na emisję dla warstwy falowodowej o składzie $\text{Y}_{2,37}\text{Nd}_{0,03}\text{Lu}_{0,6}\text{Al}_{4,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{12}$ wynosi ok. $1,75 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ i taką też wartość można przyjąć dla otrzymanych warstw falowodowych.

7.4.2. Potencjalne zastosowania laserowe warstw Nd:YAG z wysoką koncentracją jonów Nd^{3+}

W kryształach laserowych Nd:YAG zwiększenie koncentracji jonów Nd^{3+} powyżej ok. 1,2 at.% powoduje tzw. koncentracyjne wygaszanie fluorescencji w wyniku transferu energii między jonami Nd^{3+} i w efekcie prowadzi do skrócenia czasu życia poziomu ${}^4\text{F}_{3/2}$ [203]. Lupei i inni [192-193,199] dowodzą, że silnie domieszkowane kryształy Nd:YAG mogą stanowić użyteczny materiał laserowy przeznaczony na lasery mocy o pracy ciągłej. Warunkiem jest bezpośrednie wzbudzenie górnego poziomu laserowego ${}^4\text{F}_{3/2}$ [192-194,199].



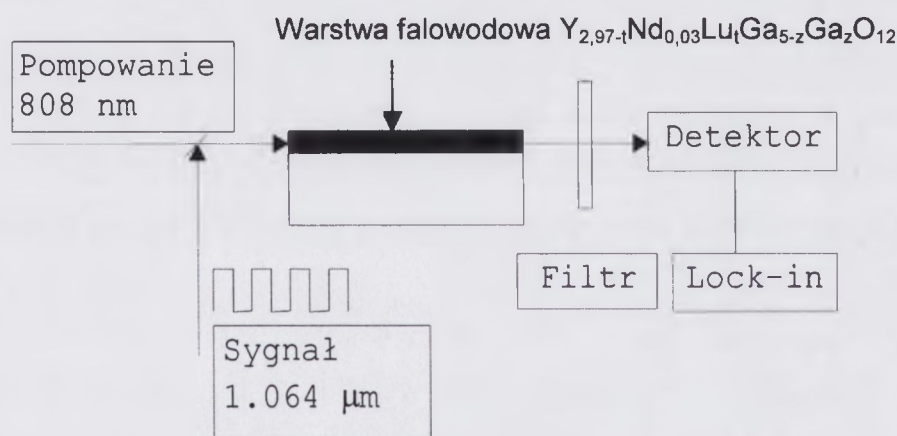
Rys. 7.11 Schemat górnego i dolnego poziomu laserowego z zaznaczonymi przejściami umożliwiającymi bezpośrednie pompowanie poziomu ${}^4\text{F}_{3/2}$ wraz widmem absorpcji kryształu Nd:YAG (wg [194]).

W widmie absorpcji kryształu Nd:YAG wyróżnić można dwie linie absorpcji umożliwiające pompowanie poziomu ${}^4\text{F}_{3/2}$, a mianowicie wąską linię odpowiadającą przejściu ${}^4\text{I}_{9/2}(\text{Z}_1) \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}(\text{R}_2)$ i linię utworzoną przez dwie zachodzące na siebie linie

Dane przedstawione w tabeli 7.2. wskazują, że w silnie domieszkowanych kryształach Nd:YAG, zachodzi efektywna generacja na długości fali 1064 nm przy bezpośrednim pompowaniu poziomym $^4F_{3/2}$. Wobec tych wyników, również otrzymane w niniejszej pracy warstwy epitaksjalne o podwyższonej koncentracji jonów Nd^{3+} mogą stanowić odpowiedni materiał dla mikrolaserów CW z bezpośrednim pompowaniem górnego poziomu laserowego promieniowaniem o długości fali 885 nm.

7.4.3. Badania wzmocnienia i generacji w planarnych strukturach falowodowych NdGaLu:YAG/YAG

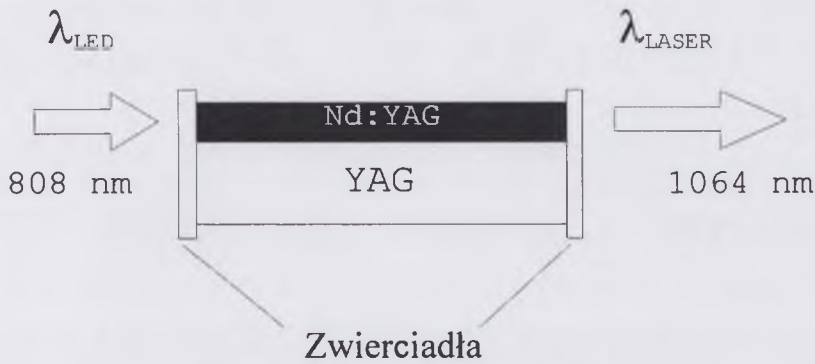
Pomiary wzmocnienia optycznego przeprowadzono w planarnych strukturach falowodowych $Y_{2,97-t}Nd_{0,03}Lu_tGa_{5-z}Ga_zO_{12}/YAG$ w postaci prostokątów o wymiarach 5 x 10 mm z płasko-równoległymi krawędziami wypolerowanymi do jakości laserowej.



Rys.7.12. Schemat układu do pomiaru wzmocnienia.

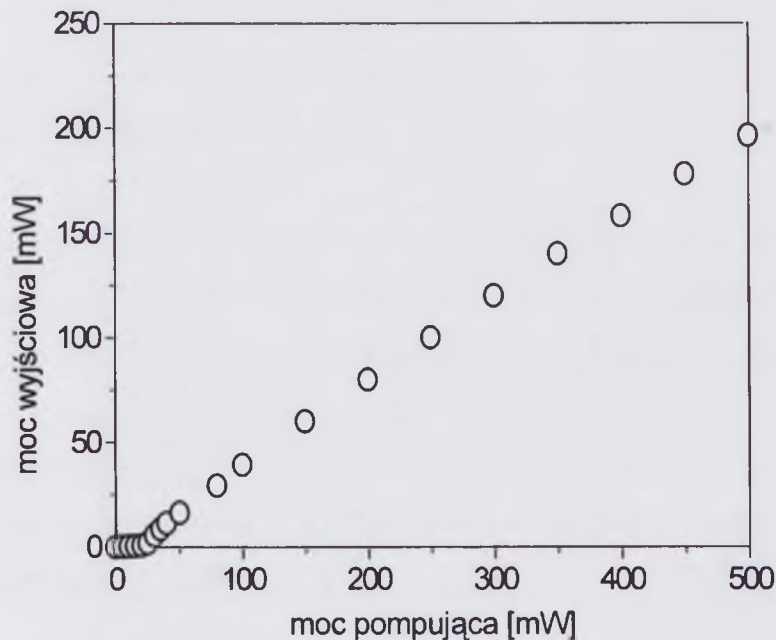
Koncentracja jonów neodymu w warstwach falowodowych o grubości od 15 μm do 25 μm wynosiła ok. 1,1 at.%. Dla uzyskanej w warstwach koncentracji jonów galu wynoszącej ok. 14 at.% oraz lutetu ok. 20 at.% lub 30 at.% (patrz 6.1.) różnica wartości współczynników załamania pomiędzy warstwą a podłożem YAG wynosi $\Delta n \approx 2 \times 10^{-2}$ co, zgodnie z rozważaniami teoretycznymi i ich wynikiem przedstawionym na rys. 2.4., pozwala na otrzymanie modów prowadzonych w strukturze. Badane warstwy, o grubości rzędu 20 μm , miały charakter wielomodowy. Wiązkę sygnałową o długości fali 1.064 μm , odpowiadającą maksimum emisji jonu neodymu w kryształ YAG oraz wiązkę pompującą o długości fali 808 nm, wprowadzano do aktywnego światłowodu planarnego z YAG:Nd/YAG przy pomocy układu optycznego składającego się z

wartości transmisji bliskiej zeru i równej 5 % dla generowanego promieniowania o długości fali $\lambda = 1064 \text{ nm}$



Rys. 7.14. Schemat planarnego lasera falowodowego.

Do badań wykorzystano, przygotowane podobnie jak do pomiarów wzmocnienia struktury falowodowe Nd,Lu,Ga:YAG/YAG o koncentracji jonów neodymu wynoszącej 1 at% i grubości warstw 19 i 24 μm . Badane warstwy miały charakter wielomodowy, dla różnicy współczynników załamania 2×10^{-2} warstwa o grubości 19 μm spełnia warunki propagacji 8 modów TE, a warstwa o grubości 24 μm - 11 modów TE. Wiązkę pompującą o długości fali 514 nm, bądź 808 nm wprowadzano do aktywnego światłowodu planarnego przy pomocy układu optycznego składającego się z soczewek formujących i skupiających wiązkę.



Rys. 7.15. Moc wyjściowa lasera planarnego w funkcji mocy pompowania laserem argonowym, $\lambda = 514.5 \text{ nm}$.

Tabela 7.3. Parametry laserów falowodowych $Y_{3-x-t}Nd_xLu_tGa_{5-z}Ga_zO_{12}$ otrzymanych w procesie epitaksji z fazy ciekłej.

Nr	Koncentracja: Nd ³⁺ [at.%], Lu ³⁺ [at.%], Ga ³⁺ [at.%]	Grubość warstwy h [μm]	$\lambda_{pompowania}$ [nm]	$\lambda_{generacji}$ [nm]	Moc progowa [mW]	Sprawność różniczkowa η [%]	Straty falowodu [dB/cm]	T [%] Literatura
1.	1,5	38	807	1064	1,3	40	0,1	HR [8]
	35		807	1064	14			17 [8,18]
	12							
2.	2	18	807	1064	36	15		5 [18]
	8		807	1064	44	35		5 [18]*
	3		807	1064	21	40		15 [18]*
3.	1,5	38	588	1064	48	19	0,05	[77]
	35		807	1064	~100	7		[77]
	12		588	1064	8	-		HR [77]**
4.	1,2	3,8	588	946	4		< 0,1	HR [84]
	12		807	1064				[204]***
	35							
5.	1,0	15-25	514,5	1064	25	40	< 0,1	HR
	30		808		12	~6		HR
	14				21	9		5

gdzie HR oznacza zwierciadła o wysokiej refleksyjności dla promieniowania generowanego,

* - po optymalizacji sprzężenia dioda falowód,

** - pobudzenie krawędziowe, w pozostałych przypadkach pobudzenie podłużne,

*** - wyznaczone wzmocnienie małosygnałowe wynosi około 26 dB, maksymalna otrzymana moc wyjściowa ≤ 290 mW.

Pozycje 1-4 dotyczą struktur laserowych YAG/ $Y_{3-x-t}Nd_xLu_tGa_{5-z}Ga_zO_{12}$ /YAG otrzymanych przez Pelenc [8,27] w procesie epitaksji z fazy ciekłej. Osadzenie dodatkowej warstwy YAG na powierzchni aktywnej warstwy tworzy symetryczny falowód planarny.

7.5. Warstwy aktywowane jonami Pr³⁺

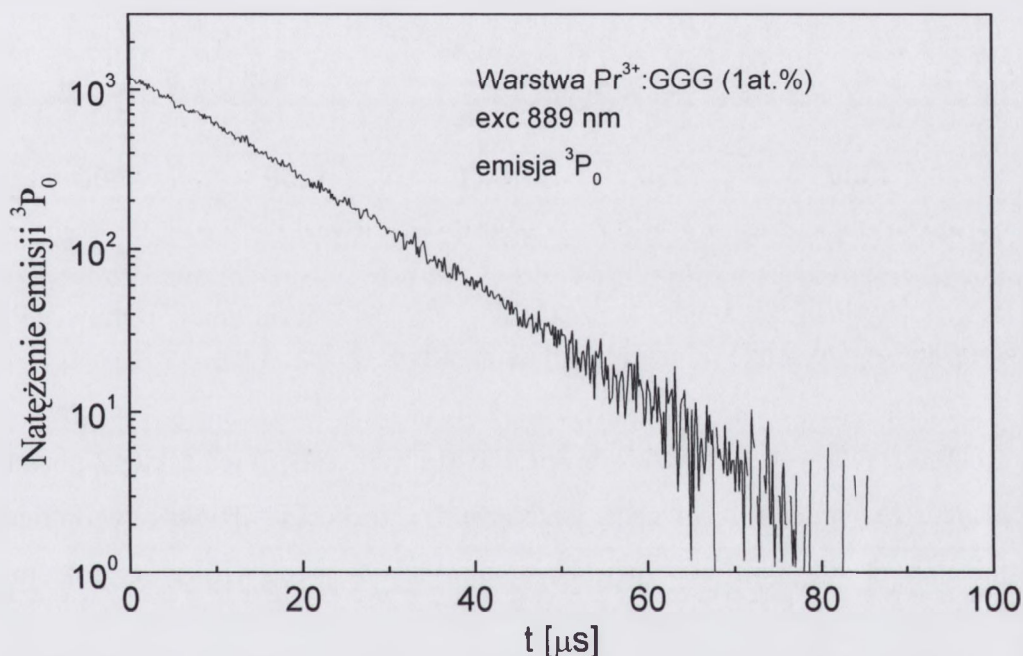
Ważną cechą wyróżniającą jon prazeodymu wśród innych aktywatorów stosowanych w laserach ciała stałego jest duża ilość przejść generacyjnych w zakresie widzialnym. Emisja wymuszona w zakresie niebieskim związana jest z przejściem $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$. Jon Pr³⁺ umożliwia także emisję promieniowania na długościach fal od ultrafioletu (UV) przez bliską do dalekiej podczerwieni (NIR i FIR).

W kryształce Pr:YAG uzyskano generację na długości fali 0,62 μm w warunkach pompowania lampowego [206]. Przy progu generacji około 10 J otrzymano sprawność różniczkową około 0,24 %. Generacji dla krótszych długości fal w zakresie widzialnym w temperaturze pokojowej nie zdołano uzyskać. W pracy [207] opisano akcję laserową w temperaturach helowych w kryształce Pr³⁺:YAG. Malinowski i inni [207] uzyskali impulsową akcję laserową w temperaturze 4,4 K na długościach fali 487,9 nm i 616 nm, odpowiadających przejściom $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ i $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ jonu Pr³⁺, obserwując generację w zakresie niebieskim do temperatury 32 K, a w zakresie czerwonym do 140 K.

Piramidowicz zaproponował model umożliwiający określenie warunków generacji w planarnych warstwach falowodowych aktywowanych jonami Pr³⁺ [29]. W ujęciu rozwiniętego przez Piramidowicza modelu rozpatrywane są parametry akcji laserowej w zakresie niebieskim widma. Z otrzymanych wyników wynika, podobnie jak w przypadku struktur falowodowych Nd:YAG/YAG, że jedyną użyteczną geometrią pompowania jest pompowanie podłużne. Najniższej mocy wzbudzenia potrzebnej do uzyskania akcji laserowej wymaga struktura falowodowa Pr³⁺:YAP/YAP. Relatywnie niskich poziomów mocy wzbudzenia, podobnie jak również dużego wzmocnienia i wysokich mocy wyjściowych można oczekiwać dla struktur Pr³⁺:YAG/YAG i Pr³⁺:GGG/GGG, choć wśród rozpatrywanych przez autora pracy [29] ośrodków laserowych, najkorzystniejsze parametry charakteryzują struktury Pr³⁺:YLF/YLF. Porównanie wyników obliczeń wskazuje, że łatwiej można uzyskać akcję progową w laserach z rezonatorami FP niż DBF.

Kierując się wynikami otrzymanymi z modelu Piramidowicza, wydaje się celowe zbadanie i określenie właściwości spektroskopowych warstw YAG i GGG aktywowanych jonami Pr³⁺, zwłaszcza z punktu widzenia emisji w zakresie widzialnym z poziomu 3P_0 wzbudzonym na drodze konwersji wzbudzenia.

epitaksjalnej jest zbliżony do wartości wyznaczonej dla monokryształu Pr:GGG (0,1 at.%) wynoszącej 14 μ s [29]. Natężenie emisji niebieskiej wykazało kwadratową zależność od natężenia podczerwonego promieniowania pompującego, co jest cechą charakterystyczną dla procesu wzbudzenia z udziałem dwóch fotonów [23,29].



Rys. 7.18. Zanik emisji z poziomu 3P_0 jonu Pr^{3+} w warstwie epitaksjalnej w wyniku wzbudzenia promieniowaniem podczerwonym.

Wyznaczenie niskotemperaturowego widma emisji warstw w zakresie bliskiej podczerwieni i widma wzbudzeniowego emisji linii 1,35 μ m pozwoliło określić spektroskopowe właściwości poziomu 1G_4 . Z otrzymanych charakterystyk wzbudzeniowych wynika, że optymalną sprawność pobudzania uzyskano dla promieniowania o długości fali 1,02 μ m. Widmo emisji w zakresie bliskiej podczerwieni warstwy Pr:GGG zmierzone w temperaturze 10 K przedstawiono na rys. 7.19.

Pierwszy etap dwufotonowego procesu absorpcji stanowi nierezonansowa absorpcja ze stanu podstawowego (GSA) do pasm fononowych związanych z przejściem $^3H_4 \rightarrow ^1G_4$. W jej wyniku obsadzony zostaje na skutek relaksacji bezpromienistej poziom 1G_4 . Kolejny etap absorpcji zachodzi rezonansowo i jest to absorpcja ze wzbudzonego poziomu 1G_4 do grupy poziomów $^3P_1 + ^1I_6$ umożliwiającą wzbudzenie poziomu 3P_0 . Uproszczony schemat procesu wzbudzenia poziomu 3P_0 wyjaśniający proces konwersji wzbudzenia przedstawiono na rys. 7.20.

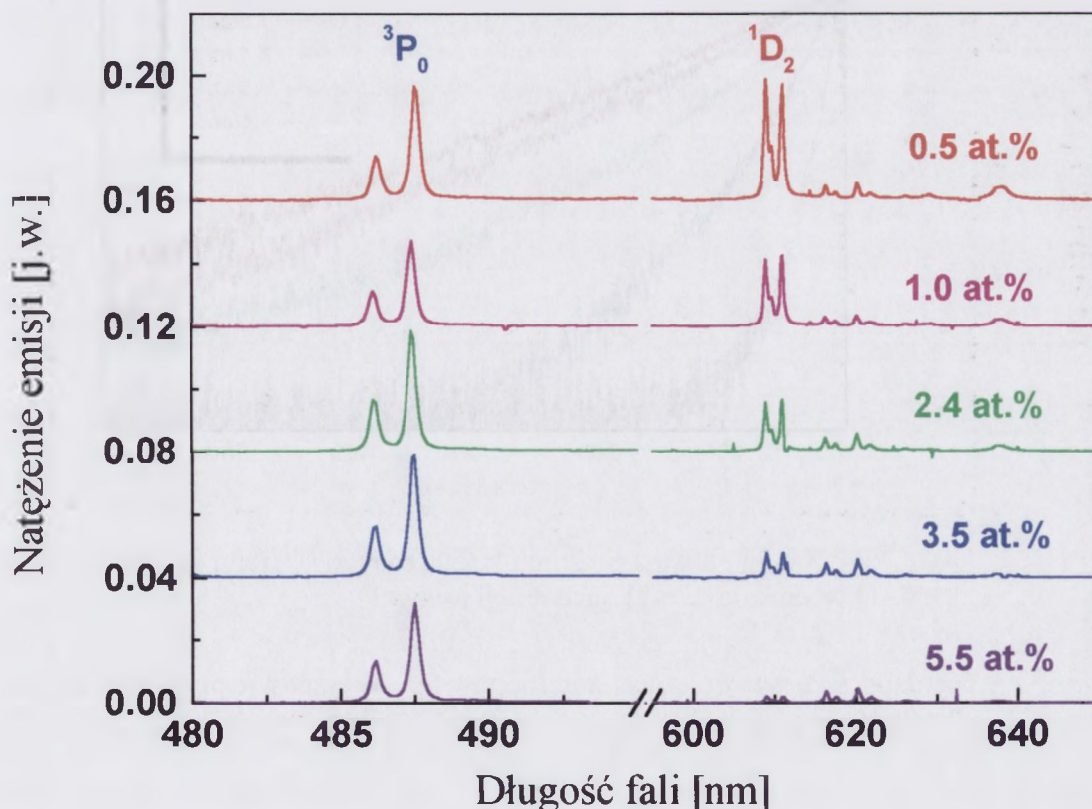
Niskotemperaturowe widma emisji promieniowania niebieskiego, widma wzbudzeniowe jedno- i dwu-fotonowe warstw Pr:GGG umożliwiły określenie położenia poszczególnych poziomów starkowskich w multiplemie 1I_6 i 3P_0 . Analizę otrzymanych widm wzbudzeniowych dla procesów GSA i ESA i jej dokładne omówienie przedstawiono w pracy [208]. Należy jednak wspomnieć, że wyznaczone położenia poziomów 1G_4 są zgodne z obliczeniami Raspa przedstawionymi w jego dysertacji [209]. Natomiast pomiary widm ESA pozwoliły zidentyfikować poziomy starkowskie multipletu 1I_6 i określić ich położenie, ponieważ spinowo dozwolone przejścia $^1G_4 \rightarrow ^1I_6$ okazały się w przypadku warstw Pr:GGG stosunkowo intensywne. W warstwie Pr:GGG zaobserwowano po raz pierwszy, dotychczas nie obserwowaną w kryształach Pr:GGG, emisję z poziomu 1G_4 zachodzącą w paśmie 1,35 μm . W widmach wzbudzenia luminescencji o długości fali $\lambda = 1,35 \mu\text{m}$ stwierdzono dodatkowe linie powstające w wyniku zaburzenia sieci krystalicznej w otoczeniu pozycji zajmowanych przez jony Pr^{3+} . Podobny charakter widm cechuje inne kryształy tlenkowe takie jak: Pr^{3+} :GGG i YAG domieszkowany jonami Pr^{3+} [210] lub Tm^{3+} [211]. Zmierzony czas życia w temperaturze pokojowej poziomu 1G_4 jonu Pr^{3+} w warstwach wynosi ok. 0,5 μs i jest zbliżony do wartości wyznaczonej dla kryształów Pr:YAG i Pr:YAP z koncentracją jonów Pr^{3+} ok. 1 at.%.

W pracy [208] zawarto szczegółowe wyniki badań spektralnych warstw epitaksjalnych Pr:GGG otrzymanych przez autora niniejszej rozprawy.

W przypadku silnie domieszkowanych warstw $\text{Pr}^{3+}:\text{YAG}$ obserwuje się absorpcję ze stanu podstawowego do stanu $^1\text{G}_4$, praktycznie nie mierzalną w próbkach o zawartości jonów prazeodymu poniżej 1 at.% [29].

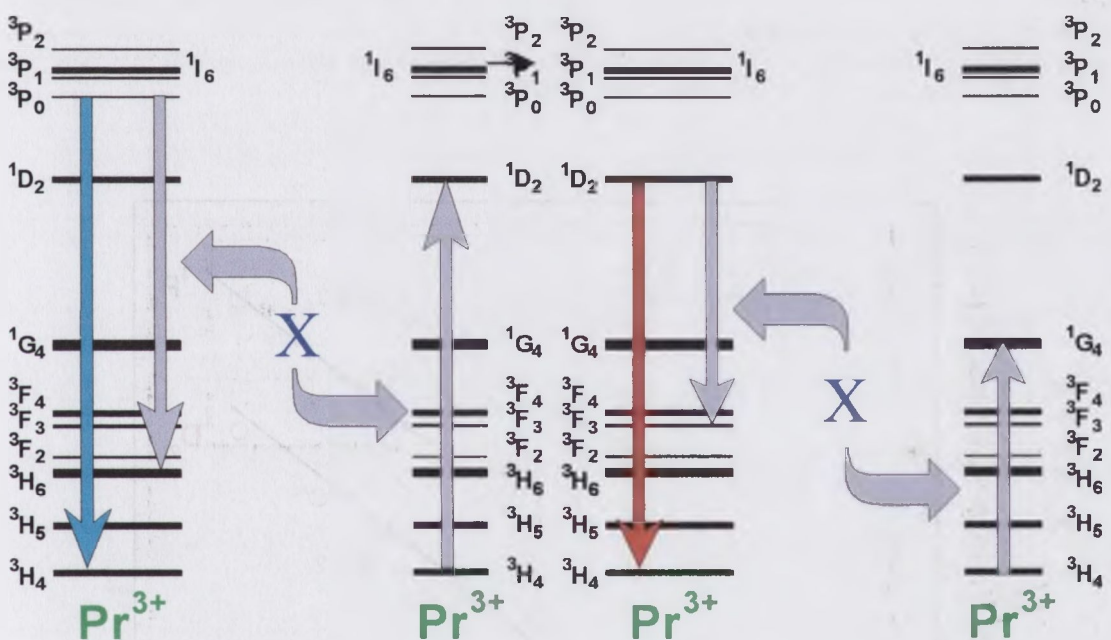
Wysoki poziom domieszkowania warstw YAG jonami prazeodymu rozszerzył możliwość określenia wpływu koncentracji tych jonów przekraczającej 1 at.% na charakterystyki emisyjne warstw w obszarze widzialnym widma. Pomiar te umożliwiają analizę ważnego procesu zależnego od koncentracji jonów Pr^{3+} , jakim jest relaksacja skrośna.

Zaobserwowano zmniejszenie natężenia emisji „czerwonej” z poziomu $^1\text{D}_2$, w miarę wzrostu koncentracji aktywatora w warstwie, w stosunku do natężenia emisji „niebieskiej” z poziomu $^3\text{P}_0$, co wskazuje na różną dla obu poziomów wielkość wygaszania koncentracyjnego oraz różny udział w procesie zaniku reabsorpcji promieniowania. Widma emisji z poziomu $^3\text{P}_0$ i $^1\text{D}_2$ jonu Pr^{3+} w warstwach pokazano na rysunku 7.22.



Rys. 7.22. Widma emisji z poziomu $^3\text{P}_0$ i $^1\text{D}_2$ jonu prazeodymu w warstwach $\text{Pr}:\text{YAG}$ z rosnącą koncentracją jonów Pr^{3+} .

Rysunek 7.23. przedstawia krzywe zaniku fluorescencji z poziomu 3P_0 ($\lambda = 487$ nm) warstw o różnej koncentracji jonów aktywatora. Krzywe zaniku fluorescencji z poziomu 1D_2 ($\lambda = 610$ nm) przedstawiono na rysunku 7.24. Pomiary krzywych zaniku fluorescencji przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Nieeksponecjalny charakter zaniku wskazuje na istnienie mechanizmu przekazywania energii w układzie jonów Pr^{3+} . Procesem odpowiedzialnym za wygaszanie fluorescencji z obu poziomów jest bezpromienisty transfer energii między sąsiednimi jonami prazeodymu. Schematy najbardziej prawdopodobnych, rezonansowych przejść par jonów Pr^{3+} odpowiadających za koncentracyjne wygaszanie fluorescencji poziomów 3P_0 i 1D_2 w wyniku relaksacji skrośnej ilustruje rysunek 7.25.



Rys. 7.25. Schemat energetyczny procesu relaksacji skrośnej w kryształ YAG domieszkowanym jonami prazeodymu.

Po wzbudzeniu poziomu 3P_0 , poziom 1D_2 jest obsadzany w wyniku bezpromienistego zaniku energii bądź jak to ilustruje rysunek 7.25. relaksacji skrośnej. O tym, że ten drugi proces odgrywa znaczną rolę w kreowaniu populacji jonów na poziomie 1D_2 świadczy zależność czasu narastania emisji 1D_2 od koncentracji. Skrócenie czasu narastania wraz ze wzrostem koncentracji jonów Pr^{3+} wynika ze zwiększonego oddziaływania $Pr^{3+} - Pr^{3+}$.

Pomiar zaniku luminescencji dla warstw o różnych koncentracjach jonów aktywatora umożliwia wyznaczenie współczynnika relaksacji skrośnej X_{tr} . W

koncentracji domieszki w warstwie i że mamy do czynienia z procesem z udziałem dwóch jonów. Podobnie z kwadratem koncentracji rośnie wartość współczynnika relaksacji skrośnej poziomu 1D_2 , z tym, że dotyczy to całego zakresu koncentracji jonów Pr^{3+} w badanych warstwach. Wyznaczone dla niskich koncentracji wartości X_{tr} poziomu 3P_0 pozostają w dobrej zgodności z danymi przedstawionymi przez Wu i innych [212].

Zaobserwowaną zależność między szybkością transferu energii X_{tr} , a koncentracją domieszki można opisać korzystając z zaproponowanego przez Hubera modelu [213] opisującego kinetykę fluorescencji jonów wzbudzonych przy jednoczesnej obecności jonów w stanie podstawowym. Huber przedstawił funkcję opisującą zanik emisji wzbudzonego donora w obecności tylko jednego typu akceptora, W przypadku braku oddziaływania donor-donor i nie występowania transferu zwrotnego funkcja ta ma postać:

$$f(t) = \exp(t/\tau_0) \times \prod (1 - x + x(\exp(-X_{0i}t))) \quad (7.7)$$

gdzie x jest koncentracją akceptorów, X_{0i} jest szybkością transferu energii donora w położeniu 0 do akceptora w położeniu i .

Stałe transferu X_{0i} można w przypadku oddziaływania typu dipol – dipol elektryczny przedstawić jako:

$$X_{0i} = \left(\frac{R_{01}}{R_{0i}} \right)^6 \quad (7.8)$$

gdzie: R_{0i} jest odległością między jonami, a R_{01} odległością najbliższej sąsiadujących jonów.

Ze względu na bliski zasięg oddziaływania elektrycznego dipolowego o prawdopodobieństwie transferu energii decyduje odległość między najbliższymi sąsiadami w sieci zależna od koncentracji jonów domieszkowych.

Dla małych wartości X_{0i} , czyli w sytuacji gdy $1/\tau_0 \geq (X_{01})^{-1}$ funkcja (7.7) przybiera postać:

$$f(t) = \exp(t/\tau_0) \exp\left(-tx \sum_i X_{0i}\right) \quad (7.9)$$

7.6. Warstwy falowodowe aktywowane jonami Yb^{3+}

W ostatnich latach obserwuje się rosnące zainteresowanie laserami Yb:YAG generującymi promieniowanie o długości fali około 1030 nm. Doniesienia literaturowe mówią o potencjalnej możliwości wykorzystania warstw YAG aktywowanych jonami Yb^{3+} do wytworzenia pompowanych diodowo planarnych laserów falowodowych [9,86-87]. Lasery planarne Yb:YAG pobudzone diodami półprzewodnikowymi emitującymi promieniowanie o długości fali $\lambda = 970$ nm mogą stać się wydajnym źródłem pompowania dla wzmacniaczy włóknowych domieszkowanych jonami Pr^{3+} (PDFA) pracujących w paśmie 1,3 μm .

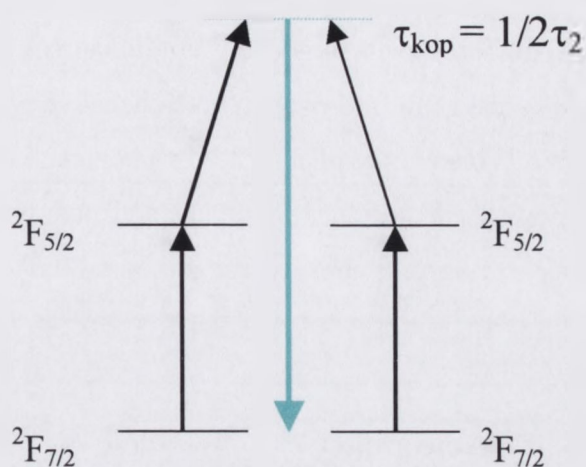
7.6.1. Emisja kooperatywna w falowodzie epitaksjalnym Yb^{3+} :YAG

Geometria falowodu planarnego pozwala na otrzymanie bardzo wysokich gęstości energii promieniowania umożliwiającą obserwowanie szeregu procesów nieliniowych, wśród nich procesu konwersji wzbudzenia. W materiałach aktywowanych jonami iterbu specyficznym rodzajem konwersji jest emisja kooperatywna.

Omówione w tym punkcie pomiary luminescencji w zakresie widzialnym falowodowych warstw Yb^{3+} :YAG stanowią dopełnienie badań Pelenc i innych [9]. Autorzy tej pracy [9], jedynej do chwili obecnej pracy poświęconej falowodowym laserom epitaksjalnym Yb:YAG, skupili się na badaniach spektroskopowych i generacyjnych w zakresie bliskiej podczerwieni struktur falowodowych Yb:YAG/YAG pompowanych diodami laserowymi z InGaAs ($\lambda_p = 970$ nm). Parametry planarnego lasera falowodowego skonstruowanego z wykorzystaniem struktury epitaksjalnej YAG/Yb:YAG/YAG [9] zamieszczono w tabeli 2.2. Shimoda i inni zaprezentowali w pracy [112] rezultaty badań właściwości optycznych w bliskiej podczerwieni warstw Yb:YAG osadzonych w procesie impulsowego osadzania laserowego. Koncentracja jonów iterbu w tych warstwach dochodziła do 50 at. %.

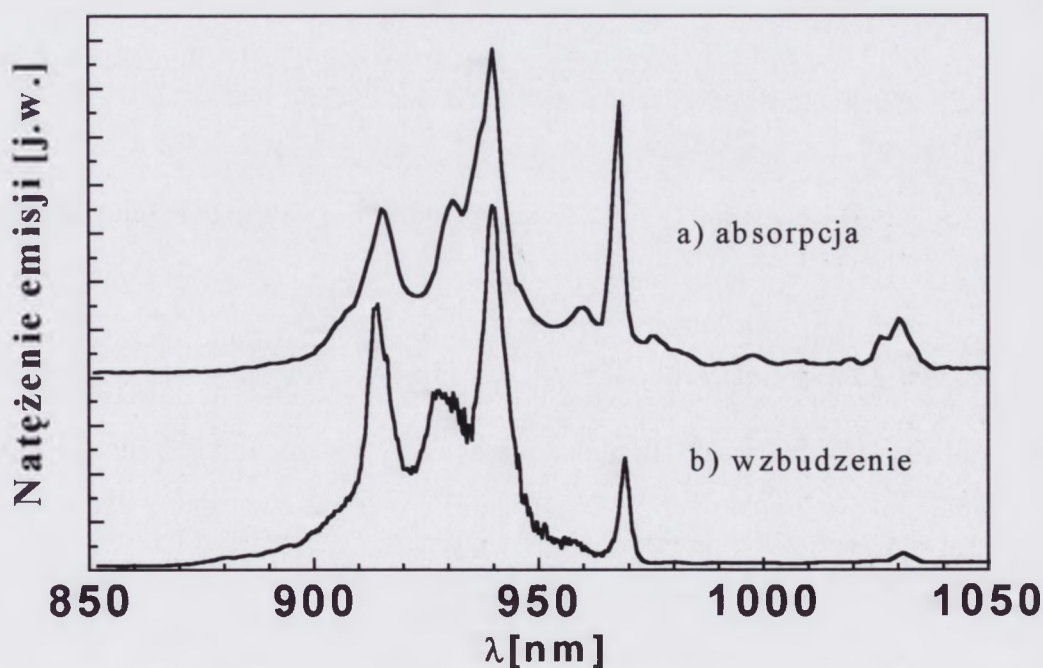
Przedstawione w punkcie 7.6. wyniki badań spektroskopowych dotyczą warstw falowodowych o składzie $\text{Y}_{2,55}\text{Yb}_{0,45}\text{Al}_{4,5}\text{Ga}_{0,5}\text{O}_{12}$ i grubości około 25 μm . Koncentrację jonów iterbu w warstwach wynoszącą ok. 15 at. % oszacowano z, wyznaczonego w pomiarach dyfraktometrycznych, niedopasowania stałych sieci warstw i podłoża (punkt 6.1.). Pomiary przeprowadzono w temperaturze pokojowej stosując jako źródło pompowania przestrajalny laser Ti:szafir. Widmo emisji w podczerwieni falowodu

o energii będącej sumą energii odpowiadającej energii emisji każdego z jonów oddzielnie [215-216]. Schematycznie proces emisji kooperatywnej ilustruje rys. 7.28



Rys.7.28. Schemat procesu luminescencji kooperatywnej pary jonów Yb^{3+} .

Charakterystyka wzbudzeniowa emisji niebieskiej ($\lambda = 484 \text{ nm}$) warstwy falowodowej Yb,Ga:YAG , zarejestrowana przy pobudzeniu promieniowaniem o przestrajanej w zakresie bliskiej podczerwieni długości fali, przedstawiona na rys. 7.29., ma prawie taki sam przebieg jak widmo absorpcji. Nieznaczne różnice w natężeniu poszczególnych linii spowodowane są reabsorpcją promieniowania.



Rys. 7.29. Porównanie widma absorpcji a) i charakterystyki wzbudzeniowej emisji antystokesowskiej dla długości fali 484 nm b).

jonami iterbu. Obecność grup OH⁻ może również powodować redukcję czasu życia [219]. W materiałach silnie domieszkowanych jonami Yb³⁺ zwiększa się prawdopodobieństwo transferu energii między wzbudzonym jonem Yb³⁺ a niepożądanymi zanieczyszczeniami. W kryształach Yb:YAG zaobserwowano różne zanieczyszczenia, głównie są to inne jony ziem rzadkich. Wysoka (≤ 5N), lecz jednak ograniczona, czystość tlenków stosowanym w procesach krystalizacji nie zapobiega niekontrolowanym, śladowym zanieczyszczeniom [218,220].

Za dynamikę luminescencji kooperatywnej odpowiada para wzbudzonych, sprzężonych wzajemnie, sąsiednich jonów Yb³⁺. Ilość par jest proporcjonalna do kwadratu koncentracji jonów iterbu. Dla wystarczająco wysokiego poziomu wzbudzenia proces emisji związany z parami jonów Yb³⁺ będzie dominował w początkowym stadium zaniku. Zanik emisji kooperatywnej jest eksponencjalny i zachodzi ze stałą zbliżoną do połowy czasu życia poziomu ²F_{5/2}. Pomiar zaniku luminescencji kooperatywnej w kryształach YbPO₄ [215], Yb:LiNbO₃ [221], Yb:Y₂O₃ i Yb:Sc₂O₃ [220] oraz szklach glinokrzemianowych, borowokrzemianowych i fosforokrzemianowych domieszkowanych jonami Yb³⁺ [222] pokazały, że czas życia emisji kooperatywnej jest prawie dwukrotnie krótszy niż luminescencji w podczerwieni.

Relację między czasem τ₂ i τ_{kop} można obliczyć zgodnie z przyjętym, dla procesu kooperatywnego w układzie jonów Yb³⁺, modelem obsadzeń poziomów opisanym równaniem [222]:

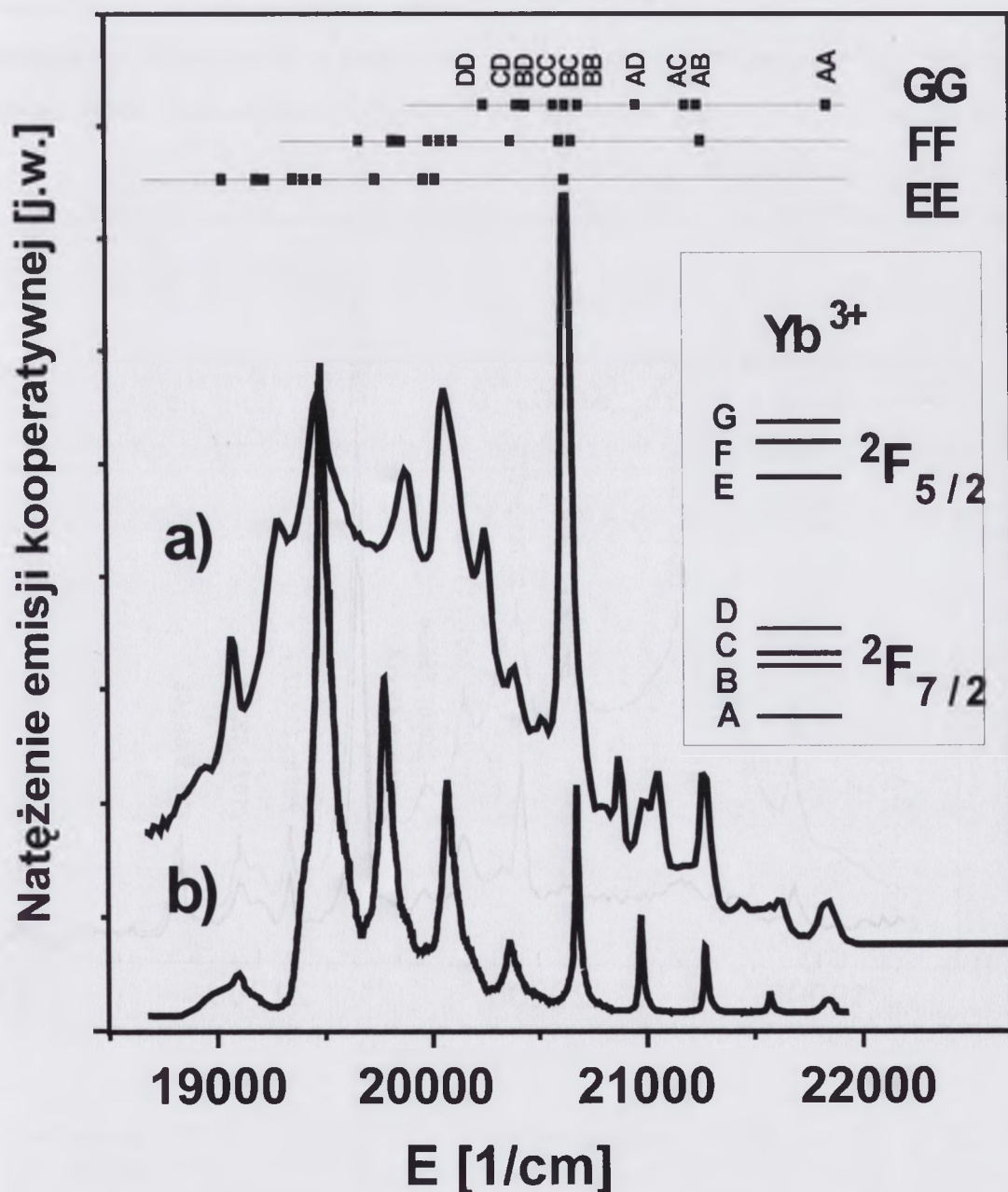
$$\frac{dN(t)_2}{dt} = WN_1(t) - \frac{2N_2(t)}{\tau_2} - XN_2(t)^2 \quad (7.10)$$

gdzie: N₁ i N₂ oznacza ilość jonów iterbu w stanach podstawowym ²F_{7/2} i wzbudzonym ²F_{5/2}, W jest stałą pompowania, τ₂ jest czasem życia poziomu ²F_{5/2} oraz X prawdopodobieństwem transferu (oddziaływania) kooperatywnego.

Wyniki obliczeń potwierdzają wyznaczone doświadczalnie wartości czasów życia τ₂ i τ_{kop}.

W kryształach Yb:YAG wydajność procesu emisji kooperatywnej jest relatywnie niska [220], czyli X ≪ W. Natężenie emisji w podczerwieni jest proporcjonalne do ilości jonów w stanie wzbudzonym N₂. Zanik natężenia emisji w podczerwieni I_{IR}(t) oraz natężenia emisji antystokesowskiej I_{kop}(t) jest zależny od:

W warstwie falowodowej zaobserwowano nasycenie natężenia luminescencji dla mocy powyżej ok. 500 mW. Podobny efekt obserwowano w światłowodowych włóknach krzemianowych domieszkowanych jonami Yb^{3+} . Efekt nasycenia emisji wyjaśnia model, w którym założono, że dla wysokich gęstości energii promieniowania pompującego następuje wzrost emisji spontanicznej (ang. amplified spontaneous emission) prowadzący do utworzenia dodatkowego kanału zaniku wzbudzenia, który ogranicza wydajność pobudzania jonów Yb^{3+} .



Rys. 7.32. Porównanie doświadczalnego a) i teoretycznego b) widma emisji kooperatywnej warstwy falowodowej $\text{Yb}^{3+}:\text{YAG}$.

Podobieństwo widm emisji kooperatywnej kryształu Yb:YAG i warstwy falowodowej ilustruje rys. 7.33. Kolejnym liniom widma przyporządkowano obliczone energie E_{ij-kl} .

W kryształach granatu itrowo-glinowego najmniejsza odległość między jonami iterbu, podstawiającymi jony itru w pozycjach dodekaedrycznych, jest równa ok. 3,67 Å [220]. Zakładając, że rozłożenie jonów iterbu w sieci kryształu Yb:YAG (15 at.%) jest równomierne, to średnia odległość między nimi wynosi ok. 7,8 Å, czyli jest większa niż odległość ok. 4,5 Å przyjmowana w szklach za minimalną wartość graniczną dla oddziaływania elektrostatycznego dipol – dipol [226]. Obserwowana w warstwach falowodowych silna emisja promieniowania niebieskiego jest wobec powyższego procesem o charakterze kooperatywnym, pochodzącym od sprzężonych par sąsiednich jonów Yb^{3+} . Emisja kooperatywna w warstwach może również świadczyć o możliwości powstawania w sieci skupisk jonów iterbu (ang. cluster) [222].

W wielu materiałach tlenkowych, w których zachodzi proces luminescencji kooperatywnej, tj. kryształach YAG, Y_2O_3 , La_2O_3 , Yb_2O_3 jak również szklach domieszkowanych jonami Yb^{3+} , stwierdzano zanieczyszczenia głównie w postaci jonów Tm^{3+} i Er^{3+} [220,222]. Długość fali najintensywniejszej linii luminescencji w zakresie niebieskim widma pochodzącej od jonów Tm^{3+} w kryształach Tm:YAG wynosi 486 nm ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$), a dla jonów Pr^{3+} domieszkujących YAG wynosi 488 nm ($^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$). Zbliżone długości fal mogą stanowić utrudnienie przy identyfikacji jonów odpowiedzialnych za fluorescencję w zakresie niebieskim. Analiza zaniku luminescencji dla długości fali 484 nm obserwowanej w epitaksjalnych warstwach falowodowych Yb,Ga:YAG wykazała, że $\tau_{(\lambda=484 \text{ nm})} \approx \frac{1}{2}$ czasu życia τ_2 poziomu $^2\text{F}_{5/2}$ jonu Yb^{3+} , co wskazuje na kooperatywny charakter emisji. Czas życia wzbudzonego poziomu $^1\text{G}_4$ jonu Tm^{3+} w kryształach Tm:YAG (0,1 at.%) oraz poziomu $^3\text{P}_0$ jonu Pr^{3+} w kryształach Pr:YAG (0,08 at. %) wyznaczony w temperaturze pokojowej wynosi odpowiednio $0,570 \pm 0,010$ ms [227] i 0,012 ms [29]. Wobec tak znacznej różnicy wartości czasów życia τ_{kop} , τ_{Tm} i τ_{Pr} można wykluczyć obecność jonów tulu i praeodymu w badanych w niniejszej pracy warstwach falowodowych.

Pobudzenie promieniowaniem podczerwonym ($\lambda \approx 940$ nm) kryształu YAG domieszkowanego jonami erbu i holmu powinno powodować w wyniku procesu konwersji promieniowania, emisję w obszarze zielonym widma w postaci dwóch grup linii. Dla jonów Er^{3+} energie emitowanych linii zawarte są w przedziale 17500 – 18300

7.6.2. Warstwy falowodowe YAG podwójnie domieszkowane jonami iterbu i neodymu

Prowadzone są prace związane z zastosowaniem laserów ciała stałego, a w szczególności laserów Yb:YAG, do pompowania wzmacniaczy włóknowych domieszkowanych jonami Pr^{3+} (PDFA – włókno ZBLAN). Lasery Yb:YAG cechuje wyższa stabilność pracy i możliwość uzyskiwania wyższych mocy generowanego promieniowania, w porównaniu do diod półprzewodnikowych. Zastosowanie laserów Yb:YAG może przyczynić się do poprawienia charakterystyk pracy włóknowych wzmacniaczy prazeodymowych.

Jony Yb^{3+} mogą być wzbudzone bezpośrednio promieniowaniem podczerwonym w zakresie długości fali 900 – 1000 nm. Selektywne pompowanie diodowe lasera Yb:YAG wymaga jednak stosowania stosunkowo drogich diod laserowych z InGaAs. Rozwiązaniem alternatywnym może okazać się dodatkowe domieszkowanie kryształu Yb:YAG jonami neodymu [86].

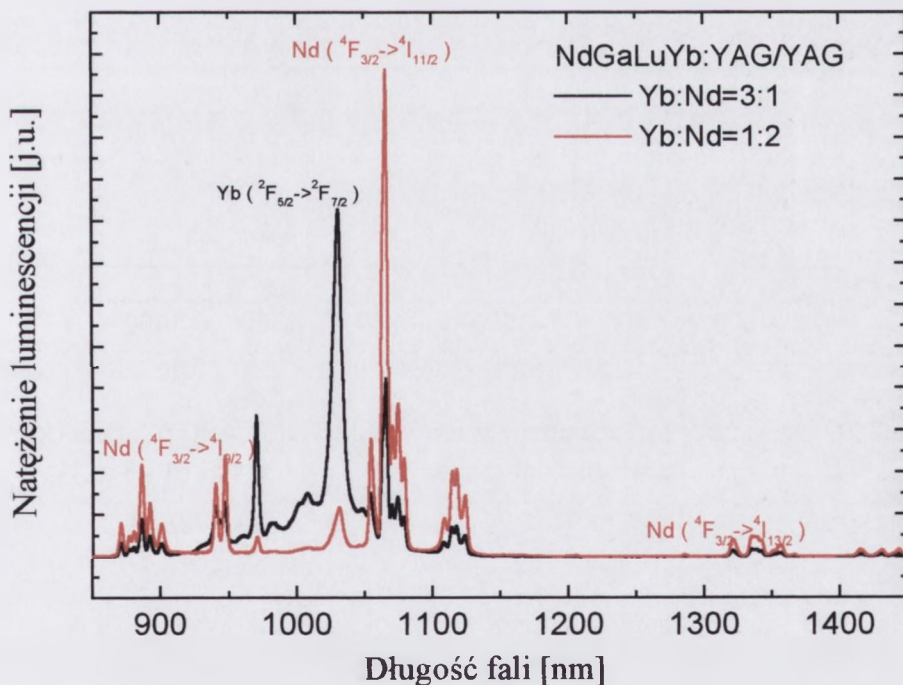
W laserach paskowych, wykonanych z osadzonych w procesie LPE symetrycznych struktur falowodowych YAG/Yb,Nd:YAG/YAG [86] i GYGG/Yb,Nd:GGG/GYGG [87], uzyskano akcję laserową na długości fali 1030 nm w wyniku przejścia ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ jonu iterbu przy pobudzeniu diodą AlGaAs pracującą na długości fali 808 nm.

W dielektrycznych ośrodkach laserowych takich jak: kryształy Nd,Yb:LiNbO₃ [230], Nd,Yb:LiTaO₃ [231], Nd,Gd:GdVO₄ [232], Nd,Yb:YAlO₃ [233], Nd,Yb:Ca₄GdO(BO₃)₃ [234], w ceramice nanokrystalicznej Nd,Yb:YAG [235] oraz domieszkowanych neodymem i iterbem szklach fluorkowo-galowych, tellurkowych, czy boranowych [236], obserwowano emisję z poziomu ${}^2F_{5/2}$ jonu Yb^{3+} powstającą w wyniku transferu energii w układzie neodym – iterb. Badania te służyły określeniu potencjalnych zastosowań tych materiałów w laserach przestrajalnych i w bateriach słonecznych jako koncentratorów promieniowania.

Możliwości, jakie stwarza dodatkowe wprowadzenie jonów Nd^{3+} do układu jonów iterbu w matrycy YAG oraz cechy planarnego lasera falowodowego, tłumaczą zainteresowanie autora rozprawą epitaxją warstw falowodowych o składzie (YNdYbLu)₃(AlGa)₅O₁₂. Otrzymano warstwy falowodowe z różnymi koncentracjami odpowiednio jonów Yb^{3+} (do 15 at %) i Nd^{3+} (do 3 at. %) i wynikającymi z nich stosunkami koncentracji jonów Yb/Nd w zakresie od 0,5 do 5. W tabeli 6.10.

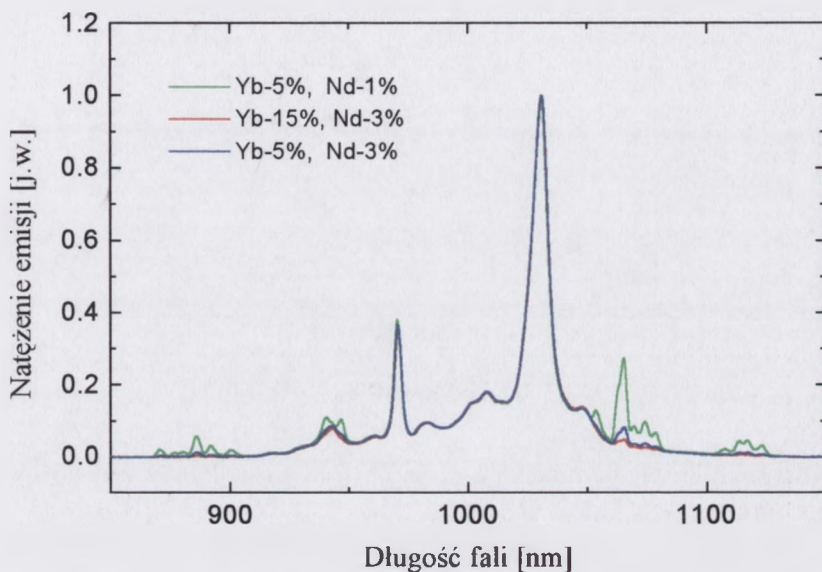
Zarejestrowane w temperaturze pokojowej widma luminescencji struktur Nd,Yb:YAGYAG przy pobudzeniu diodą laserową na długości fali 808 nm przedstawiono na rys. 7.35 – 7.36. W widmach tych można dostrzec linie emisji związane z charakterystycznymi dla jonów neodymu przejściami w zakresie: 868 nm - 946 nm (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$), 1051 nm - 1122 nm (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$) i 1317 nm - 1443 nm (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$) oraz emisję w zakresie 917 nm - 1047 nm spowodowaną przejściem (${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$) jonów iterbu.

Grubości warstw epitaksjalnych w badanych strukturach falowodowych są zbliżone i mieszają się w przedziale 20 - 25 μm . Struktury wykorzystywane do pomiarów były przygotowane w postaci prostokątów o wymiarach 10x5 mm z wypolerowanymi do jakości laserowej krawędziami. Pomiar widm fotoluminescencji i pomiar jej zaniku przeprowadzono w geometrii pompowania podłużnego (patrz rys. 2.7.).



Rys. 7.35. Porównanie widm luminescencji warstw falowodowych, w których koncentracja jonów Yb^{3+} i Nd^{3+} wynosi odpowiednio: — 3 at.% i 1 at% oraz — 0,5 at.% i 1 at.%.

Znormalizowane widma luminescencji warstw falowodowych o wyższych koncentracjach jonów neodymu i iterbu zestawiono na rys. 7.37. Natężenie najsilniejszej linii emisji na ok. 1030 nm, pochodzącej od jonów iterbu w każdej z mierzonych struktur sprowadzono do tej samej wartości.



Rys. 7.37. Porównanie znormalizowanych widm luminescencji warstw falowodowych NdYbLuGa:YAG.

Z porównania widm na rys. 7.37. wynika, że wzrost koncentracji jonów neodymu do 3 at.%, przy zachowaniu stałej koncentracji jonów iterbu wynoszącej 5 at.%, powoduje spadek intensywności przejść związanych z jonami neodymu. Zwiększenie koncentracji jonów iterbu do 15 at.% praktycznie eliminuje w zarejestrowanym widmie linie pochodzące od jonów neodymu.

Jednym z czynników świadczących o jakości materiału jest szerokość linii emisji. W zakresie koncentracji jonów neodymu i iterbu uzyskanych w warstwach wzrost koncentracji tych jonów nie powoduje poszerzenia linii emisji iterbu (patrz rys. 7.37.).

Pomiary widm fotoluminescencji dla struktur o koncentracji jonów neodymu wynoszącej 1 at.% pozwoliły na określenie zależności stosunku natężeń linii emisji przejść ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ i ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ w funkcji koncentracji jonów iterbu - rys. 7.38. Wzrost koncentracji jonów iterbu prowadził do liniowego wzrostu stosunku natężenia obu linii. W tym zakresie koncentracji jonów iterbu nie stwierdzono spadku intensywności luminescencji iterbu ze wzrostem koncentracji. Zjawisko to

prawdopodobieństwa transferu energii z poziomu $^4F_{3/2}$ neodymu do poziomu $^2F_{5/2}$ iterbu dla pary donor (Nd^{3+}) – akceptor (Yb^{3+}).

W istocie na profil zaniku luminescencji wpływają dwa konkurencyjne procesy, a mianowicie przekaz energii od donora do akceptora i migracja energii między donorami zakończona transferem energii do centrum pułpkowego [236]. W pracy [238] przedstawiono metodę umożliwiającą wyznaczenie, na podstawie danych spektroskopowych, prawdopodobieństwa i efektywności transferu energii między jonami. W naszych rozważaniach skorzystamy z prostej zależności wiążącej sprawność transferu energii η ($Nd \rightarrow Yb$) z czasami życia poziomu $^4F_{3/2}$ jonów neodymu [233]:

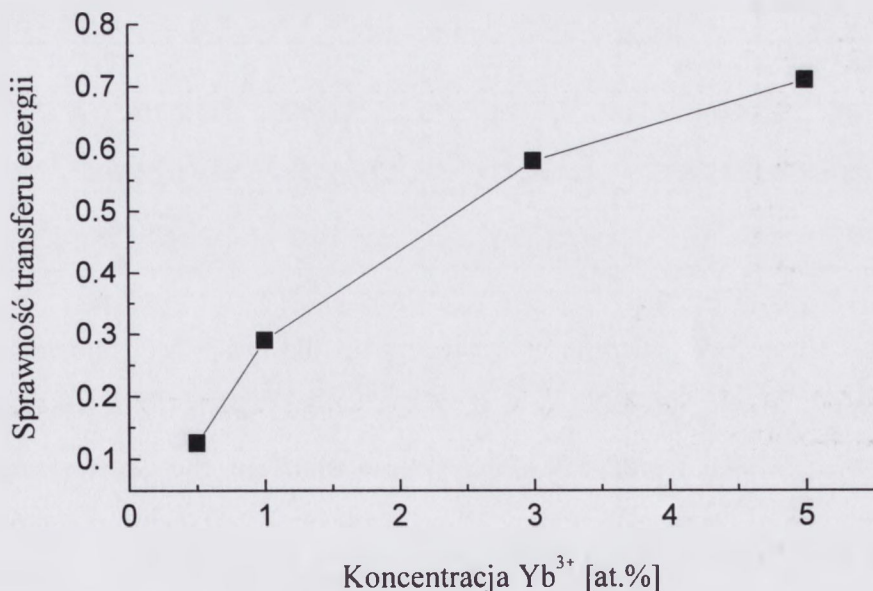
$$\eta = 1 - \frac{\tau}{\tau_0} \quad (7.13)$$

gdzie:

τ - jest czasem życia poziomu $^4F_{3/2}$ neodymu w warstwie falowodowej (1%Nd³⁺) podwójnie domieszkowanej,

τ_0 - jest czasem życia poziomu $^4F_{3/2}$ neodymu w warstwie falowodowej domieszkowanej tylko neodymem (1%Nd³⁺).

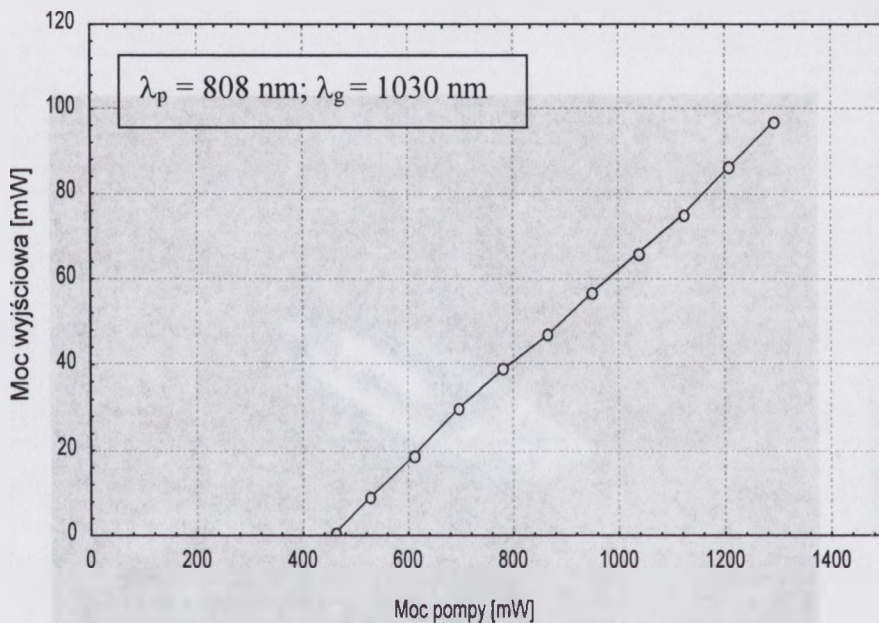
Wyznaczona sprawność transferu energii w funkcji koncentracji iterbu została przedstawiona na rysunku 7.40.



Rys. 7.40. Sprawność transferu energii $Nd^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ w funkcji koncentracji iterbu.

Jak wynika z rys. 7.37. w warstwach o wyższych koncentracjach neodymu i iterbu efektywność przekazu energii jest większa w porównaniu z warstwą Nd,Yb:YAG (Yb -5 at.%), z tego też względu pomiary generacyjne wykonano dla tych warstw.

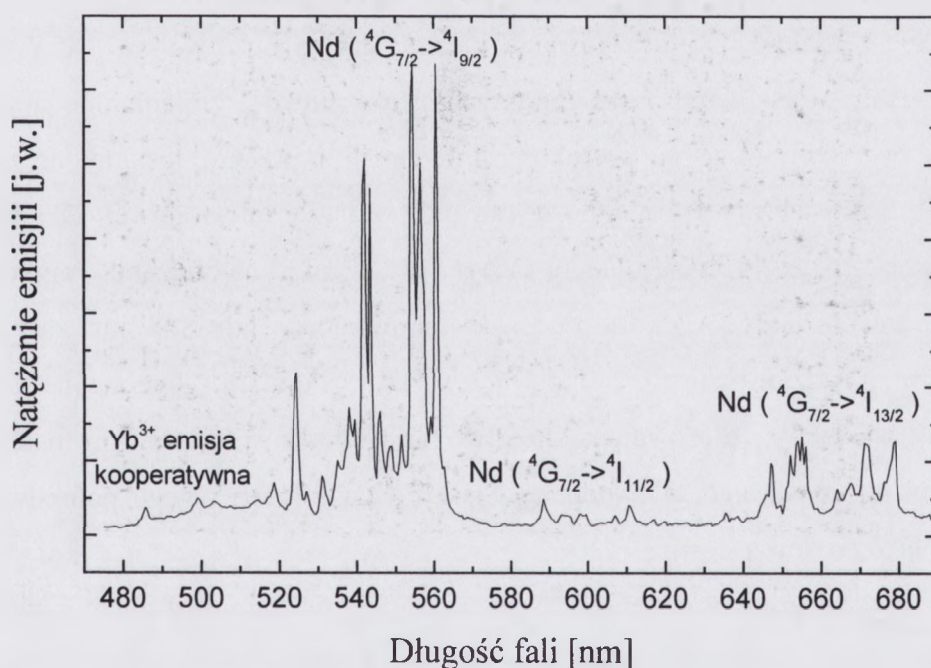
Badania generacyjne prowadzono w układzie rezonatora Fabry-Perota z płasko-równoległym, dichroicznym zwierciadłem wejściowym o wysokiej transmisji, $T = 100\%$ dla promieniowania pompującego i całkowicie odbijającym promieniowanie o długość fali ok. $1 \mu\text{m}$ oraz sferycznym zwierciadłem wyjściowym o transmisji $T = 5,8\%$ promieniowania generowanego o długości fali 1030 nm .



Rys. 7.41 Moc wyjściowa lasera falowodowego Yb,Nd:YAG pompowanego diodą laserową 808 nm w funkcji mocy promieniowania pompującego padającego na strukturę.

Strukturę falowodową w kształcie prostokąta z wypolerowanymi, płasko-równoległymi powierzchniami czołowymi pompowano podłużnie diodą laserową z AlGaAs na długości fali 808 nm . Zależność mocy wyjściowej lasera falowodowego w funkcji mocy promieniowania pompującego padającego na strukturę ilustruje rys. 7.41. Ze względu na brak pokryć antyrefleksyjnych na powierzchniach czołowych struktur falowodowych oraz braku możliwości optymalizacji układu formowania wiązki pompującej uzyskano niskie sprawności różniczkowe ($\sim 5\%$) i wysokie progi generacji ($\sim 450 \text{ mW}$). Wyniki pomiarów przedstawionych na rys. 7.41. dotyczą warstwy o koncentracji $15 \text{ at.}\%$ i $3 \text{ at.}\%$ jonów iterbu i neodymu. W strukturze falowodowej

stanu wzbudzonego (ESA) dla jonów Nd dochodził proces bezpromienistego transferu energii między wzbudzonymi jonami iterbu i neodymu prowadzący do antystokesowskiej emisji jonu neodymu. Proces ten określany jest terminem ETU (ang. Energy Transfer Up-conversion) i w istocie jest szczególnym przypadkiem relaksacji skrośnej. Wkład w część niebieską widma ma również luminescencja kooperatywna związana z jonami iterbu. Skomplikowany obraz powiązań energetycznych między jonami iterbu i neodymu, rysujący się z powyższej, uproszczonej analizy procesów zachodzących w warunkach ciągłego pompowania, wymaga oddzielnych badań.



Rys. 7.43. Charakterystyka emisji falowodu Nd,Yb:YAG w zakresie widzialnym otrzymana w wyniku pobudzania promieniowaniem diody AlGaAs o $\lambda = 808$ nm.

W znanych autorowi rozprawy pracach, dotyczących ośrodków laserowych domieszkowanych jednocześnie jonami neodymu i iterbu, nie znaleziono informacji o emisji w zakresie widzialnym. W pracy o luminescencji nanokryształów Nd,Yb:YAG autorzy stwierdzili jednoznacznie, że nie zaobserwowali transferu energii $\text{Yb} \rightarrow \text{Nd}$ [235]. Można założyć, że falowodowy charakter warstw sprzyjał intensyfikacji procesów prowadzących do wydajnej konwersji promieniowania podczerwonego na

Dzięki procesowi epitaksji z fazy ciekłej otrzymano w warstwach YAG bardzo wysoką koncentrację jonów prazeodymu, uzyskując nowy jakościowo materiał monokrystaliczny.¹

W epitaksjalnych warstwach z Pr:GGG zaobserwowano i przeanalizowano proces konwersji wzbudzenia promieniowania. Po raz pierwszy w warstwach Pr:GGG stwierdzono, nie zaobserwowaną dotąd w monokryształach Pr:GGG, emisję w paśmie 1,35 μm z poziomu $^1\text{G}_4$ jonu Pr^{3+} .

W falowodowych strukturach Yb:YAG/YAG zaobserwowano i zbadano intensywną emisję kooperatywną, której natężenie znacznie przekracza typowy dla monokryształów poziom. W tym przypadku, podobnie jak w strukturach Yb,Nd:YAG/YAG, falowodowe cechy warstwy epitaksjalnej intensyfikowały procesy konwersji wzbudzenia prowadzące do emisji w widzialnej części widma.

W strukturze falowodowej Yb,Nd:YAG/YAG, w układzie rezonatora typu Fabry-Perot, uzyskano generację dla długości fali 1030 nm przy pompowaniu diodą AlGaAs pracującą na długości fali 808 nm. Również i w tych pomiarach poprawienie geometrii pompowania i sprawności sprzężenia pomiędzy pompującą diodą laserową a planarną strukturą laserową jest niezbędne do osiągnięcia poprawy parametrów laserowych odpowiednio do jakości epitaksjalnych struktur falowodowych.

¹ Otrzymane warstwy stanowiąc będą podstawowy materiał badawczy rozprawy doktorskiej Pani M. Nakielskiej: *Właściwości luminescencyjne cienkich, monokrystalicznych warstw epitaksjalnych z YAG:Pr³⁺*

8. Właściwości spektroskopowe i badanie generacji impulsowej struktur z epitaksjalnym modulatorem pasywnym

Rozdział, podobnie jak poprzedni, składa się na zasadniczą część pracy, która potwierdza, że proces epitaksji z fazy ciekłej umożliwił wzrost warstw granatów o założonych właściwościach, w tym przypadku, warstw charakteryzujących się absorpcją nieliniową. Wyznaczono widma absorpcji warstw Cr,Mg:YAG, Cr,Mg:GGG i Co,Si:YAG. Ze zmian wartości transmisji warstw Cr,Mg:YAG, Cr,Mg:GGG oraz Co,Si:YAG w zależności od gęstości energii padającego promieniowania oszacowano parametry spektroskopowe, takie jak: przekrój czynny na absorpcję ze stanu podstawowego i wzbudzonego, gęstość energii nasycenia oraz koncentrację centrów absorpcyjnych Cr^{4+} i Co^{2+} . Omówiono wpływ wygrzewania w atmosferze utleniającej na koncentrację centrów Cr^{4+} w warstwach Cr,Mg:YAG i Cr,Mg:GGG. Stwierdzono, że otrzymane struktury epitaksjalne Cr,Mg:YAG/YAG i Cr,Mg:GGG/GGG, zastosowane jako modulatory pasywne, umożliwiały uporządkowaną generację ciągu monoimpulsów przez pompowany diodowo mikrolaser Nd:YAG. Zaobserwowano stabilną generację impulsów w otrzymanych, epitaksjalnych strukturach mikrolaserowych z pasywną modulacją dobroci rezonatora. W rozdziale zawarto podstawowe informacje dotyczące układów i przyrządów wykorzystanych do pomiarów.

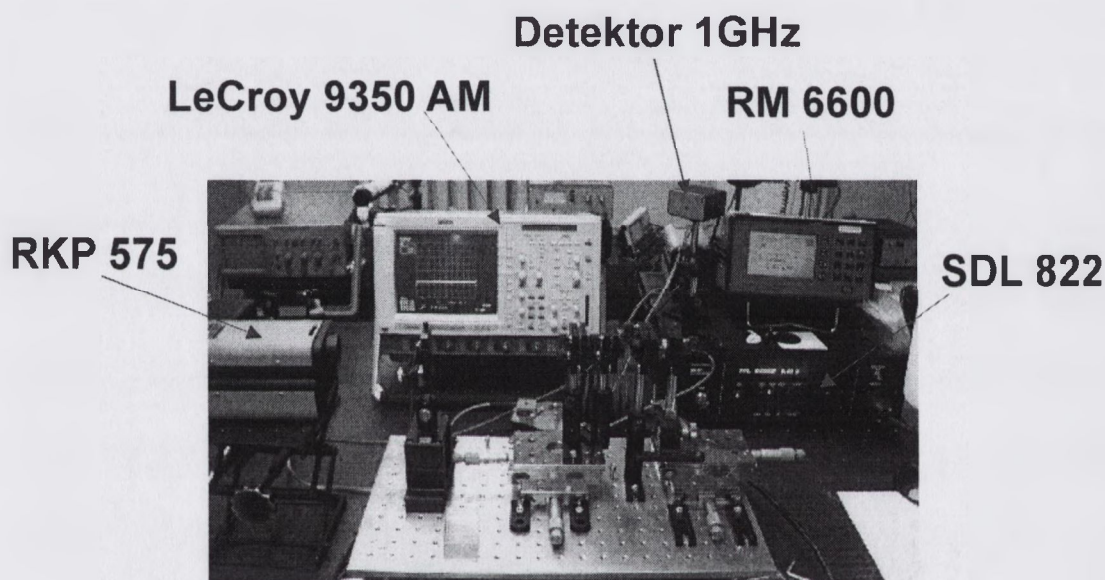
8.1. Wprowadzenie

Głównym celem omawianych w tym rozdziale badań było określenie właściwości spektroskopowych warstw Cr,Mg:GGG, Cr,Mg:YAG i Co,Si:YAG, analiza dynamiki ich prześwietlania oraz co najistotniejsze potwierdzenie, że osadzone warstwy epitaksjalne mogą pracować jako modulatory w procesie pasywnego przełączania dobroci rezonatora laserowego i umożliwiają uzyskanie generacji ciągu stabilnych monoimpulsów laserowych. Pomiarów zmian wartości transmisji optycznej struktur epitaksjalnych w funkcji gęstości energii promieniowania pozwolą wyznaczyć podstawowe stałe materiałowe, takie jak: przekrój czynny na absorpcję ze stanu podstawowego i wzbudzonego, koncentracja centrów absorpcyjnych Cr^{4+} i Co^{2+} z koordynacją 4, gęstość energii nasycenia oraz powiązać te stałe z wyjściowym składem roztworu wysokotemperaturowego.

Przyjęty zakres badań wynika z faktu, że opanowanie w Laboratoriach LETI technologii epitaksji warstw Cr,Mg:YAG, prowadzącej do pionierskiego opracowania mikrolasera z pasywnym modulatorem epitaksjalnym [34], nie doprowadziło do opublikowania informacji dotyczących wyników badań spektroskopowych warstw, a w szczególności analizy zjawiska absorpcji nieliniowej w tych warstwach i związku między ich składem a właściwościami. Procesy epitaksji z fazy ciekłej warstw

do 10 J/cm^2 . Do pomiarów zmian transmisji warstw Co,Si:YAG w zależności od gęstości energii promieniowania laserowego o długości fali $1,54 \mu\text{m}$ posłużył laser monoimpulsowy KIGRE MR-253 na szkłe erbowym z modulatorem mechanicznym w postaci wirującego pryzmatu. Laser generował impulsy promieniowania o energii 8 mJ i czasie trwania 25 ns . Gęstość energii impulsu diagnostycznego zmieniano w zakresie od 0.01 J/cm^2 do 5 J/cm^2 .

Pomiary charakterystyk widmowych, czasowych i energetycznych prowadzono stosując układ pomiarowy, który przedstawia fotografia na rys 8.2 [264].



Rys. 8.2. Fotografia stanowiska pomiarowego do badań mikrolaserów i diod laserowych.

Korzystając z przedstawionego na rys.8.2. układu pomiarowego określono charakterystyki generacyjne kryształów Nd:YAG i Nd:GGG oraz przebieg generacji impulsowej w epitaksjalnych strukturach mikrolaseraerowych z pasywną modulacją dobroci rezonatora. W układzie pompującym zastosowano diodę laserową AlGaAs o mocy $0,7 \text{ W}$ z wyjściem światłowodowym (światłowód o średnicy $50 \mu\text{m}$). Schemat tego układu przedstawia rys. 8.3 [264]. Do zasilania diody stosowano zasilacz SDL 822 wraz ze sterownikiem chłodziarki termoelektrycznej. Do pomiaru mocy oraz energii wyjściowej promieniowania diod laserowych i mikrolaserów służył miernik RM 6600 firmy Laser Precision Corp. z sondami RKP-575 i RJP-735. Do określenia charakterystyk widm emisji wykorzystano monochromator zwierciadlany SPM 2 zintegrowany z dwuwymiarową matrycą CCD. Charakterystyki czasowe impulsów

8.3. Pomiary transmisji optycznej warstw Cr^{4+} :YAG, Cr^{4+} :GGG i Co^{2+} :YAG

Na rys 8.5. i 8.6. przedstawiono zdjęcia struktur epitaksjalnych Cr,Mg :YAG/YAG i Cr,Mg :GGG/GGG otrzymanych z roztworów o różnym stężeniu Cr_2O_3 i MgO . Ułamek molowy Cr_2O_3 w składzie wyjściowym oznaczono jako Cr/Σ , natomiast stosunek ułamków molowych Cr_2O_3 do MgO , jako Cr/Mg .

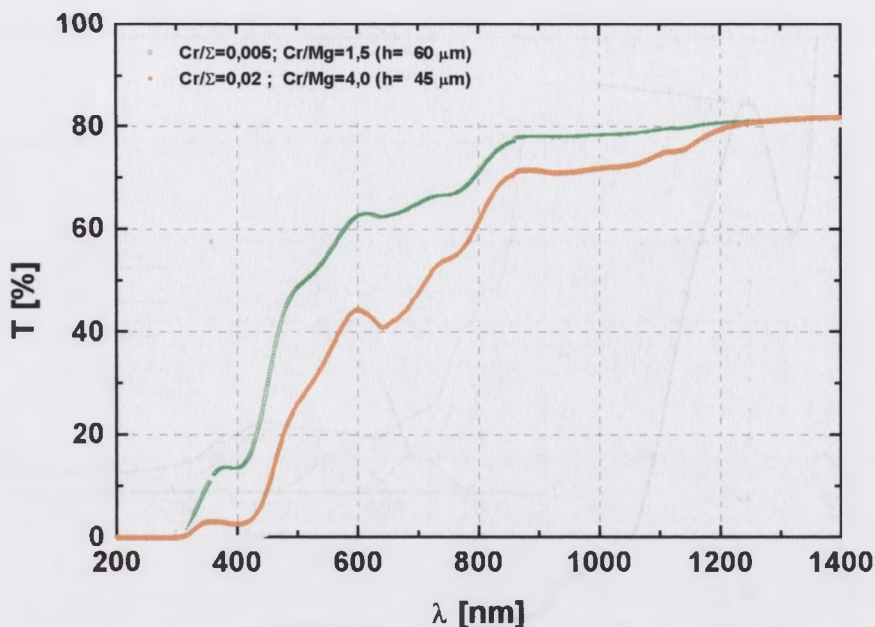


Rys. 8.5. Zdjęcie struktur epitaksjalnych Cr,Mg :YAG/YAG otrzymanych ze składów, w których: 1 – $\text{Cr}/\Sigma = 0,009$, $\text{Cr}/\text{Mg} = 10,0$; 2 – $\text{Cr}/\Sigma = 0,009$, $\text{Cr}/\text{Mg} = 2,5$; 3 – $\text{Cr}/\Sigma = 0,013$, $\text{Cr}/\text{Mg} = 3,3$; 4 – $\text{Cr}/\Sigma = 0,013$, $\text{Cr}/\text{Mg} = 2,0$; 5 – $\text{Cr}/\Sigma = 0,018$, $\text{Cr}/\text{Mg} = 3,0$; 6 – $\text{Cr}/\Sigma = 0,024$, $\text{Cr}/\text{Mg} = 4,0$.



Rys. 8.6. Zdjęcie struktur epitaksjalnych Cr,Mg :GGG/GGG otrzymanych ze składów, w których: 1 – $\text{Cr}/\Sigma = 2,9 \times 10^{-5}$, $\text{Cr}/\text{Mg} = 0,06$; 2 – $\text{Cr}/\Sigma = 0,002$, $\text{Cr}/\text{Mg} = 0,5$; 3 – $\text{Cr}/\Sigma = 0,0028$, $\text{Cr}/\text{Mg} = 0,6$; 4 – $\text{Cr}/\Sigma = 0,0045$, $\text{Cr}/\text{Mg} = 1,0$; 5 – $\text{Cr}/\Sigma = 0,0116$, $\text{Cr}/\text{Mg} = 2,5$; 6 – $\text{Cr}/\Sigma = 0,013$, $\text{Cr}/\text{Mg} = 10,0$.

Widma transmisji struktur YAG/YAG oraz Cr :YAG/YAG przedstawia rys 8.7. Różnica w widmach transmisji warstw YAG domieszkowanych i nie domieszkowanych jonami Cr^{3+} jest niezauważalna, mimo stosunkowo wysokiego stężenia Cr_2O_3 w roztworze ($\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,3$). Powodem jest niska koncentracja jonów chromu w warstwie, wynikająca z małej wartości współczynnika segregacji jonów chromu (patrz 6.1.2.). Istotną zmianę przebiegu widma transmisji w zakresie od UV do bliskiej podczerwieni zaobserwowano przy jednoczesnym domieszkowaniu warstw jonami magnezu i chromu. Zmiany te ilustruje rys. 8.8., na którym przedstawiono widma



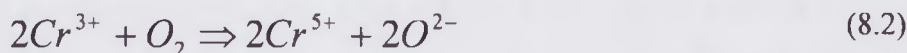
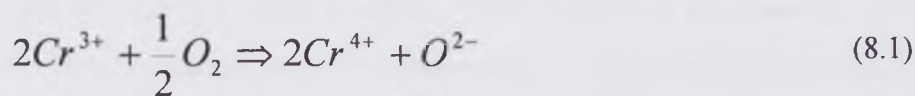
Rys.8.9. Widma transmisji struktur Cr,Mg:GGG/GGG z warstwami różniącymi się grubością i koncentracją jonów chromu oraz magnezu.

Widma absorpcji warstw epitaksjalnych określono na podstawie niezależnie wykonanych pomiarów transmisji struktur epitaksjalnych i płytek podłożowych. Wartość współczynnika absorpcji obliczono korzystając ze wzoru (7.1), w którym α_f jest współczynnikiem absorpcji warstwy epitaksjalnej, T_s i T_f są wartościami transmisji optycznej podłoża i warstwy w procentach oraz h_f jest grubością warstwy. Zmiany wartości współczynnika absorpcji warstwy Cr,Mg:YAG w funkcji długości fali w zakresie 300 – 1500 nm ilustruje rys. 8.10.

W wyniku aproksymacji widma absorpcji sumą składowych opisanych funkcją Lorentza otrzymano szereg linii, którym przyporządkowano pasma absorpcji charakterystyczne dla jonów chromu o różnych stanach ładunkowych w kryształach granatu itrowo-glinowego. Pasma te związane są z kolejnymi przejściami przedstawionymi w tabeli 8.1. [239]:

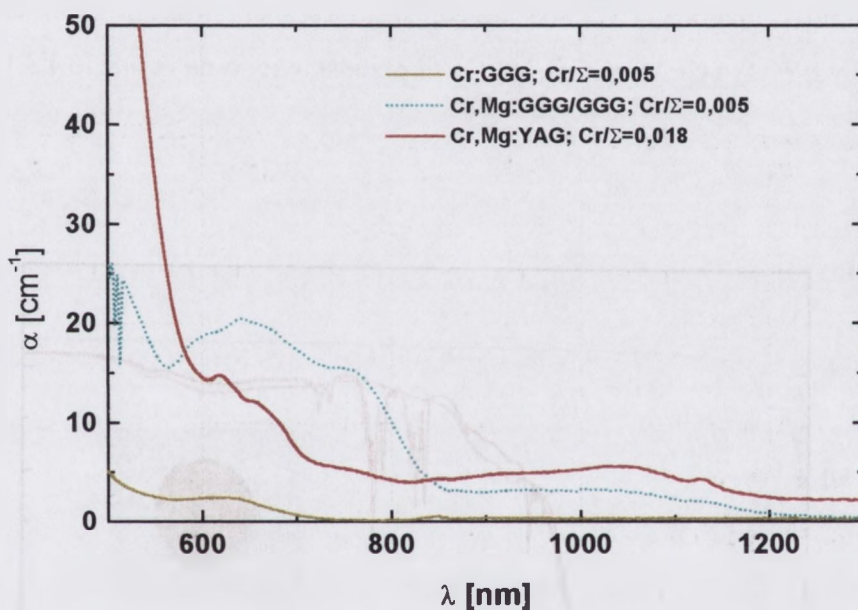
W otrzymanych warstwach wartości maksimum poszczególnych pasm λ_{\max} różnią się od kilku do kilkunastu nm, w stosunku do położenia pasm wyznaczonych dla kryształu $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ [239] i zależą od koncentracji jonów chromu w warstwie epitaksjalnej. Istotną cechą otrzymanych warstw jest występowanie w widmie absorpcji szerokiego pasma w zakresie od 800 do 1200 nm. Pasma to cechuje, charakterystyczna dla kryształów zawierających jony Cr^{4+} w tetraedrach, absorpcja nieliniowa. Jego występowanie i charakter zdecydowały o zastosowaniu zarówno kryształów $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$, jak i innych kryształów tlenkowych z zawierających jony Cr^{4+} w pozycjach tetraedrycznych, jako pasywnych modulatorów dobroci rezonatorów laserowych.

W widmie absorpcji warstwy $\text{Cr,Mg}:\text{YAG}$, w stosunku do widma kryształu $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$, występuje w obszarze 700 nm – 800 nm dodatkowe pasmo z maksimum dla długości fali $\lambda_{\max} \approx 760$ nm. Haibo i inni [20] po raz pierwszy zaobserwowali tę linię absorpcji w warstwach epitaksjalnych $\text{Cr,Ca}:\text{YAG}$ i wiąźali jej pochodzenie z przejściem ${}^2\text{B}_1({}^2\text{E}) \rightarrow {}^2\text{E}({}^2\text{T}_2)$ jonów Cr^{5+} w pozycjach tetraedrycznych. Ishii i inni [240], w teoretycznej pracy poświęconej strukturze multipletowej jonów Cr^{4+} i Cr^{5+} o koordynacji 4 w kryształce YAG, dopuszczali możliwość takiego przejścia dla jonu Cr^{5+} , choć jak zaznaczali, nie dysponowali jakimkolwiek potwierdzeniem eksperymentalnym (2001 r.) swoich obliczeń. Obecność jonu chromu na piątym stopniu utlenienia zaobserwowano natomiast w kryształce granatu o składzie $\text{Cr}:\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ [241]. W trakcie procesu wzrostu warstw $\text{Cr,Mg}:\text{YAG}$, czy też $\text{Cr,Mg}:\text{GGG}$, możliwa jest w obecności luk tlenowych reakcja utlenienia jonu Cr^{3+} , prowadząca nie tylko do utworzenia jonu Cr^{4+} (8.1) ale i Cr^{5+} (8.2) [20], typu:



Pasma absorpcji w pobliżu 760 nm uwidacznia się w warstwie $\text{Cr,Mg}:\text{YAG}$ oraz $\text{Cr,Mg}:\text{GGG}$ poczynając od ułamka molowego Cr_2O_3 w roztworze, odpowiednio $\text{Cr}/\Sigma = 0,018$ i $\text{Cr}/\Sigma = 0,005$ - rys. 8.11. Należy sądzić, że wpływ na natężenie linii absorpcji związanej z jonem Cr^{5+} ma sumaryczna koncentracja jonów chromu oraz magnezu w warstwach.

Linia ta wynika z przejścia typu $Pb^{2+} + Pb^{4+} + h\nu \rightarrow Pb^{3+} + Pb^{3+}$. Warstwy Nd:GGG osadzano w zakresie temperatur od 845 °C do 880 °C [82]. Wzrost warstw GGG zachodził w przedziale temperatur 870 – 940 °C [103]. Domieszkowanie warstw jonami Pb^{2+} z roztworu umożliwia tworzenia się w warstwach również jonów Pb^{4+} , których ładunek mogłyby kompensować luki tlenowe. Niekontrolowane wbudowywanie się w warstwy Cr,Mg:YAG lub Cr,Mg:GGG jonów Pb^{2+} może wpływać na złożony mechanizm powstawania w warstwie jonów Cr^{4+} i dodatkowo go komplikować.



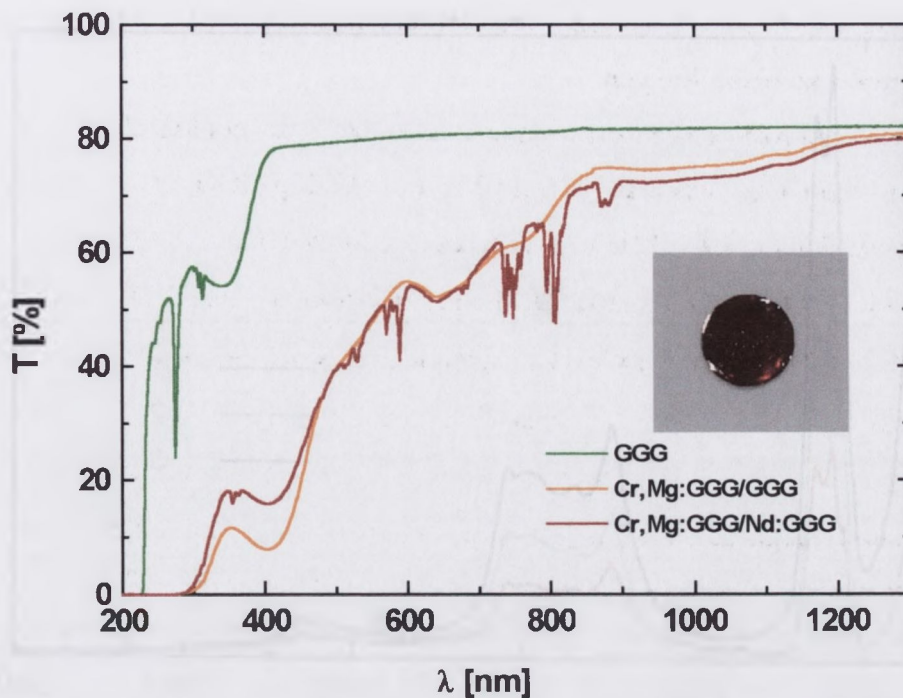
Rys. 8.12. Porównanie widm absorpcji warstw Cr,Mg:YAG i Cr,Mg:GGG, z widocznym pasmem absorpcji ($\lambda_{max} \approx 760$ nm) i widma absorpcji warstwy Cr:GGG.

Badania Blanka i innych [242] pokazały, że koncentracja jonów ołowiu N_{Pb} w warstwie granatu maleje z temperaturą wzrostu warstw T_G zgodnie z zależnością :

$$N_{Pb} = \exp[A/RT_G] \quad (8.3)$$

gdzie: A jest stałą wyznaczoną doświadczalnie.

Z zależności (8.3) wynika, że decyzja o stosowaniu możliwie wysokiej temperatury wzrostu ($T_G > 1000$ °C) jest racjonalna, chociaż utrudnia zachowanie stałych warunków wzrostu warstw na skutek intensywnego parowania roztworu wysokotemperaturowego. Tę niedogodność kompensuje jednak możliwość otrzymania warstw falowodowych oraz warstw mikrolaserowych wolnych od szkodliwej domieszki, jaką stanowi jon Pb^{2+} . Obecność jonów Pb^{2+} lokujących się w pozycjach dodekaedrycznych powoduje



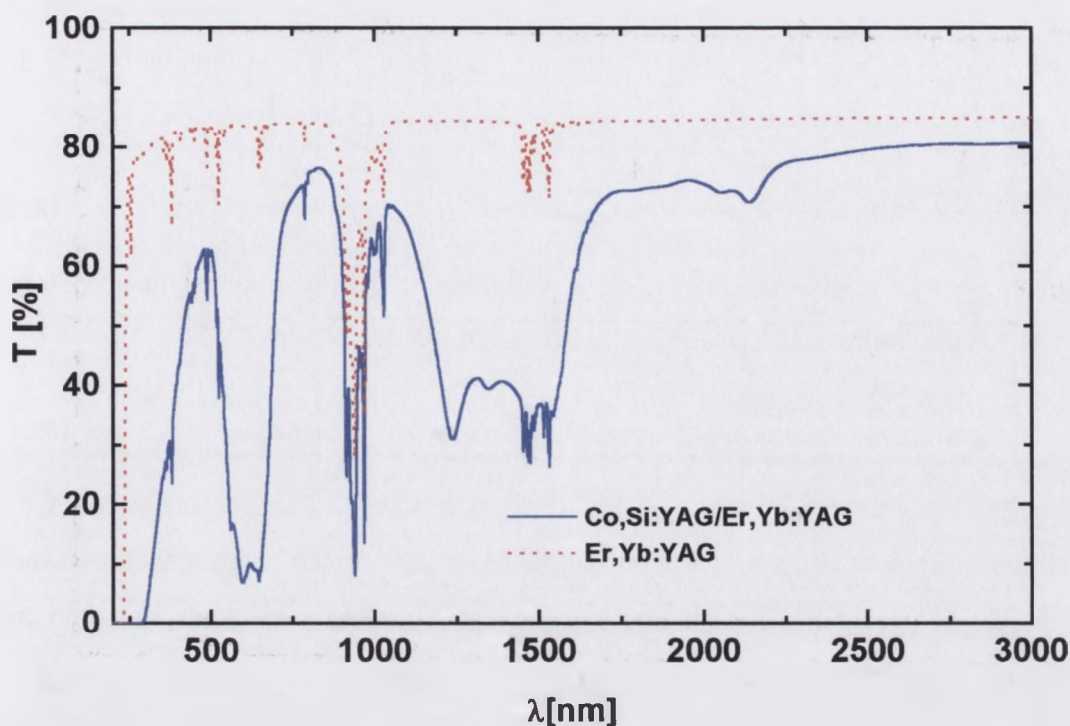
Rys. 8.14. Porównanie widm transmisji struktur epitaksjalnych Cr,Mg:GGG/GGG, Cr,Mg:GGG/Nd:GGG i podłoża GGG. Zdjęcie przedstawia strukturę mikrolaserową Cr,Mg:GGG/Nd:GGG.

Zdjęcia struktur epitaksjalnych Co,Si:YAG/YAG zamieszczono na rys. 8.15. Intensywność niebieskiego zabarwienia zależy od koncentracji jonów kobaltu w warstwach.



Rys. 8.15. Zdjęcia struktur epitaksjalnych Co,Si:YAG/YAG.

Widma absorpcji warstw Co,Si:YAG dla zakresu widmowego 200 – 3000 nm przedstawiono na rys. 8.16.



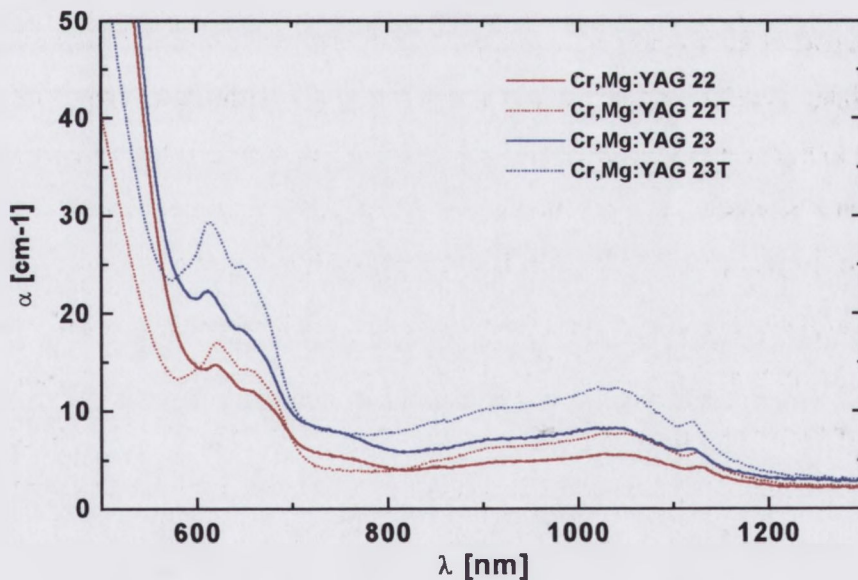
Rys. 8.17. Porównanie widma transmisji struktury Co,Si:YAG/Er,Yb:YAG i podłoża Er,Yb:YAG.

8.4. Termiczne generowanie centrów Cr^{4+} w warstwach Cr,Mg:YAG i Cr,Mg:GGG

Warstwy YAG i GGG domieszkowane jonami chromu i magnezu otrzymane w procesie epitaksji z wysokotemperaturowego roztworu zawierają, prócz jonów Cr^{3+} wchodzących w położenia oktaedryczne, pewną ilość jonów Cr^{4+} lokujących się w położeniach zarówno oktaedrycznych (koordynacja 6), jak i tetraedrycznych (koordynacja 4). Na wartość współczynnika absorpcji α dla długości fali około $1,06 \mu\text{m}$ wpływa koncentracja jonów Cr^{4+} w położeniach tetraedrycznych. Jak wynika z rysunków 8.11. i 8.12. wartość α zależy od stężenia wyjściowego Cr_2O_3 i od stosunku Cr_2O_3 do MgO w roztworze. Obecność jonów Mg^{2+} przyczynia się do zmiany stanu ładunkowego jonów chromu, $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{4+}$. Możliwe jest również domieszkowanie warstw YAG i GGG pierwiastkiem na drugim stopniu utlenienia (Mg^{2+} lub Ca^{2+}) poprzez tworzenie się luk tlenowych, co zapewnia neutralność ładunkową kryształu, bez udziału lub z częściowym jedynie udziałem jonów Cr^{4+} [163]. Wyniki badań zmian absorpcji kryształów Cr,Ca:YAG i Cr,Mg:YAG poddanych procesowi wygrzewania w atmosferze utleniającej potwierdziły to przypuszczenie i wykazały wzrost koncentracji

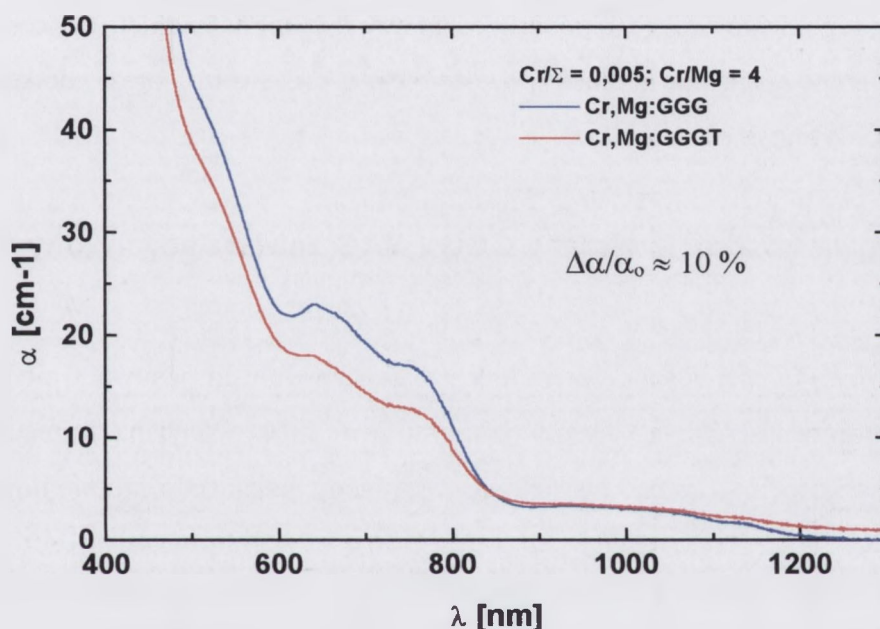
Luki tlenowe w monokryształach Cr,Me:YAG ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Mg}$) wyhodowanych w procesie Czochralskiego powstają na skutek ubogiej w tlen atmosfery procesu. Obecność luk tlenowych zarówno w warstwach jak i kryształach jest konieczna, ponieważ jak wynika z pomiarów widm absorpcji, liczba jonów Cr^{4+} stanowi około kilku procent wszystkich jonów chromu w warstwie, a ładunek jonów Me^{2+} należy skompensować.

Niektóre z otrzymanych struktur epitaksjalnych Cr,Mg:YAG/YAG i Cr,Mg:GGG/GGG poddano procesowi wygrzewania w atmosferze powietrza w temperaturach z zakresu $1100 - 1150$ °C przez okres 5 – 6 godzin. Wartości współczynnika absorpcji α dla długości fali około $1,06$ μm , warstw Cr,Mg:YAG oraz Cr,Mg:GGG przed i po procesie wygrzewania, zestawiono w tabeli 8.2. Zmiany widma absorpcji w obszarze $500 - 1300$ nm spowodowane procesem wygrzewania dla struktur epitaksjalnych Cr,Mg:YAG/YAG Nr 22 i 23 ilustruje rysunek 8.18.



Rys. 8.18. Widmo absorpcji warstwy Cr,Mg:YAG (nr 22 i 23) przed i po wygrzewaniu w atmosferze utleniającej przez 5 godzin w temperaturze 1130 °C. Literą T oznaczono warstwy poddane procesowi wygrzewania.

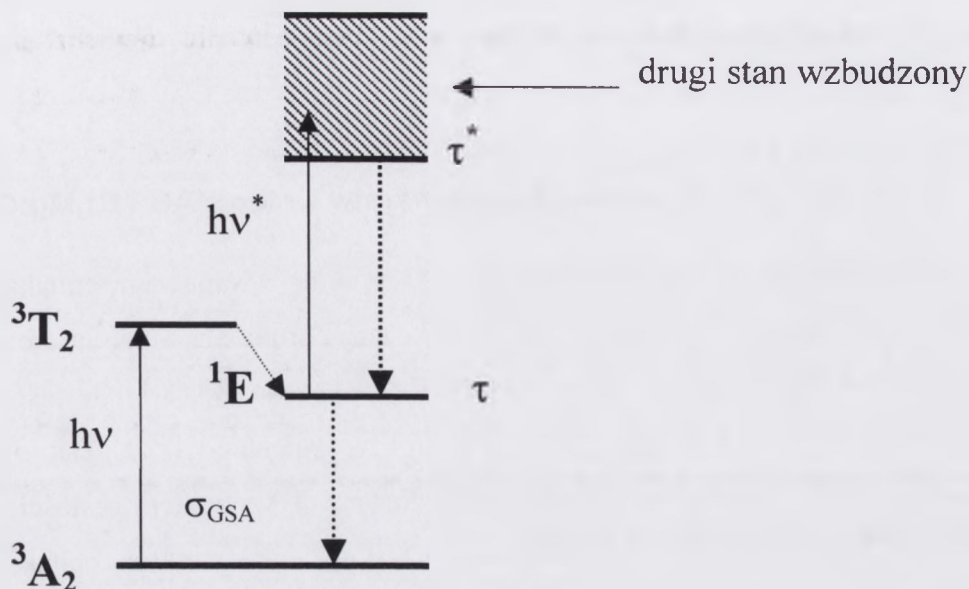
odpowiadała dla warstw Cr,Mg:GGG malejąca efektywność termicznej generacji jonów Cr^{4+} rozmieszczonych w w pozycjach tetraedrycznych. W warstwach Cr,Mg:GGG ($\text{Cr}/\text{Mg} \geq 4$) proces utleniania, dla przyjętych warunków wygrzewania, przyczyniał się do zmniejszenie absorpcji w obszarze widzialnym widma nie zmieniając istotnie absorpcji w obszarze 800 – 1200 nm, tak jak to ilustruje rys. 8.19.



Rys. 8.19. Widmo absorpcji warstwy Cr,Mg:GGG przed i po wygrzewaniu w atmosferze utleniającej przez 5 godzin w temperaturze 1140 ° C; (CrMg:GGGT – próbka wygrzewana).

Prawdopodobnie zbyt niska koncentracja jonów Mg^{2+} w warstwach powodowała, że ładunek kompensowały obecne już w warstwie jony Cr^{4+} , a nie nadmiar luk tlenowych, jak miało to miejsce w warstwach Cr,Mg:YAG. Niedostatek luk tlenowych zapobiegał reakcji opisanej wzorem (8.4). Dla proporcji wyjściowych $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MgO} \geq 5$ wygrzewanie w atmosferze utleniającej nie prowadziło do zwiększenia, lecz prowadziło nawet do kilku procentowego obniżenia, wartości współczynnika absorpcji $\alpha(\lambda \approx 1,06 \mu\text{m})$ warstw Cr,Mg:GGG, czyli do efektu takiego, jaki zaobserwował Haibo w warstwach Cr,Ca:YAG [20].

Podsumowując ten fragment badań można stwierdzić, że wygrzewanie warstw Cr,Mg:YAG oraz Cr,Mg:GGG ($\text{Cr}/\text{Mg} \leq 1,5$) w atmosferze utleniającej powodowało zbliżone efekty, jak w przypadku monokryształów objętościowych zawierających po



Rys. 8.20. Uproszczony schemat poziomów energetycznych jonu Cr^{4+} w pozycji tetraedrycznej w sieci granatu. $^3\text{A}_2$ oznacza stan podstawowy, $^3\text{T}_2$ jest pierwszym stanem wzbudzonym i ^1E metastabilnym stanem wzbudzonym. Czas relaksacji $^3\text{T}_2 \rightarrow ^1\text{E}$ jest znacznie krótszy niż czasy τ i τ^* (dla $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ $\tau/\tau^* \approx 10^4$; gdzie $\tau \approx 4\mu\text{s}$ [246]).

Na rys. 8.20. przedstawiono, w ślad za pracami [50,246-247], uproszczony schemat poziomów energetycznych jonu Cr^{4+} o koordynacji 4 usytuowanego w pozycji tetraedrycznej sieci granatu. Czas życia τ stanu wzbudzonego ^1E jest rzędu kilku mikrosekund i wynosi odpowiednio $4,1\ \mu\text{s}$ w $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ i $2,2\ \mu\text{s}$ w $\text{Cr}^{4+}:\text{GGG}$ [246]. Czas życia drugiego poziomu wzbudzonego τ^* dla $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ nie przekracza $1\ \text{ns}$ [246]. Analizując zmiany transmisji absorbera w zależności od natężenia promieniowania, czyli dynamikę prześwietlania, można wyznaczyć podstawowe parametry spektroskopowe absorbera nieliniowego.

Monokryształy $\text{Co}^{2+}:\text{YAG}$, podobnie jak $\text{Co}^{2+}:\text{GSGG}$ i $\text{Co}^{2+}:\text{YSGG}$, należą do grupy tzw. *szybkich absorberów* o czasie relaksacji τ ($^4\text{T}_1 \rightarrow ^4\text{A}_2$) około $1\ \text{ns}$ [65]. Schemat poziomów energetycznych jonu kobaltu Co^{2+} w położeniu tetraedrycznym przedstawiono w rozdziale 2 na rys. 2.12. Przebieg zmian transmisji struktur epitaksjalnych $\text{Co},\text{Si}:\text{YAG}/\text{YAG}$ w funkcji gęstości energii promieniowania o długości fali $1,5\ \mu\text{m}$ umożliwia oszacowanie absorpcyjnego przekroju czynnego σ_{GSA} i σ_{ESA} , koncentracji centrów Co^{2+} , jak również energii nasycenia w warstwach $\text{Co},\text{Si}:\text{YAG}$. Ponieważ oczekiwany czas relaksacji jest krótszy od czasu trwania impulsu pomiarowego ($t_n = 25\ \text{ns}$), analiza wyników pomiarów transmisji w funkcji gęstości

$$T = \frac{E_s}{E} \ln \left\{ 1 + \left[\exp \left(\frac{E}{E_s} \right) - 1 \right] T_0 \right\} \quad (8.6)$$

gdzie: E - gęstość energii promieniowania podającego na absorber, T - transmisja absorbera dla określonej gęstości energii E , T_0 - transmisja początkowa, $E_s = hv/\sigma_{GSA}$ gęstość energii nasycenia.

Wyznaczenie wartości przekroju czynnego nieliniowego absorbera nie wykazującego absorpcji ze stanów wzbudzonych polega na porównaniu wyników pomiarów jego nieliniowej transmisji $T(E)$ z funkcją opisaną formułą Frantza-Nodvika. Dla zadanej wartości transmisji początkowej istnieje tylko jedna wartość absorpcyjnego przekroju czynnego, a tym samym energii nasycenia, która dobrze aproksymuje wyniki pomiarów nieliniowej transmisji.

Na rys. 8.21. punkty pomiarowe aproksymowano krzywą Frantza-Nodvika przyjmując wartość $\sigma_{GSA} = 1.8 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$. Dobra zgodność z wynikami doświadczalnymi zachodzi dla małej gęstości energii, co wskazuje, tak jak tego oczekiwano, że $\text{Cr}^{4+}:\text{GGG}$ jest nieliniowym absorberem wykazującym absorpcję ze stanów wzbudzonych.

W przypadku absorbera nieliniowego, który cechuje absorpcja ze stanów wzbudzonych, zmianę gęstości energii impulsu w nieliniowym absorberze można opisać następującym równaniem [39]:

$$\frac{dE}{dz} = -hvN_0 \left\{ \left(1 - \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right) \left[1 - \exp \left(- \frac{\sigma_1 E}{hv} \right) \right] + \frac{\sigma_2 E}{hv} \right\} - \alpha E \quad (8.7)$$

gdzie: E - gęstość energii promieniowania, hv - energia fotonu,

N_0 - całkowita koncentracja centrów absorbujących, $N_0 = N_1 + N_2$,

N_1 - obsadzenie pierwszego poziomu wzbudzonego,

N_2 - obsadzenie drugiego poziomu wzbudzonego,

$\sigma_1 \equiv \sigma_{GSA}$ - absorpcyjny przekrój czynny dla przejść z poziomu podstawowego,

$\sigma_2 \equiv \sigma_{ESA}$ - absorpcyjny przekrój czynny dla przejść z poziomu wzbudzonego,

α - współczynnik strat rozproszeniowych (nieresonansowych).

Równanie (8.7) jest równaniem nieliniowym, które nie ma analitycznych rozwiązań. Możliwe jest rozwiązanie numeryczne dla warunku brzegowego $E(z=0) = E_0$, gdzie E_0 jest gęstością energii promieniowania padającego na absorber, a transmisję $T(E)$ absorbera wyraża zależność:

długości fali 1064 nm, wynoszącej $3,2 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$. W przypadku warstw $\text{Cr}^{4+}:\text{GGG}$ wartość absorpcyjnego przekroju czynnego σ_{GSA} była mniejsza i wynosiła $2,5 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$. Dla porównania zamieszczono w tabeli 8.3. koncentrację N_0 jonów Cr^{4+} w położeniach tetraedrycznych wyliczoną z zależności (7.2).

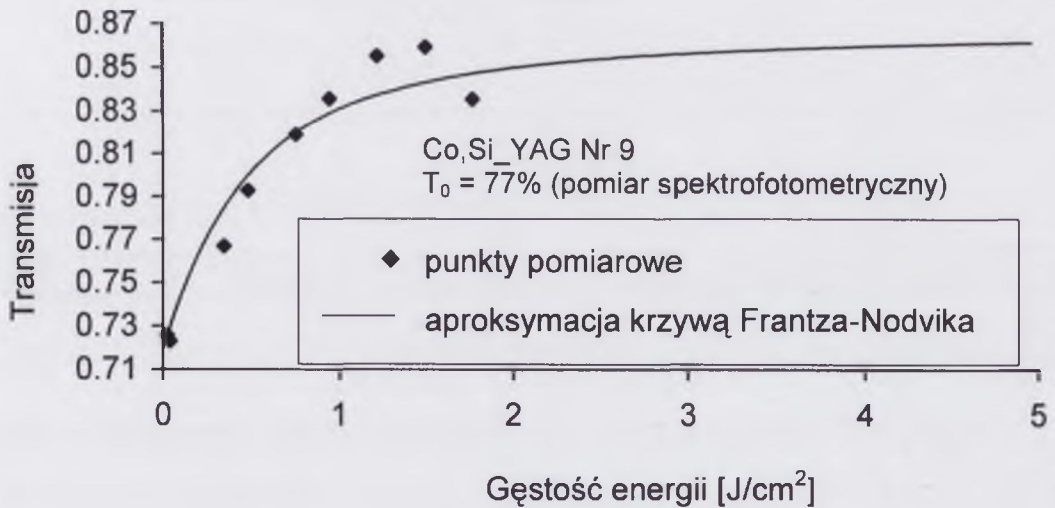
Tabela 8.3. Podstawowe parametry spektroskopowe nieliniowych absorberów epitaksjalnych.

Nr struktury		Absorpcyjny przekrój czynny $\times 10^{18} [\text{cm}^2]$	Koncentracja centrów Cr^{4+} $\times 10^{18} [\text{cm}^{-3}]$	Koncentracja centrów Cr^{4+} (wzór 7.2) $\times 10^{18} [\text{cm}^{-3}]$	$\sigma_{\text{GSA}}/\sigma_{\text{ESA}}$
Cr/ Σ	Cr/Mg				
Cr,Mg:GGG					
GGG 63		$\sigma_{\text{GSA}} = 2,5$ $\sigma_{\text{ESA}} = 1,1$	$N_0 = 5,3$	5,1	2,3
0,02	4				
GGG 51		$\sigma_{\text{GSA}} = 2,5$ $\sigma_{\text{ESA}} = 1,0$	$N_0 = 4,7$	4,9	2,5
0,02	4				
GGG 42		$\sigma_{\text{GSA}} = 2,5$ $\sigma_{\text{ESA}} = 0,25$	$N_0 = 3,1$	2,1	10
0,01	4				
GGG 41		$\sigma_{\text{GSA}} = 2,5$ $\sigma_{\text{ESA}} = 0,3$	$N_0 = 0,48$	0,9	8,3
0,005	4				
GGG 25		$\sigma_{\text{GSA}} = 2,5$ $\sigma_{\text{ESA}} = 0,6$	$N_0 = 1,3$	1,6	4,1
0,007	1,5				
GGG 25T		$\sigma_{\text{GSA}} = 2,5$ $\sigma_{\text{ESA}} = 0,2$	$N_0 = 1,7$	2,4	12,5
0,007	1,5				
GGG 27		$\sigma_{\text{GSA}} = 2,5$ $\sigma_{\text{ESA}} = 1,2$	$N_0 = 1,5$	1,6	2
0,0116	2,5				
Cr,Mg:YAG					
YAG 16		$\sigma_{\text{GSA}} = 3,2$ $\sigma_{\text{ESA}} = 0,72$	$N_0 = 0,57$	0,78	4,6
0,009	3,3				

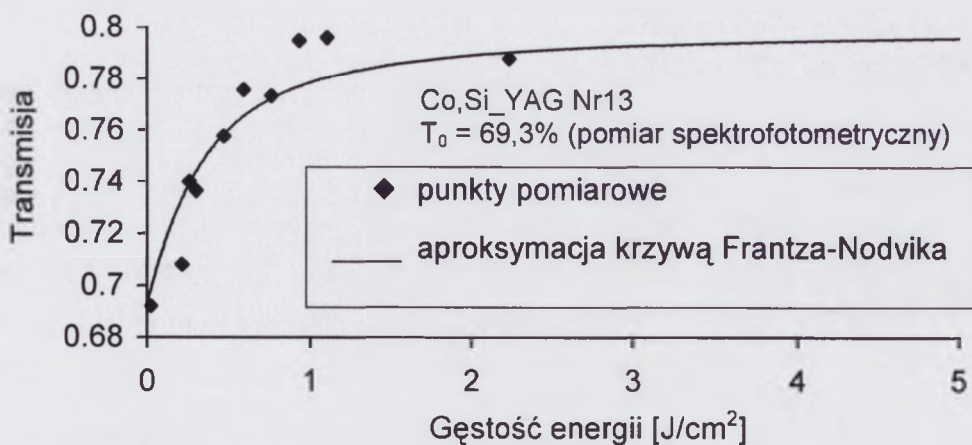
J/cm^2 . Wyniki dynamiki prześwietlania struktur epitaksjalnych wykazały, że otrzymano warstwy wykazujące nieliniową absorpcję dla długości fali 1064 nm oraz, że w warstwach zaobserwowano absorpcję ze stanów wzbudzonych.

8.5.2. Pomiary dynamiki prześwietlania warstw Co,Si:YAG

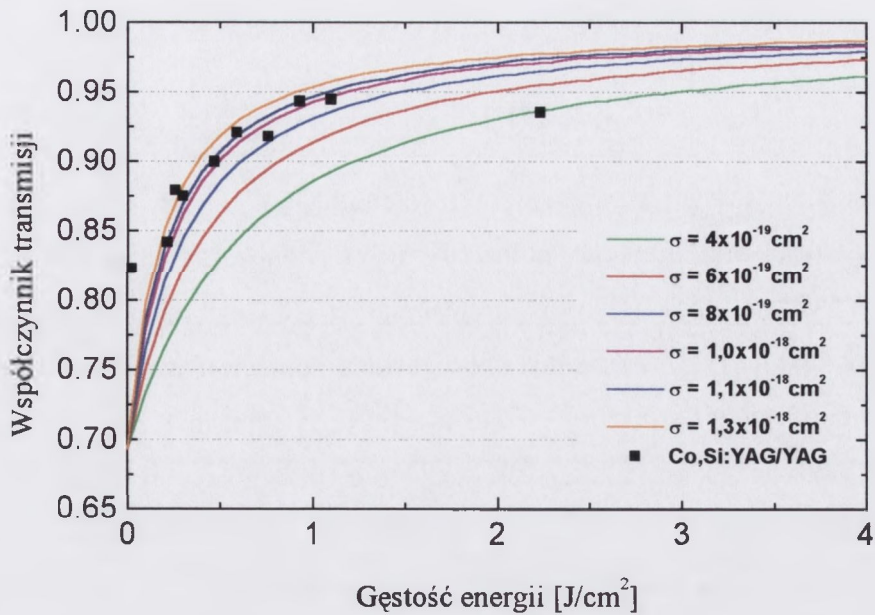
Zmiany transmisji struktur Co^{2+} :YAG/YAG z warstwami o różnej koncentracji jonów Co^{2+} badano w funkcji gęstości mocy promieniowania o długości fali 1540 nm.



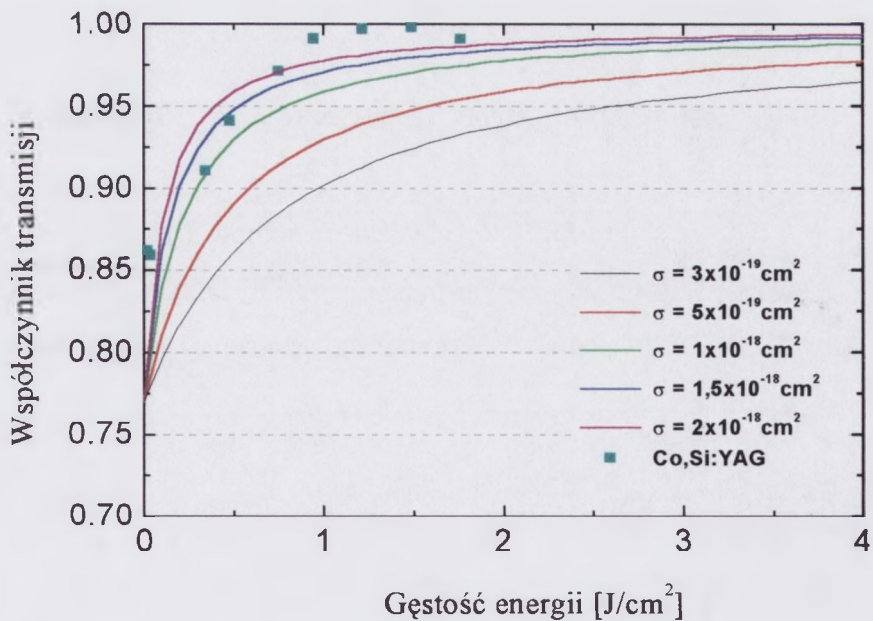
$$\text{Co}/\Sigma = 0,0009$$



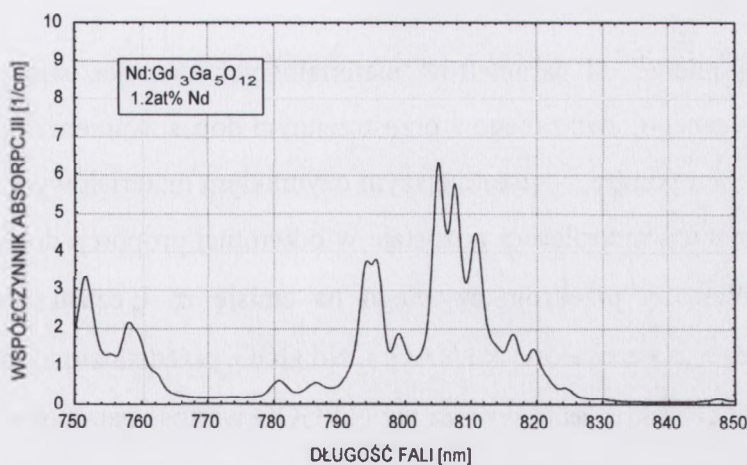
$$\text{Co}/\Sigma = 0,0027$$



Rys. 8.23. Zastosowanie funkcji *Lambert W* do aproksymacji danych pomiarowych dla absorbera epitaksjalnego Co,Si:YAG/YAG otrzymanego z roztwór zawierającego Co_3O_4 w ilości: $\text{Co}/\Sigma = 0,0009$.



Rys. 8.24. Zastosowanie funkcji *Lambert W* do aproksymacji danych pomiarowych dla absorbera epitaksjalnego Co,Si:YAG/YAG otrzymanego z roztworu zawierającego Co_3O_4 w ilości: $\text{Co}/\Sigma = 0,0027$.



Rys. 8.26. Widmo absorpcji kryształu Nd:GGG w zakresie 750 – 850 nm

Charakterystyki te przedstawiają kolejno rys. 8.25. i 8.26. W tabeli 8.4 zawarto maksymalne wyznaczone wartości współczynnika absorpcji i odpowiadające im długości fali z zakresu pompowania diodowego.

Tabela.8.4. Maksymalne wartości współczynników absorpcji badanych kryształów Nd:YAG i Nd:GGG oraz odpowiadające im długości fali.

Kryształ	α [cm^{-1}]	λ [nm]
Nd:YAG	7.71	808.4
Nd:GGG	6.23	805.0

O przydatności płytek Nd:YAG i Nd:GGG, jako elementów czynnych w epitaksjalnych strukturach mikrolaserowych z pasywnym przełączaniem dobroci rezonatora, decyduje uzyskana w nich sprawność generacji przy pompowaniu diodowym. Ogólną zależność opisującą moc wyjściową mikrolasera, jakim w istocie jest płytka wykonana z Nd:YAG lub Nd:GGG, można przedstawić w postaci:

$$P_{\text{wyj}} = \eta (P_d - P_{\text{th}}) \quad (8.12)$$

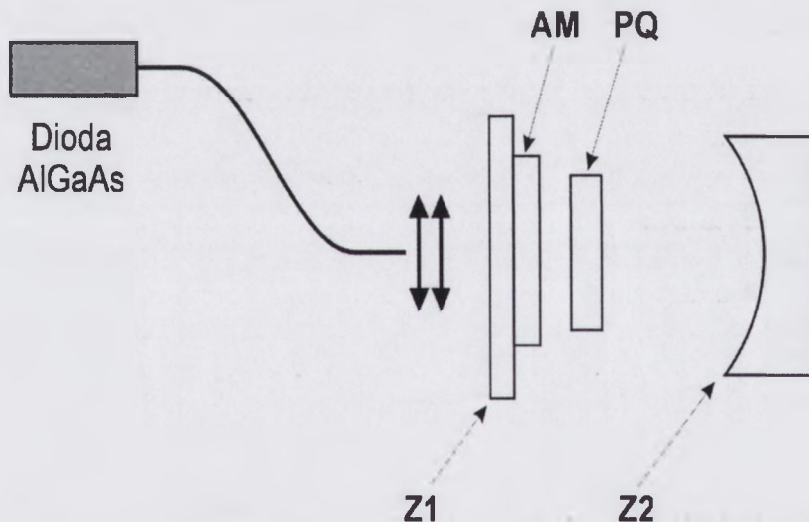
gdzie: η jest sprawnością różniczkowa mikrolasera, P_d mocą pompy i P_{th} jest mocą progową.

Nie sięgając do precyzyjnego opisu czynników, które wpływają na sprawność różniczkowa η można przyjąć, że η zależy od: sprawności kwantowej, czyli prawdopodobieństwa wzrostu inwersji obsadzeń w miarę absorpcji kolejnego fotonu, sprawności stoksowskiej określającej skuteczność przekształcenia promieniowania pompującego w promieniowanie wyjściowe lasera, geometrii dopasowania przestrzennego pompy i ośrodka laserowego oraz strat [205]. Wartość mocy progowej

W badaniach generacyjnych uzyskano wysoką sprawność różniczkową wynoszącą 56 % i niższe progi generacji dla kryształów Nd:YAG oraz niższą (36 %) sprawność i wyższe progi dla kryształów Nd:GGG. Wyniki badań generacyjnych mikrolaserów Nd:YAG i Nd:GGG przedstawiono na rys. 8.27.

8.7. Charakterystyki generacyjne mikrolaserów epitaksjalnych $\text{Cr}^{4+}:\text{GGG}/\text{Nd}:\text{GGG}$, $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}/\text{Nd}:\text{YAG}$

Pomiary generacji z pasywną modulacją dobroci rezonatorów z zastosowaniem struktur epitaksjalnych $\text{Cr},\text{Mg}:\text{GGG}/\text{GGG}$ i $\text{Cr},\text{Mg}:\text{YAG}/\text{YAG}$ przeprowadzono w układzie mikrolasera Nd:YAG pompowanego wzdłużnie przez diodę AlGaAs w reżimie pracy ciągłej zgodnie z przedstawionym na rys. 8.28. schematem.

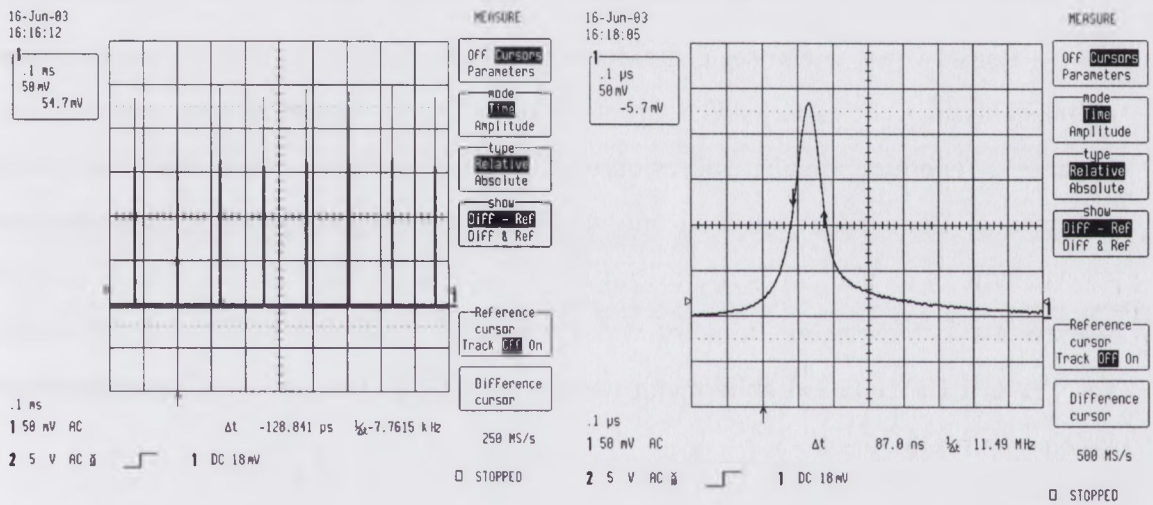


Rys. 8.28. Schemat układu mikrolasera do badania właściwości pasywnych modulatorów epitaksjalnych. AM – laserowy ośrodek czynny (mikrolaser Nd:YAG o grubości 1,8 mm i średnicy 4 mm), PQ – modulator o strukturze $\text{Cr},\text{Mg}:\text{GGG}/\text{GGG}$ lub $\text{Cr},\text{Mg}:\text{YAG}/\text{YAG}$, Z1 – dichroiczne zwierciadło wejściowe HT($\lambda=810$ nm) i HR($\lambda=1064$ nm), Z2 – sferyczne zwierciadło wyjściowe o transmisji $T = 5,8\%$.

Dla warstw $\text{Cr}^{4+}:\text{GGG}$ o niskiej koncentracji jonów Cr^{4+} $N_0 < 0,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ lub dla bardzo cienkich warstw epitaksjalnych o grubości nie przekraczającej 20 μm nie uzyskano pełnego przełączania strat rezonatora. Obserwowano płytkie modulowanie generowanej mocy wyjściowej mikrolasera i nie uzyskano generacji z zawężonym impulsem, co ilustrują oscylogramy przedstawione na rys. 8.29.

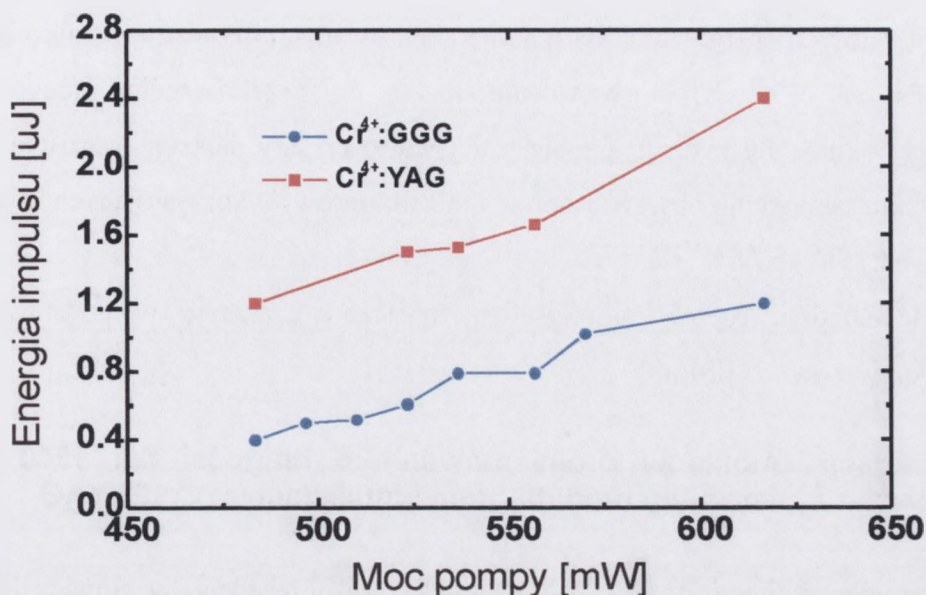
3,5 mm. Autorzy pracy [251] otrzymali ciąg oddzielnych, uporządkowanych impulsów różniących się natężeniem o czasie trwania w przedziale od 150 do 200 ns.

Dla modulatorów Cr,Mg:GGG/GGG o numerach 25T,28T,38T (tabela 8.2.) zaobserwowano stabilną generację monoimpulsów o czasie trwania poniżej 100 ns. Stosując modulator epitaksjalny Cr⁴⁺:GGG / GGG o koncentracji jonów Cr⁴⁺ wynoszącej $N_0 \geq 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ uzyskano dla mikrolasa Nd:YAG generację ciągu stabilnych impulsów o powtarzalnym czasie trwania i natężeniu, których obraz oscyloskopowy przedstawiono na rys. 8.31. Przy określonej koncentracji jonów Cr⁴⁺ w warstwie epitaksjalnej wartość transmisji początkowej T_0 zależy od grubości warstwy. Zmiana grubości warstwy, przy stałej koncentracji jonów Cr⁴⁺, powoduje zmianę T_0 i wpływa na czas trwania i energię generowanych monoimpulsów.

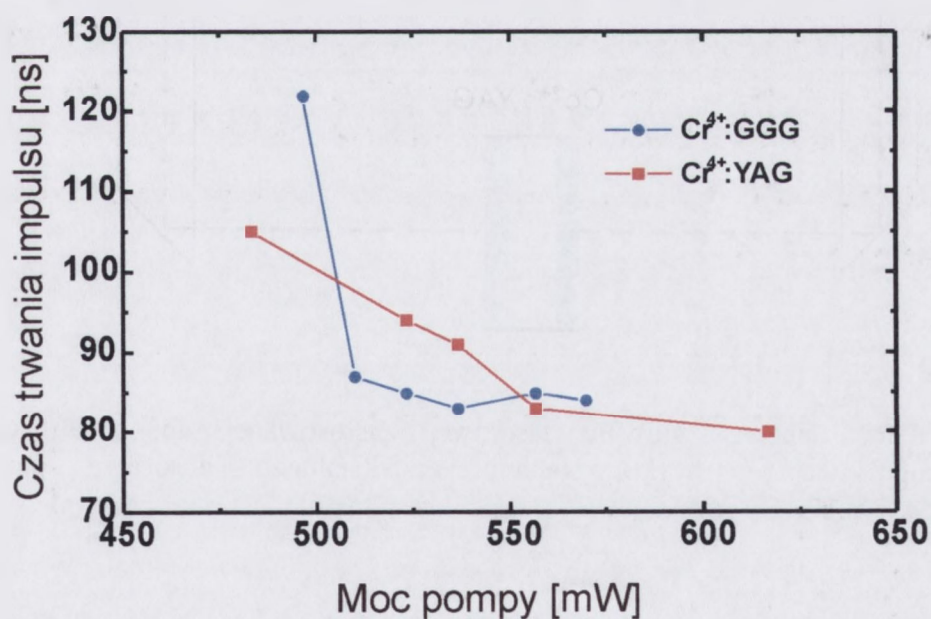


Rys. 8.31. Oscylogramy generacji mikrolasera Nd:YAG z zewnętrznym zwierciadłem wyjściowym i modulatorem epitaksjalnym Cr⁴⁺:GGG/GGG. Grubość warstwy modulatora $d = 100 \mu\text{m}$, $N_0 = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $T_0 = 77 \%$, $L_{\text{rez}} = 35 \text{ mm}$.

Na rys. 8.32. przedstawiono oscylogramy generacji monoimpulsowej mikrolasera epitaksjalnego Cr⁴⁺:YAG/Nd:YAG z naniesionym zwierciadłem wejściowym i wyjściowym. Zwierciadło wejściowe charakteryzuje wysoka wartość transmisji promieniowania pompującego i bliska zero wartość transmisji promieniowania generowanego $\lambda = 1064 \text{ nm}$. Transmisja zwierciadła wyjściowego dla promieniowania o długości fali $\lambda = 1064 \text{ nm}$ wynosiła 5,8 %.

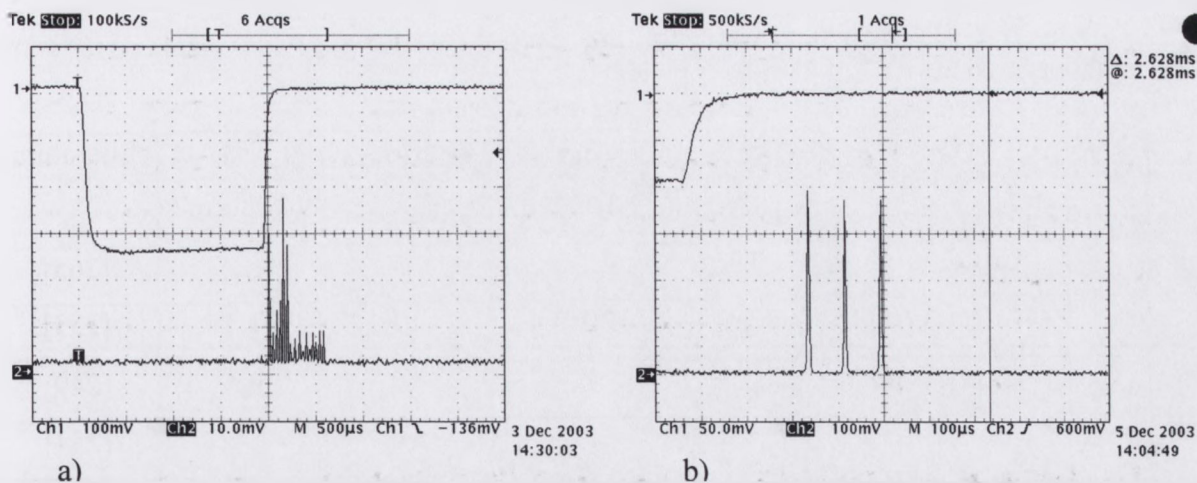


Rys. 8.34. Porównanie zależności energii generowanych impulsów dla mikrolasera Nd:YAG z modulatorami epitaksjalnymi Cr⁴⁺:GGG i Cr⁴⁺:YAG od mocy pompującej.



Rys. 8.35. Porównanie zależności czasu trwania generowanych impulsów mikrolasera Nd:YAG z modulatorami epitaksjalnymi Cr⁴⁺:GGG i Cr⁴⁺:YAG w funkcji mocy pompującej.

Dla mikrolaserów wykorzystujących absorbery z Cr⁴⁺:GGG obserwowano nasycanie się częstotliwości repetycji dla wysokich mocy (rys. 8.33). Efekt ten wynika prawdopodobnie z gorszych właściwości termicznych kryształów GGG, niższej przewodności i wyższej rozszerzalności cieplnej. Mikrolasery GGG generowały



Rys.8.37. Oscylogramy: a) generacji swobodnej i b) generacji z pasywną modulacją dobroci rezonatora strukturą $\text{Co}^{2+}:\text{YAG}/\text{YAG}/\text{Co}^{2+}:\text{YAG}$ na tle przebiegu impulsu pompującego o długości fali $\lambda = 1540 \text{ nm}$.

W układzie przedstawionym na rys. 8.36., stosując modulator epitaksjalny $\text{Co},\text{Mg}:\text{YAG}/\text{YAG}/\text{Co}^{2+}:\text{YAG}$ o początkowej transmisji $T_0 = 69,3 \%$, uzyskano generację monoimpulsu laserowego o energii 3 mJ i czasie trwania 87 ns. Parametry monoimpulsu laserowego, choć uzyskanego w rezonatorze przystosowanym do pracy z objętościowymi modulatorami, dowodzą, że osadzono warstwy $\text{Co},\text{Si}:\text{YAG}$ o własnościach umożliwiających ich wykorzystanie jako modulatorów dobroci rezonatorów laserowych.

8.9. Omówienie wyników badań spektroskopowych i generacyjnych cienkowarstwowych absorberów nieliniowych

Znajomość podstawowych parametrów spektroskopowych nieliniowego absorbera takich jak; absorpcyjne przekroje czynne σ_{GSA} , σ_{ESA} oraz koncentracja jonów Cr^{4+} lub Co^{2+} w pozycjach tetraedrycznych N_0 jest nieodzowna, ponieważ wielkości te występują w układach równań opisujących generację mikrorolasa z pasywną modulacją dobroci. Jak już kilkakrotnie wspomniano, literatura dotycząca epitaksji z fazy ciekłej warstw granatów domieszkowanych jonami Cr^{4+} jest bardzo skromna. Dostępne publikacje nie zawierają informacji o dynamice prześwietlania warstw wykazujących absorpcję nieliniową i o, będącym konsekwencją tych badań, wyznaczaniu absorpcyjnych przekrojów czynnych warstw czy też koncentracji jonów Cr^{4+} .

tabeli 8.6. Wartości te zostały określone z pomiarów zależności transmisji od gęstości energii padającego promieniowania. Analizę danych doświadczalnych przeprowadzono dla modelu nieliniowego absorbera wykazującego absorpcję ze stanów wzbudzonych. Wyniki uzyskane przez poszczególnych autorów zawarte w tabeli 8.6. dotyczą głównie kryształów $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$. Publikacje poświęcone kryształom $\text{Cr}^{4+}:\text{GGG}$ są nieliczne. Mimo, że kryształy $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ stały się już materiałem na stałe stosowanym w technice laserowej i wytwarzanie ich wyszło poza skalę laboratoryjną, istnieją rozbieżności w ocenie podstawowych parametrów spektroskopowych tych kryształów. Z tabeli 8.6. wynika, że publikowane wartości absorpcyjnych przekrojów czynnych różnią się o ponad rząd wielkości. Przyczyn tych rozbieżności upatrują autorzy pracy [249] w różnicy warunków technologicznych otrzymywania monokryształów $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$. Polemizuje z nimi Kiryanov i inni [252] wskazując na pewne błędy w przeprowadzeniu pomiarów i pominięcie w obliczeniach efektów cieplnych, wywołanych absorpcją promieniowania o dużym natężeniu, anizotropii centrów Cr^{4+} oraz nieliniowej zmiany współczynnika załamania. Wskazane niedopatrzenia, sugeruje Kiryanov, prowadzą do błędnego wyznaczenia σ_{GSA} , przeszacowania σ_{ESA} i niepoprawnego wniosku o wpływie technologii na te parametry.

Wyniki pomiarów transmisji w funkcji gęstości energii dla modulatora $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ przedstawione w pracy [256] posłużyły Burshteinowi i innym [246] do ponownego wyznaczenia σ_{GSA} i σ_{ESA} . W pracy [246] przyjęto zależność, która według autorów, dokładniej opisuje transmisję w obszarze niskich gęstości energii w porównaniu ze zbyt uproszczonym wyrażeniem z jakiego skorzystano w pracy [256]. Różnice w wartościach przekrojów czynnych okazały się duże, a mianowicie: $\sigma_{\text{GSA}} = 8,7 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ [256], $\sigma_{\text{GSA}} = 7 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ [246], $\sigma_{\text{ESA}} = 2,2 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ [256] oraz $\sigma_{\text{ESA}} = 2 \times 10^{-18}$ [246]. Konsekwencją przeliczenia wartości σ_{GSA} jest, jak wynika z pracy [246], bardziej zbliżona do rzeczywistej wartość obliczonej koncentracji $N_0 = 3,4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Koncentracja aktywnych centrów Cr^{4+} została wyliczona ze znanej zależności Beera – Lamberta:

$$T_0 = \exp(-\sigma_{\text{GSA}} N_0 L) \quad (8.13)$$

gdzie; T_0 jest transmisją absorbera o grubości L wyznaczoną z pomiarów T w obszarze słabego sygnału.

Tabela 8.7. Absorpcyjne przekroje czynne niektórych absorberów tlenkowych zawierających jony Co^{2+} w tetraedrycznych węzłach sieci oraz warstw Co,Si:YAG.

Lp	Kryształ	$\sigma_{\text{GSA}} (\lambda = 1540 \text{ nm})$ $\times 10^{-19} \text{ cm}^2$	$\sigma_{\text{GSA}}/\sigma_{\text{ESA}}$	Literatura
1	Warstwa epitaksjalna Co,Si:YAG	3 - 8	10 - 2,5	
2	Co^{2+} :YAG	8 ± 2	10	[39]
	Co^{2+} :YAG	9,2	-	[65, 258]
3	Co^{2+} :YSGG	7,2	-	[65, 258]
4	Co^{2+} :LiGa ₅ O ₈ (Co:LGO)	$2,5 \pm 0,4$	5	[258-259]
5	Co^{2+} :MgAl ₂ O ₄ (Co:MALO)	$3,5 \pm 0,6$	30	[258-259]
6	Co^{2+} :LaMgAl ₁₁ O ₁₉ (Co:LMA)	$1,2 \pm 0,4$	15	[258]

Wartość absorpcyjnego przekroju czynnego $\sigma_{\text{GSA}} (\lambda = 1540 \text{ nm})$ w modulatorach o strukturze granatu jest większa niż w pozostałych kryształach przedstawionych w tabeli 8.7. Stosunek $\sigma_{\text{GSA}}/\sigma_{\text{ESA}}$ jest korzystniejszy dla MALO i LMA w porównaniu z warstwami Co,Si:YAG. W otrzymanych warstwach Co,Si:YAG absorpcja ze stanów wzbudzonych jest silniejsza niż w kryształach Co:MALO i Co:LMA. Wartość absorpcyjnego przekroju czynnego σ_{GSA} jest porównywalna z wartością σ_{ESA} w objętościowym monokryształe Co^{2+} :YAG [39].

Kryterium przydatności otrzymanych warstw stanowiły wyniki pomiarów zmian dobroci mikrolaserów Nd:YAG z modulatorami Cr^{4+} :YAG i Cr^{4+} :GGG w warunkach pompowania diodowego. Jak wynika z rys. 8.33 – 8.35 w układzie mikrolasera Nd:YAG z modulatorem Cr^{4+} :GGG/GGG zaobserwowano generację ciągu impulsów o dłuższym czasie trwania, niższej energii i niższej częstotliwości repetycji, w porównaniu z mikrolaserem w konfiguracji Nd:YAG – Cr^{4+} :YAG/YAG. Pomiar przeprowadzono w układzie otwartego rezonatora z zewnętrznym sferycznym zwierciadłem wyjściowym bez naniesionych na powierzchnię modulatora warstw antyodbiciowych. Pomiar, wykonany w tych samych warunkach dla warstw Cr^{4+} :YAG (nr 22) i Cr^{4+} :GGG (nr 42) o zbliżonych wartościach T_0 , umożliwił porównanie parametrów generowanych impulsów dla dwóch różnych modulatorów oraz pokazały, że badane warstwy mogą pracować jako pasywne modulatory dobroci rezonatora w strukturach mikrolaserowych. Otrzymane wartości długości i energii impulsu, z uwagi

Wartości czasu trwania i energii impulsu generowanego przez laser na szkłe erbowym z pasywnym modulatorem epitaksjalnym Co,Si:YAG nie odbiegają od wartości otrzymanych z użyciem krystalicznych modulatorów objętościowych. Inne tlenkowe monokryształy domieszkowane jonami Co^{2+} , pracujące jako samonasycające się absorbery w układach laserowych ze szkłem erbowym, umożliwiały otrzymywanie impulsów o czasach trwania i energiach przedstawionych w tabeli 8.8.

Tabela 8.8. Parametry impulsów laserowych o długości fali 1540 nm generowanych w układach laserowych na szkłe erbowym z pasywnymi modulatorami wykonanymi z kryształów tlenkowych zawierających jony Co^{2+} w pozycjach tetraedrycznych.

Absorber nieliniowy	T_0 [%]	Energia impulsu [mJ]	Długość impulsu (FWHM) [ns]	Literatura
$\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$	81	8	70	[258]
	83	16	50	
$\text{Co}^{2+}:\text{LiGaO}_3$ (Co:LGO)	83	8	70	[258]
$\text{Co}^{2+}:\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ (Co:LMA)	75	4,5	45	[258]
$\text{Co}^{2+}:\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$	75	3,5	40	[258]
$\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$		2,7	56	[258]
$\text{Co}^{2+}:\text{YAG}$	58	1	88	[65]
Co,Si:YAG warstwa epitaksjalna	69	3	87	

Dane literaturowe zestawione w tabeli 8.8. pozwalają na usytuowanie opracowanego w niniejszej pracy modulatora epitaksjalnego Co,Si:YAG na tle pozostałych, tlenkowych absorberów nieliniowych zawierających jony Co^{2+} . Bezpośrednie porównanie charakterystyk generowanych impulsów może być mylące, gdyż wyniki te zostały otrzymane przez autorów stosujących rezonatory laserowe o różnej konfiguracji, rozmiarach i geometrii, co musiało mieć wpływ na parametry impulsów.

Nie zaobserwowano generacji monoimpulsów promieniowania o długości fali 1540 nm przez mikrolaserową strukturę epitaksjalną $\text{Co}^{2+}:\text{YAG}/\text{Er},\text{Yb}:\text{YAG}$ z zewnętrznymi zwierciadłami, pompowaną promieniowaniem diody z InGaA. Warunkiem powodzenia jest napylenie dichroicznych zwierciadeł wejściowego i

9. Podsumowanie rozprawy i wnioski

W ramach rozprawy opracowano technologię epitaksji z fazy ciekłej warstw granatów itrowo - glinowego i gadolinowo - galowego o właściwościach i parametrach zapewniających ich wykorzystanie w dwóch rodzajach laserów ciała stałego, a mianowicie: planarnych laserach falowodowych i mikrolaserach epitaksjalnych z pasywną modulacją dobroci rezonatora. Warstwy granatów domieszkowano jonami z grupy lantanowców: neodymu, prazeodymu i iterbu oraz jonami metali przejściowych chromu i kobaltu. Wzrost warstw granatów w procesie epitaksji z fazy ciekłej zachodził w warunkach izotermicznych z przechłodzonego roztworu wysokotemperaturowego.

Do charakteryzacji otrzymanych struktur epitaksjalnych, obok pomiarów spektroskopowych, eksperymentów wzbudzeniowych i generacyjnych, posłużyły również takie techniki pomiarowe jak: wysokorozdzielcza dyfraktometria rentgenowska oraz mikrointerferometria uzupełnione pomiarami elektronowego rezonansu spinowego.

Określenie składów wyjściowych i ustalenie warunków procesu epitaksji umożliwiło otrzymanie szeregu nowych warstw falowodowych i warstw o absorpcji nieliniowej.

Najważniejsze rezultaty rozprawy, dotyczące technologii warstw granatów YAG i GGG, obejmują:

1. Wyznaczenie entalpii rozpuszczania kryształu YAG na podstawie zbadania i analizy zmian temperatury nasycenia roztworu wysokotemperaturowego w funkcji składu wyjściowego. Przy analizie rozpuszczalności fazy granatu YAG w rozpuszczalniku, jakim są tlenki $PbO + B_2O_3$ skorzystano po raz pierwszy z modelu Van Erka zakładając, że roztwór wysokotemperaturowy jest rozcieńczonym roztworem jonowym.
2. Określenie po raz pierwszy wpływu stężenia tlenków RE_2O_3 ($RE = Nd, Pr, Ho, Yb, Lu$) i Ga_2O_3 w roztworze wysokotemperaturowym na temperaturę nasycenia roztworu. Zależność ta umożliwiała w ramach przyjętego modelu rozpuszczalności ustalenie składów wyjściowych przeznaczonych do epitaksji szeregu warstw falowodowych.
3. Opracowanie technologii epitaksji warstw YAG domieszkowanych jonami Nd, Pr i Yb w tym po raz pierwszy warstw Pr:YAG. Otrzymanie warstw YAG o znacznie wyższej, niż możliwa do uzyskania w procesie Czochralskiego, koncentracji jonów Pr i Nd.

Najistotniejsze rezultaty badań generacyjnych struktur falowodowych i struktur mikrolaserowych obejmują:

1. Uzyskanie, dla struktury falowodowej Nd, Lu, Ga:YAG w układzie rezonatora FP przy pompowaniu promieniowaniem o długości fali 514 nm, akcji laserowej przy niskich mocach progowych około 25 mW i wysokiej sprawności różniczkowej 40 % co wskazywało na niską wartość strat rozłożonych nie przekraczającą 0,1 dB/cm.
2. Zaobserwowanie dla mikrolasera Nd:YAG z modulatorami epitaksjalnymi Cr⁴⁺:GGG/GGG i Cr⁴⁺:YAG/YAG generacji ciągu impulsów promieniowania laserowego o długości fali 1064 nm przy pompowaniu diodowym na długości fali 808 nm.
3. Uzyskanie w epitaksjalnej strukturze mikrolaserowej Cr⁴⁺:YAG/Nd³⁺:YAG z osadzonymi zwierciadłami rezonatora impulsów o czasie trwania od 0,8 do 2 ns, energii do 6 μJ, mocy szczytowej 3 kW z częstotliwością repetycji do 15 kHz.
4. Otrzymanie w układzie lasera na szkle erbowym z pasywnym modulatorem dobroci rezonatora w postaci struktury epitaksjalnej Co, Si:YAG/YAG uporządkowanego ciągu impulsów promieniowania laserowego o długości fali 1540 nm.

Całość prac technologicznych, wykonanych badań strukturalnych, optycznych i generacyjnych składających się na przedstawianą rozprawę pozwalają na sformułowanie dwóch zasadniczych wniosków:

1. w procesach epitaksji z fazy ciekłej otrzymano struktury falowodowe, struktury z warstwą absorbera samonasycającego się i struktury mikrolaserowe z warstwą modulatora pasywnego, których właściwości i jakość są odpowiednie do zastosowań w pompowanych diodowo miniaturowych laserach ciała stałego,
2. proces epitaksji umożliwił, zarówno wzrost warstw o wysokiej jakości optycznej i właściwościach spektroskopowych właściwych laserowym kryształom granatów, jak i warstw monokrystalicznych silnie domieszkowanych o właściwościach nie mających odpowiednika w kryształach granatów wyhodowanych metodą Czochralskiego.

Przedstawione wyniki i podsumowujące je wnioski wskazują, że postawione w pracy tezy zostały udowodnione.

6. M. Malinowski, M. Kaczkan, R. Piramidowicz, Z. Frukacz J. Sarnecki, *Cooperative emission in $\text{Yb}^{3+}:\text{YAG}$ planar epitaxial waveguides*. J.Luminescence, 2001, vol. 94-95, 9-33
7. J. Sarnecki, M. Malinowski, J. Skwarcz, R. Jabłoński, K. Mazur, D. Litwin, J. Sass, *Liquid phase epitaxial growth and characterization of $\text{Nd}:\text{YAG}/\text{YAG}$ structures for thin film lasers*. Proceedings SPIE 2000, vol.4237, 5-10
8. M. Malinowski, J. Sarnecki, R. Piramidowicz, P. Szczepański, W. Woliński, *Epitaxial $\text{RE}^{3+}:\text{YAG}$ planar waveguide lasers*, Opto-Electron.Rev., 2001, vol. 9 nr 1, 67-74
9. R. Jabłoński, J.Sarnecki, K. Mazur, J. Sass, J. Skwarcz, *ESR and X-ray diffraction measurements of Nd substituted yttrium aluminum garnet films*, J.Alloys Comp., 2000, vol. 300-301, 316-321
10. J. Sarnecki, *Wzrost z fazy ciekłej i charakteryzacja laserowych struktur falowodowych $\text{Nd}:\text{YAG}/\text{YAG}$* , Mater.Elektron., 2000, nr 4, 5-24
11. M. Malinowski, R. Piramidowicz, J. Sarnecki, W. Woliński, *Infrared-to-blue-wavelength upconversion in $\text{GGG}:\text{Pr}^{3+}$ thin film grown by liquid phase epitaxy*, J.Phys.:Condens.Matter, 1998, vol. 10, 1909-1916

Ponadto, wyniki badań były prezentowane na następujących konferencjach:

1. J. Sarnecki, K. Kopczyński, J. Skwarcz, Z. Mierczyk, J. Młyńczak, *Liquid-phase epitaxy growth and characterization of $\text{Co},\text{Si}:\text{YAG}$ thin film saturable absorber*, EPS-QEOD Europhoton Conference on Solid-State and Fiber Coherent Light Sources. Lausanne, Switzerland 29.08-03.09 2004, poster
2. K. Kopczyński, J. Sarnecki, Z. Mierczyk, J. Skwarcz, M. Kwaśny, J. Młyńczak, *$\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}/\text{Mg}^{2+} \text{Cr}^{4+}:\text{GGG}$ passively Q-switched microchip lasers*. SIOEL 2004/The 7th Symposium of Optoelectronics. Bucharest, Romania 28.10-29.10 2004 (komunikat)
3. J. Sarnecki, K. Kopczyński, *Yb and Nd doped YAG epitaxial layers for waveguide lasers*. SIOEL 2004/The 7th Symposium of Optoelectronics. Bucharest, Romania 28.10-29.10 2004 (komunikat)
4. J. Sarnecki, K. Kopczyński, Z. Mierczyk, J. Skwarcz, J. Młyńczak, *Passively q-switched microchip laser structures grown by the liquid phase epitaxy*. ELTE'2004/Technologia Elektronowa:VIII Konferencja Naukowa. Stare Jabłonki, Polska 19.04-22.04 2004 (poster), Book of extended abstracts, 342-343
5. M. Nakielska, A. Wnuk, J. Sarnecki, G. Gawlik, M. Malinowski, *$\text{Pr}:\text{YAG}$ channel waveguides fabricated by H^+ ion implantation*. ELTE'2004/Technologia Elektronowa:VIII Konferencja Naukowa. Stare Jabłonki, Polska 19.04-22.04 2004 (poster), Book of extended abstracts, 320-321
6. K. Kopczyński, M. Kwaśny, J. Młyńczak, A. Gietka, J. Sarnecki, J. Skwarcz, *Mikrolasery VIS i IR*, Optoelektronika 2004:Konferencja/Konsorcjum Polska, Optoelektronika. Poznań, Polska 14.06-15.06 2004, Komunikaty. s.1-3
7. J. Sarnecki, K. Kopczyński, J. Skwarcz, Z. Mierczyk, J. Młyńczak, *The epitaxial $\text{Co}^{2+}:\text{YAG}$ layers for passively Q-switched $1.3\mu\text{m}$ - $1.5\mu\text{m}$ microlasers*. CLEO/EUROPE-EQEC'03 Conference on Lasers and Electro-Optics/Europe European Quantum Electronics Conference, Munich, Germany 22.06-27.06 2003, Postdeadline Papers (komunikat), CP2-5-THU
8. K. Kopczyński, J. Sarnecki, J. Skwarcz, M. Kwaśny, J. Młyńczak, S.B. Ubizski, I.M. Syvorotka, S. Melnyk, A. Matkovski, *Optical and laser properties of epitaxially grown passively Q-switched $\text{Cr}^{4+}:\text{GGG}/\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$* ,

Symposium Techniki Laserowej, Szczecin-Świnoujście, 27.09-01.10 1999
Komunikaty, 39-43

21. R. Jabłoński, J. Sarnecki, M. Mazur, J. Sass, J. Skwarcz, *ESR and X-ray diffraction measurements of Nd substituted yttrium aluminium garnet films*. RES'2/3rd International Winter Workshop on Spectroscopy and Structure of Rare Earth Systems. Szklarska Poręba, Poland 27.04 - 01.05 1999 (komunikat)
22. J. Sarnecki, J. Skwarcz, M. Malinowski, R. Piramidowicz, *Liquid phase epitaxial growth of Er:YAG and Pr:GGG thin films*. ICSSC'98/International Conference on Solid State Crystals - Materials Science and Applications. Zakopane, Poland 12.10 - 16.10 1998

10. Bibliografia

- [1] J. P. Van der Ziel, W. A. Bonner, L. Kopf and L. G. Van Uitert, *Coherent emission from Ho³⁺ ions in epitaxially grown thin aluminium garnet films*, Phys. Letters **42A**, 1972, 105 – 106
- [2] J. P. Van der Ziel, W. A. Bonner, L. Kopf, S. Singh, and L. G. Van Uitert, *Laser oscillation from Ho³⁺ and Nd³⁺ ions in epitaxially grown thin aluminium garnet films*, Appl. Phys. Lett. **22**, 1973, 656 – 657.
- [3] J. J. Zayhowski, A. Mooradian, *Single frequency microchip Nd lasers*, Opt. Lett., **14**, 1989, 24-26
- [4] J. J. Zayhowski, *Microchip lasers*, OSA Proc. Adv. Solid State Lasers **5**, 1991, 713 – 720
- [5] W. A. Bonner, *Epitaxial growth of garnets for thin film lasers*, J. of Electronic Materials **3**, 1974, 193 – 208
- [6] J. G. Grabmaier, R. D. Plättner, P. Möckel, and W. W. Krühler, *Liquid phase epitaxy of Nd³⁺ doped YAG layers by the dipping technique*, J. of Crystal Growth **34**, 1976, 280 – 284
- [7] P. Möckel, R. D. Plättner, W. W. Krühler, A. Reichelt and J.G. Grabmaier, *Miniature Neodymium Lasers (MNL) as possible transmitters for fiber – optic communication systems*, Siemens Forschung und Entwicklung Berichten **5**, 1976, 296 – 302
- [8] B. Ferrand, D. Pelenc, I. Chartier and Ch. Wyon, *Growth by LPE of Nd:YAG single crystal layers for waveguide laser applications*, J. of Cryst. Growth **128**, 1993, 966-969
- [9] D. Pelenc, B. Chambaz, I. Chartier, B. Ferrand, Ch. Wyon, D. P. Shepherd, D. C. Hanna, A. C. Large, A. C. Tropper, *High slope efficiency and low threshold in diode-pumped epitaxially grown Yb:YAG waveguide laser*, Opt. Comm. **115**, 1995, 491-497
- [10] A. Rameix, C. Borel, B. Chambaz, B. Ferrand, D.P. Shepherd, T.J. Warburton, D.C. Hanna, A.C. Tropper, *An efficient diode-pumped 2 μm Tm:YAG waveguide laser*, Opt. Comm., **141**, 1997, 239-243
- [11] D. P. Shepherd, A. C. Large, T. J. Warburton, A. C. Tropper, D. C. Hanna, C. Borel, A. Rameix, Ph. Thony, B. Ferrand, S. Guy, B. Jacquier and M. F. Joubert, *Epitaxial Tm:YAG waveguide lasers at 2 μm and upconversion fluorescence in the blue and UV regions*, CLEO Europe, Amsterdam 1994, CPD 1.8, 15-17
- [12] A. C. Large, D. C. Hanna, D. P. Shepherd, A. C. Tropper, T. J. Warburton, C. Borel, B. Ferrand, A. Rameix, Ph. Thony, F. Auzel, *Low threshold 1,64 μm operation of Yb,Er:YAG waveguide laser*, CLEO Europe, Amsterdam 1994, CMF4, 19
- [13] M. Malinowski, R. Piramidowicz, J. Sarnecki, W. Woliński, *Infrared-to-blue-wavelength upconversion in GGG:Pr³⁺ thin film grown by liquid phase epitaxy*, J. Phys. Condens. Matter, **10**, 1998, 1909-1916
- [14] E. Molva, *Microchip lasers*, mst news **20/97**, 1997, 26 – 28
- [15] J. Zayhowski, C. Dill III, *Diode-pumped passively Q-switched picosecond microchip lasers*, Opt. Lett. **19**, 1994, 1427 – 1429
- [16] J. Zayhowski, *Passively Q – Switched Microchip Lasers and Applications*, Rev. Laser. Eng., **26**, 1998, 841
- [17] Materiały z witryny internetowej University of St. Andrews, www.st-andrews.ac.uk/~bds2/review.htm
- [18] B. Ferrand, B. Chambaz, M. Couchaud, *Liquid phase epitaxy: A versatile technique for the development of miniature optical components in single crystal dielectric media*, Opt. Mat. **11**, 1999, 101-114.
- [19] S.B. Ubizskii, L.M. Syvorotka, S.S. Melnyk, A.O. Matkowski, K. Koczyński, Z. Mierczyk, Z. Frukacz, *Growth and characterization of YAG:Cr³⁺ epitaxial films*, Proc. SPIE, **3724**, 1999, 353-357

- [45] I. J. Miller, A. J. Alcock, J. E. Bernard, *Experimental investigation of Cr⁴⁺:YAG as a passive Q-switch*, OSA Proc. Adv. Solid State Lasers **13**, 1992, 322 –
- [46] P. Yankov, *Cr⁴⁺:YAG Q-switching of Nd:hoist laser oscillators*, J. Phys. D: Appl. Phys. **27** 1994, 1118-1122
- [47] Y. Shimony, Y. Kalisky, B. T. H. Chai, *Quantitative studies of Cr⁴⁺:YAG as a saturable absorber for Nd:YAG laser*, Opt. Mater. **4**, 1995, 547 – 551
- [48] Y. Shimony, Z. Burshtein, A. Ben-Amar Baranga, Y. Kalisky, M. Strauss, *Repetitive Q-switching of CW Nd:YAG laser using Cr⁴⁺:YAG saturable absorbers*, IEEE J. of Quantum Electronics, **32**, 1996, 305 – 310
- [49] Y. Kalisky, A. Ben-Amar Baranga, Y. Shimony, M. R. Kokta, *Cr⁴⁺:YAG doped garnets: novel laser materials and non-linear saturable absorbers*, Opt. Mat. **8**, 1997, 129 – 134
- [50] B. Lipavsky, Y. Kalisky, Z. Burshtein, Y. Shimony, S. Rotman, *Some optical properties of Cr⁴⁺ - doped crystals*, Opt. Mat. **13**, 1999, 117 – 127
- [51] Z. Frukacz, T. Łukasiewicz, M. Malinowski, Z. Mierczyk, *Growth of Cr⁴⁺:YAG crystals for applications in laser technique*, Proc. SPIE **2373**, 1995, 74-78
- [52] A. Sugimoto, Y. Nobe, K. Yamagishi, *Crystal Growth and optical characterization of Cr,Ca:Y₃Al₅O₁₂*, J. of Cryst. Growth **140**, 1994, 349-354
- [53] Z. Mierczyk, F. Frukacz, J. Kisielewski, *Influence of charge state of chromium ions on the bleaching dynamics of YAG:Cr⁴⁺ non-linear absorbers*, Proc. SPIE **3186**, 1997, 180-183
- [54] Z. Mierczyk, J. Kisielewski, A. Okhrimchuk, Z. Frukacz, *Monokryształy YAG:Cr⁴⁺ do pasywnej modulacji dobroci rezonatora lasera YAG:Nd*, Materiały Elektroniczne **24**, 1996, 15-27
- [55] S.E. Stokowski, M.R. Randles and R.G. Morris, *Growth and characterization of large Nd,Cr:GSGG crystals for high-average-power slab lasers*, IEEE J. Quant. Electron., **24**, 1988, 934-948
- [56] IEC Standard EN 825-1, *Safety of laser product. Equipment classification, requirements and user's guide*, 1993
- [57] *American National Standards for the Safe Use of lasers*, ANSI, Z 136, 1993
- [58] S. Taccheo, P. Laporta, S. Longhi, C. Svelto, *Experimental analysis and theoretical modeling of a diode-pumped Er:Yb:glass microchip laser*, Opt. Lett. **20**, 1995, 889-891
- [59] P. Thony, B. Ferrand, E. Molva, *1.55 μm passive Q-switched microchip laser*, OSA TOPS Adv. Solid State Lasers **19**, 1998, 150-154
- [60] Z. Mierczyk, K. Koczyński, A. Gietka, Z. Frukacz, T. Łukasiewicz, J. Kisielewski, *Otrzymywanie i badanie własności optycznych i laserowych monokryształów YAG domieszkowanych Er³⁺ i Yb³⁺*, Materiały Elektroniczne **27**, 1999 nr 1/4, 13-22
- [61] M. B. Camargo, R. D. Stultz, M. Birnbaum, *Passive Q-switching of the Erbium:Glass Laser using Er³⁺:CaF₂*, OSA TOPS Adv. Solid State Lasers **1**, 1996, 454-457
- [62] R. E. Peale, H. Weidner, W. A. McClintic, *Er³⁺:Sr₅(VO₄)₃F A Potential Passive Q-Switch for Er-Glass Lasers*, OSA Proc. Adv. Solid State Lasers, **24**, 1995, 519-522
- [63] V. P. Mikhailov, K. V. Yumashew, L. A. Denisov, P. V. Prokoshin, N. N. Posnov, D. Vivien, R. Moncorge, B. Ferrand, Y. Guyot, *Passive Q-switch performance at 1.3 μm (1.5 μm) and nonlinear spectroscopy of Co²⁺:MgAl₂O₄ and Co₂:MgAl₁₁O₁₉ crystals*, OSA TOPS Adv. Solid State Lasers **26**, 1999, 317-324
- [64] V. P. Mikhailov and N. V. Kuleshov, *Picosecond spectroscopy of excited states in transition-metal-ion doped new laser materials*, OSA Proc. Adv. Solid State Lasers, **15**, 1993, 320-324
- [65] R. D. Stultz, M. B. Camargo and M. Birnbaum, *Divalent uranium and cobalt saturable Q-switches at 1.5 μm*, OSA Proceedings on Advanced Solid-State Lasers **24**, 1995, 460-464
- [66] E. Gregor, D. E. Nieuwsma, R. D. Stultz, *20 Hz Eyesafe Laser Rangefinder for Air Defense*, Proc. SPIE **1207**, 1990, 124-134

- [86] N. Sugimoto, Y. Ohishi, Y. Katoch, A. Tate, M. Shimikozono, and S. Sudo, *A ytterbium- and neodymium-co-doped yttrium aluminum garnet-buried channel waveguide laser pumped at 0,81 μm* , Appl. Phys. Lett. **67**, 1995, 582-584
- [87] M. Shimikozono, N. Sugimoto, A. Tate, and Y. Katoch, *Room-temperature operation of Yb-doped $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ buried channel waveguide laser at 1.025 μm wavelength*, Appl. Phys. Lett. **68**, 1996, 2177-2179
- [88] D. S. Gill, A. A. Anderson, R. W. Eason, T. J. Warburton, *Laser operation of an Nd: $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ thin-film optical waveguide fabricated by pulsed laser deposition*, Appl. Phys. Lett. **69**, 1996, 10-12
- [89] A. A. Anderson, C. L. Bonner, D. P. Shepherd, R. W. Eason, Ch. Grivas, D. S. Gill, N. Vainos, *Low loss(0.5 dB/cm) Nd: $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ waveguide laser grown by pulsed laser deposition*, Opt. Comm. **144**, 1997, 183-186
- [90] A. Rameix, C. Borel, B. Chambaz, B. Ferrand, D. P. Shepherd, T. J. Warburton, D. C. Hanna, A.C.Tropper, *An efficient, diode-pumped, 2 μm Tm:YAG waveguide laser*, Opt. Comm. **142**, 1997, 239-243
- [91] C. A. A. Brown, C. L. Bonner, T. J. Warburton, D. P. Shepherd, , A. C. Tropper, D. C. Hanna, *Thermally bonded planar waveguide lasers*, Appl. Phys. Lett. **71**, 1997, 1139-1141
- [92] C. L. Bonner, T. Bhutta, D. P. Shepherd, A. C. Tropper, *Double clad Structures and Proximity Coupling for Diode-Bar-Pumped Planar Waveguide Lasers*, IEEE J. of Quant. Elect. **36**, 2000, 236-242
- [93] J. I. Mackenzie, S. C. Mitchell, R. J. Beach, H. E. Meissner and D. P. Shepherd, *15 W diode-side-pumped Tm:YAG waveguide laser at 2 μm* , Elect. Lett. **37**, 2001, 898-899
- [94] J. I. Mackenzie, C. Li, and D. P. Shepherd, H. E. Meissner, S. C. Mitchell, *Longitudinally diode-pumped Nd:YAG double-clad planar waveguide laser*, Opt. Lett. **26**, 2001, 698-700
- [95] D. P. Shepherd, S. J. Hettrick, C. Li, J. I. Mackenzie, R. J. Beach, S. C. Mitchell and H. E. Meissner, *High-power planar dielectric waveguide lasers*, J. Phys. D: Appl. Phys. **34**, 2001, 2420-2432
- [96] J. I. Mackenzie, C. Li, D. P. Shepherd, R. J. Beach, and S. C. Mitchell, *Modeling of High-Power Continuous-Wave Tm:YAG Side-Pumped Double-Clad waveguide Lasers*, IEEE J. of Quant. Elect. **37**, 2002, 222-230
- [97] H. J. Levenstein, S. Licht, R. W. Landorf, and S. L. Blank, *Growth of high-quality garnet thin films from supercooled melts*, Appl. Phys. Lett. **19**, 1971, 486-488
- [98] G. S. Almasi and Yeong S. Lin, *An Analytical Design Theory for Field-Access Bubble Domain Devices*, IEEE TRANS. ON MAGNET. **MAG-12**, 1976, 160-202
- [99] J. M. Robertson, M. W. Van Tol, J. P. H. Heynen, W. H. Smits and T. De Boer, *Thin Single Crystalline Phosphor Layers Grown by Liquid Phase Epitaxy*, Philips J. Res. **35**, 1980, 354-371
- [100] J. M. Robertson, M. W. Van Tol, *Cathodoluminescent garnet layers*, Thin Solid Films **114**, 1984, 221-240
- [101] E. Kubota, M. Shimokozono, Y. Katoh, *LPE growth of yttrium-lutetium, indium-gallium garnet films for optical waveguide formation on a GGG substrate*, J. of Cryst. Growth **191**, 1998, 501-511
- [102] V. V. Randoshkin, A. M. Belovolov, M. I. Belovolov, N. V. Vasil'eva, E. M. Dianov, K. V. Stashun, M. I. Timoshechkin *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
- [103] V. V. Randoshkin, N. V. Vasil'eva, A.V. Vasil'ev, V. G. Plotnichenko, S. V. Lavrishchev, A. M. Saletzkii , K. V. Stashun, N. N. Sysoev, A. N. Chuirkin *Liquid-phase epitaxy and optical absorption of gadolinium-gallium garnet films grown from a PbO-B2O3 solution melt on $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ substrates*, Physics of the Solid State **43**, 2001, 1659-1664
- [104] L. Zhang, P. D. Townsend, P. J. Chandler and A. J. Silversmith, *Upconversion in ion implanted Er:YAG waveguides*, Elect. Lett. **30**, 1994, 1063-1064

- [126] L. E. Bausa, A. Munoz-Yague, *Nd³⁺ incorporation in CaF₂ layers grown by molecular beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **19**, 1991, 152-154
- [127] A. Munoz-Yague, C. Fontaine, E. Daran, *Molecular Beam Epitaxy Growth of Rare-Earth Doped Monocrystalline CaF₂ Layers*, Ecole de Physique des Houches, 13-23 Juin 1994, vol I, 18-40
- [128] F. Lahoz, E. Daran, C. Serrano, F. Lahoz, *CaF₂:Yb³⁺+Pr³⁺ codoped waveguides grown by molecular beam epitaxy for 1.3 μm applications*, Appl. Phys. Lett. **74**, 1999, 1060-1062
- [129] X. Zhang, E. Daran, C. Serrano, F. Lahoz, *Up-conversion fluorescence in MBE-grown Nd³⁺ doped LaF₂/CaF₂ waveguides*, J. Lumin. **87-89**, 2000, 1011-1013
- [130] J. E. Davies, E. A. D. White and J. D. C. Wood, *A study of parameters to optimise the design of LPE dipping apparatus*, J. Cryst. Growth **27**, 1974, 227-240
- [131] B. F. Stein, *Growth of garnet films by liquid phase epitaxy*, AIP Con. Proc. **18**, 1974, 48-62
- [132] J. Sarnecki, J. Skwarcz, *Epitaksja warstw Er:YAG z fazy ciekłej*, Materiały Elektroniczne **25**, 1997, 4-17
- [133] R. D. Henry, J. Sothe, *Measurement of the Physical Thickness and Refractive Index of Thin Epitaxial Garnet Films*, Mat. Res. Bull. **12**, 1977, 727-734
- [134] F. Holtzberg and E. A. Giess in Ferrites eds. Y. Hoshino, S. Iida and M. Sugimoto, Proc. Int. Conf. 1970, 296-302, Univ. Tokyo Press, Tokyo
- [135] R. Ghez and E. A. Giess, *The temperature dependence of garnet liquid phase epitaxial growth kinetics*, J. Cryst. Growth **27**, 1974, 221-226
- [136] S. L. Blank and J. W. Nielsen, *The growth of magnetic by liquid phase epitaxy*, J. Cryst. Growth **17**, 1972, 302-311
- [137] F. B. Stein and R. M. Josephs in Magnetism and Magnetic Materials, eds. C. D. Graham Jr. and J. J. Rhyne, AIP Con. Proc. **10**, 1973, 329-332
- [138] A. E. Morgan, *Liquid phase epitaxial growth kinetics of magnetic garnet films grown by isothermal vertical dipping from unstirred fluxed melts*, J. Cryst. Growth **27**, 1974, 266-273
- [139] W. Van Erk, *The growth kinetics of garnet liquid phase epitaxy using horizontal dipping*, J. Cryst. Growth **43**, 1978, 446-456
- [140] W. Van Erk, *A solubility model for Rare-earth iron garnets in a PbO/B₂O₃ solution*, J. Cryst. Growth **46**, 1979, 539-550
- [141] M. Temkin, cytowane za: *Crystal Growth from High – Temperature Solutions*, ed. D. Elwell and H. J. Schell, Academic Press, New York and London, 1975
- [142] E. Brian Smith, *Podstawy termodynamiki chemicznej*, PWN, Warszawa, 1990
- [143] H. Buchowski, W. Ufnalski, *Przemiany i równowagi fazowe- termodynamika roztworów*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 1994
- [144] E. A. Giess, M. M. Faktor, R. Ghez and C. F. Guerci, *Gadolinium gallium garnet liquid phase epitaxy and the physical chemistry of garnet molten solutions*, J. Cryst. Growth **56**, 1982, 576-580
- [145] H. J. Jonker, *Investigation of the phase diagram of the system PbO-B₂O₃-Fe₂O₃-Y₂O₃ for the growth of single crystals of Y₃Fe₅O₁₂*, J. Cryst. Growth **28**, 1975, 231-226
- [146] R. A. Laudise, *The growth of single crystals*, Prentice-Hall. Inc. Englewood Cliffs, New Jersey, 1970
- [147] J. A. Burton, C. R. Prim and W. Slichter, J. Chem. Phys. **21**, 1953, 1987
- [148] H. J. Jonker, A. E. Morgan and H. W. Werner, *Secondary ion mass spectrometry of compositional changes in garnet films*, J. Cryst. Growth **31**, 1975, 387-391
- [149] J. Cermak and M. Nevřiva, *Distribution coefficients of the (Y,Lu,Sm,Ca)₃(Fe,Ge)₅O₁₂ garnet system*, J. Cryst. Growth **66**, 1984, 221-227
- [150] T. Kasai, F. Ishida, M. Ezawa and A. Misumi, *Distribution coefficients in (YSmLuCa)₃(FeGe)₅O₁₂ film growth*, Mat. Res. Bull. **16**, 1981, 291-297
- [151] J. Sarnecki, *Określenie koncentracji jonów Ga³⁺ w cienkich warstwach magnetycznych granatów*, Materiały Elektroniczne Nr 1, 1982, 22-32

- [176] M. Koziarowska, J. Sarnecki, M. Palczewska, *Electron Spin Resonance Study of Yttrium Aluminium Garnet Flims Doped with Nd and Yb Ions*, *Radiation Effects & Defects in Solids*, **158**, 2003, 299-303
- [177] W. Brzyska, *Lantanowce i aktynowce*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1987
- [178] J. W. Carson, R. L. White, *Paramagnetic Resonance of Yb³⁺ in Aluminum and Gallium Garnets* *J. Appl. Phys.*, **31**, 1960, 53S-54S
- [179] M. Ball, G. Garton, M. J. Leask, D. Ryan, W. P. Wolf, *Low-temperature magnetic properties of some rare earth garnet compounds* *J. Appl. Phys.*, **32**, 1961, 267S-269S.
- [180] M. Palczewska, informacja prywatna – dane niepublikowane
- [181] Ch. Pool, *Electron Spin Resonance*, John Wiley & Sons, New York 1967
- [182] E. Antic-Fidancev, J. Hölsä, M. Lastusaari, and A. Lupei, *Dopant-host relationships in rare-earth oxides and garnets doped with trivalent rare-earth ions*, *Phys. Rev. B* **64**, 2001, 195108
- [183] R. Wolfe, M. D. Struge, F. R. Merritt, L. G. Van Uitert, *Facet-related site selectivity for rare-earth ions in yttrium aluminium garnet*, *Phys. Rev. Lett.*, **26**, 1971, 1570-
- [184] W.P. Wolf, M. Ball, M. T. Hutchings, M. J. M. Leask and A. F. G. Wyatt, *The Magnetic Properties of Rare Earth ions in Garnets*, *J. Phys. Soc. Jap.*, **17**, suppl. B1, 1962, 443-447
- [185] J. Sarnecki, K. Kopczyński, *Falowodowe struktury laserowe Yb,Nd:YAG/YAG*, *Mat. Elektr.*, **30**, 2002, 5-19
- [186] D. Schaltiel, and W. Low, *Anisotropic Broadening of Linewidth in Paramagnetic Resonance Spectra of Magnetically Dilute Crystals*, *Phys. Rev.*, **124**, 1961, 1062-1067
- [187] J.W. Carson and R.L. White, *Zero-Field Splitting of the Cr³⁺ Ground State in YGa and YAl garnet*, *J. Appl. Phys.*, **32**, 1961, 1787
- [188] L. J. Schwee, J. R. Cunningham, *Paramagnetic Resonance of Cr³⁺ in Yttrium Aluminum Garnet*, *J. Appl. Phys.*, **37**, 1966, 449
- [189] Jun Dong and Kunquan Lu, *Noncubic symmetry in garnet structures studied using extended x-ray-absorption fine-structure spectra*, *Phys. Rev. B* **43**, 1991, 8808-8821.
- [190] A. Lupei, C. Stoicescu, V. Lupei, *X-ray and spectral characterization of defects in garnets*, *J. Cryst. Growth* **177**, 1997, 207-210
- [191] Strona internetowa: www.bblaser.com/toriatukai/siom, Mao Yan-Li, Deng Pei-Zhen, Zhang Ying_Hua, Guo Ju-Ping and Gan Fu-Xi, *High Efficient Laser Operation of High-Doped Nd:YAG Crystal Grown by Temperature Gradient Technology*, *Chinese Phys. Lett.*, **19**, 2002, 1293-1295
- [192] R. Lavi, S. Jackel, A. Tal, E. Lebiush, Y. Tzuk, S. Goldring, *885 nm high-power diodes end-pumped Nd:YAG laser*, *Opt. Commun.* **195**, 2001, 427-430
- [193] V. Lupei and N. Pavel, *1064 laser emission of highly doped Nd:Yttrium Aluminum Garnet under 885 nm diode laser pumping*, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2002, 4309-4311
- [194] LZH. M. Frede, strona internetowa: www.ligo.caltech.edu/docs/G/G010360-00.
- [195] Ichiro Shoji, Sunano Kurimura, Yoichi Sato, and Takunori Taira, *Optical properties and laser characteristics of highly Nd³⁺-doped Y₃Al₅O₁₂ ceramics*, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2000, 939-941.
- [196] P. Gavrilovic, M. S. O'Neill, J. H. Zarrabi, S. Singh, E. Williams, W. H. Grodkiewicz and A. Bruce, *High-power, single-frequency diode-pumped Nd:YAG microcavity lasers at 1.3 μm*, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1994, 1620-1622
- [197] A.I. Zagumennyi, V.A. Mikhailov and I.A. Shcherbakov, *B 1.3. Rare earth ion laser – Nd³⁺*, *Handbook of Laser Technology and Applications*, vol II, Ed. C. Webb, J. Jones, IoP Bristol and Philadelphia 2004
- [198] V. Lupei, *RE³⁺ emission in garnets: multisites, energy transfer and quantum efficiency*, *Opt. Mater.* **19**, 2002, 95-107
- [199] V. Lupei, N. Pavel and T. Taira, *Efficient Laser Emission in Concentrated Nd Laser Materials Under Pumping Into the Emitting Level*, *Quant. Elect. Lett.* **38**, 2002, 240-245

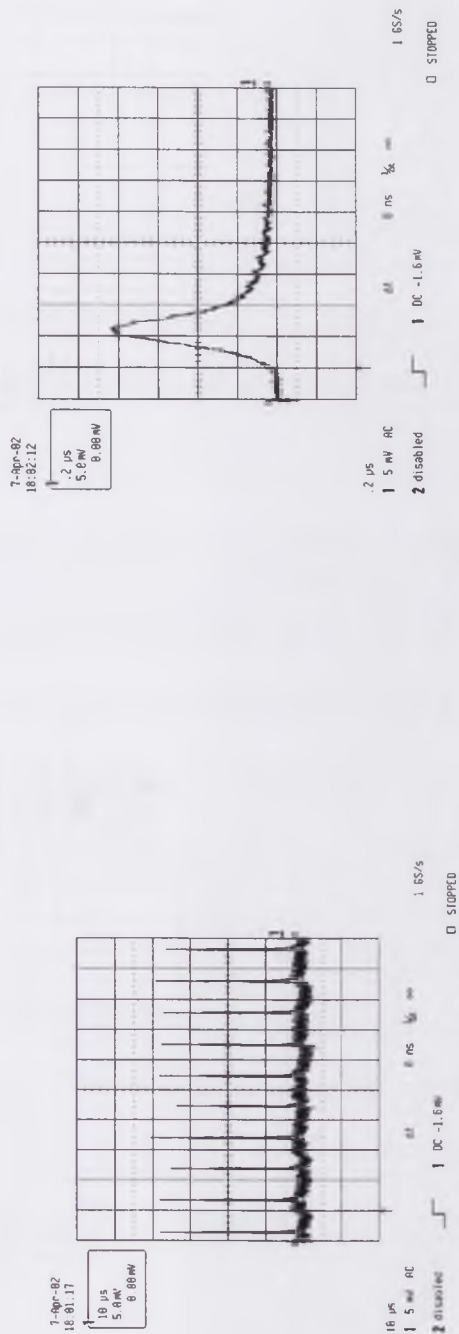
- [223] Ph. Goldner, F. Pelle', D. Meichenin, F. Auzel, *Cooperative luminescence in ytterbium-doped CsCdBr₃*, J. Lumin. **71**, 1997, 137-150.
- [224] M. Malinowski, M. Kaczkan, R. Piramidowicz, Z. Frukacz, J. Sarnecki, *Cooperative emission in Yb³⁺:YAG planar epitaxial waveguides*, J. Lumin. **94-95**, 2001, 29-33.
- [225] A. Lupei, V. Enaki, V. Lupei, C. Presura, A. Petraru, *Resonant electron-phonon coupling of Yb³⁺ in YAG*, J. of Alloys and Compounds, **275-277**, 1998, 196-199
- [226] F. Auzel, P. Goldner, *Towards rare-earth clustering control in doped glasses*, Opt. Matter. **16**, 2001, 93-103.
- [227] S. Guy, M. Malinowski, Z. Frukacz, M.F. Joubert, B. Jacquier *Dynamics of the high lying excited states of Tm³⁺ ions in YAG*, J. Lumin. **68**, 1996, 115-127.
- [228] S. Georgescu, O. Toma, C. Florea, C. Naud, *ESA processes responsible for infrared pumped, green and violet luminescence in low-concentrated Er: YAG*, J. Lumin. **101**, 2003, 87-99
- [229] Xiaodong Xu, Zhiwei Zhao, Jun Xu, Peizhen Deng, *Distribution of ytterbium in Yb:YAG crystals and lattice parameters of the crystals*, J. Cryst. Growth **255**, 2003, 338-341.
- [230] I. Sokólska, I. Pracka, T. Lukasiewicz, *Growth and spectroscopic properties of LiNbO₃ single crystals doped with Nd³⁺ and Yb³⁺ ions*, J. Cryst. Growth **198/199**, 1999, 521-525.
- [231] I. Sokólska, W. Ryba-Romanowski, S. Gołab, T. Lukasiewicz, *The optical properties of Yb³⁺ ions in LiTaO₃, Nd, Yb crystals*, Appl. Phys. B **65**, 1997, 495-498.
- [232] Naifeng Zhuang, Xiaolin Hu, Bin Zhao, Jingling Chen, Xinsong Lin, Jianzhong Chen, *Growth and spectroscopic investigation of Nd, Yb:GdVO₄ single crystal*, J. Cryst. Growth **271**, 2004, 151-158
- [233] M. J. Weber, *Optical Properties of Yb³⁺ and Nd³⁺-Yb³⁺ Energy Transfer in YAlO₃*, Phys. Rev. B **4**, 1971, 3153-3159
- [234] G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, S. Golab, L. Macalik, J. Hanuza, A. Pajczkowska, *Spectroscopic investigation of Nd³⁺ and Yb³⁺ in Ca₄GdO(BO₃)₃ crystals*, J. Mol. Structure, **555**, 2000, 213-225.
- [235] A. Bednarkiewicz, D. Hreniak, P. Deren, W. Strek, *Hot emission in Nd³⁺/Yb³⁺:YAG nanocrystalline ceramics*, J. Lumin. **102-103**, 2003, 438-444.
- [236] F. Batalioto, D.F. de Sousa, M.J.V. Bell, R. Lebullenger, A.C. Hernandez, L.A.O. Nunes, *Optical measurements of Nd³⁺/Yb³⁺ codoped fluorindogallite glasses*, J. Non-Crystalline Solids **273**, 2000, 233-238
- [237] D.F. de Sousa, F. Batalioto, M.J.V. Bell, S.L. Oliveira and L.A.O. Nunes, *Spectroscopy of Nd³⁺ and Yb³⁺ codoped fluorindogallate glasses*, J. Appl. Phys. **90**, 2001, 3308-3313
- [238] R. Reisfeld, *Rare Earth Ions: Their Spectroscopy of Cryptates and Related Complexes in Glass*, Structure & Bonding **106**, 2003, 209-235
- [239] R. Feldman, Y. Shimony, Z. Burshtein, *Dynamics of chromium ion valence transformation in Cr,Ca:YAG crystals used as laser gain and passive Q-switching media*, Opt. Mat. **24**, 2003, 333-344
- [240] T. Ishii, K. Ogasawara, H. Adachi, I. Tanaka, *Multiplet structures of tetrahedrally coordinated Cr⁴⁺ and Cr⁵⁺ in Y₃Al₅O₁₂*, Appl. Phys. Lett, **78**, 2001, 2154-56.
- [241] B.V. Padlyak, A.E. Nosenko, V.M. Maksimienko and V.V. Kraychishin, *Electron spin resonance spectroscopy of Cr⁵⁺ ions in Ca₃Ga₂Ge₃O₁₂ single crystals*, Physics of the Solid State **35**, 1993, 1185-1190.
- [242] S.L. Blank, B.S. Hewitt, L.K. Shick, and J.W. Nielsen, *Magnetism and Magnetic Materials*, A.I.P. Conf. Proc No **10**, 1973, 256-70, A.I.P., New York
- [243] R. Feldman, Y. Shimony, Z. Burshtein, *Passive Q-switching in Nd:YAG/Cr⁴⁺:YAG monolithic microchip laser*, Opt. Mat. **24**, 2003, 393-399
- [244] Z. Mierczyk, P. Szope, J. Mierczyk, Z. Frukacz, *Influence of CO₂ laser used for generation of Cr⁴⁺ centers in YAG:Cr,Mg crystals*, Proc. SPIE **4237**, 2000, 19-22.

- [266] N.P. Barnes, **B 1.4. Lanthanide series lasers – near infrared**, Handbook of Laser Technology and Applications, vol II, Ed. C. Webb, J. Jones, IoP Bristol and Philadelphia 2004
- [267] A.A. Kaminskii, Laser crystals, Springer Verlag, Berlin 1990

Jerzy Sarnecki
Otrzymywanie epitaksjalnych warstw granatów dla techniki laserowej

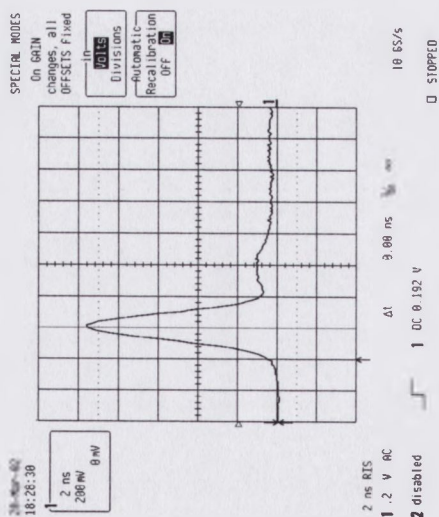
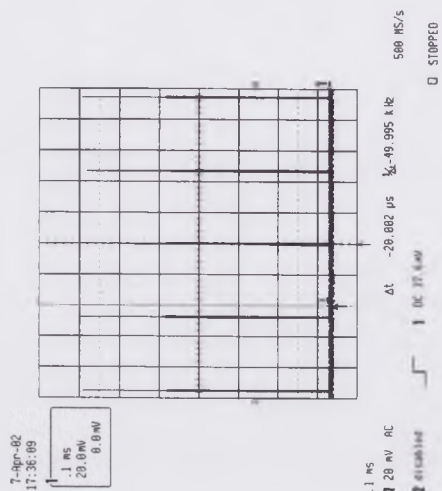
Załącznik

Mikrolasery $\text{Cr}^{4+}:\text{GGG}/\text{Nd}:\text{GGG}$



Repetycja do 100 kHz
Czas trwania impulsu 30- 200 ns
Energia impulsu 3 µJ

Mikrolasery $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}/\text{Nd}:\text{YAG}$



15 kHz
0.8 - 2 ns
< 6 μJ
3 kW

Repetycja
Czas trwania impulsu
Energia impulsu
Moc szczytowa