

# Изготовление и исследование эпитаксиальных пленок $\text{GGG}:\text{Cr}^{4+}$ для пассивных затворов неодимовых лазеров

Г.А.Буфетова, М.Ю.Гусев, И.А.Иванов, Д.А.Николаев,  
В.Ф.Серегин, В.Б.Цветков, И.А.Щербаков

*Разработана эффективная технология выращивания монокристаллических пленок гадолиний-галлиевого граната, легированного ионами Cr и Ca, толщиной до 100 мкм на подложках большого диаметра (76 мм) методом жидкофазной эпитаксии из раствора-расплава. Исследована зависимость спектров поглощения пленок и оптических потерь на длине волны 1 мкм от условий роста и состава раствора-расплава. Показано, что в пленках образуются ионы  $\text{Cr}^{4+}$ , и эти пленки могут быть использованы в качестве пассивных модуляторов добротности в лазерных схемах.*

**Ключевые слова:** жидкофазная эпитаксия, эпитаксиальная пленка, гадолиний-галлиевый гранат, твердотельный лазер, пассивная модуляция добротности.

## 1. Введение

Интерес к кристаллам гранатов, активированных ионами  $\text{Cr}^{4+}$ , вызван их широким практическим применением в качестве как модуляторов добротности одномикронных лазеров, так и активной среды лазеров, перестраиваемых в ближнем ИК диапазоне (1.2–1.5 мкм). Технология роста объемных кристаллов иттрий-алюминиевого граната  $\text{YAG}:\text{Cr}^{4+}$  и гадолиний-галлиевого граната  $\text{GGG}:\text{Cr}^{4+}$  разрабатывается уже более 15 лет [1]. В настоящее время продолжают исследования, направленные на улучшение оптических характеристик Cr-содержащих гранатов и поиск физической модели, объясняющей механизм образования ионов  $\text{Cr}^{4+}$  в кристаллах [2–4]. Особый интерес связан с разработкой эффективных компактных лазеров с коротким импульсом и стабильной одномодовой генерацией – простых, надежных и недорогих в производстве [5]. Одной из возможных конструкций является моноблок, состоящий из кристаллического активного элемента и выращенного на его поверхности, как на подложке, эпитаксиального монокристаллического слоя, действующего как модулятор добротности [6, 7]. Это является сложной технологической задачей, решаемой в несколько этапов. Вначале необходимо добиться высокого качества пленок, выращенных на подложках малого диаметра (менее 30 мм).

Целью данного исследования был поиск оптимальных условий роста однородных монокристаллических пленок GGG высокого оптического качества на поверхности GGG-подложек большого диаметра (более 70 мм) и определение спектроскопических характеристик, позволяющих использовать эти пленки в качестве модуляторов добротности в компактных лазерных системах.

Г.А.Буфетова, М.Ю.Гусев, И.А.Иванов, Д.А.Николаев, В.Ф.Серегин, В.Б.Цветков, И.А.Щербаков. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: bufetova@lsk.gpi.ru, tsvetkov@lsk.gpi.ru

Поступила в редакцию 3 апреля 2006 г.

## 2. Выращивание эпитаксиальных пленок

Для создания компактных лазерных систем в виде моноблока необходимо вырастить эпитаксиальные пленки высокого качества с заданными параметрами. Кристалл GGG был выбран нами в качестве материала подложки и пленки, поскольку технология выращивания высококачественных кристаллов GGG для подложек хорошо отработана. Ранее нами были выращены монокристаллические Cr-содержащие пленки на монокристаллических пластинах из GGG методом жидкофазной эпитаксии из раствора-расплава с большой концентрацией ионов  $\text{Cr}^{4+}$  [8]. В настоящей работе основное внимание уделялось получению эпитаксиальных пленок с большими концентрациями ионов  $\text{Cr}^{4+}$  при минимизации оптических потерь на длине волны 1 мкм.

Метод выращивания эпитаксиальных кристаллических пленок из раствора-расплава позволяет варьировать в определенном диапазоне температуру их роста для оптимизации параметров пленки. Исследования проводились при различных составах раствора-расплава и температуре выращивания пленок GGG  $T = 830\text{--}1010^\circ\text{C}$ . Используемые подложки диаметром 76 мм изготавливались из пластин одного и того же нелегированного кристалла GGG с ориентацией (111), поддерживаемой с точностью  $\pm 2''$ , и одинаковым до пятого знака параметром кристаллической решетки  $a_s = 12.38254 \text{ \AA}$ . В ходе экспериментов была получена серия из 17 образцов Cr, Ca : GGG/GGG. Выращивание проводилось на подложке из GGG диаметром 76 мм. В качестве растворителя в растворе-расплаве использовалась система  $\text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3$ .

При обработке технологических режимов выращивания для каждого состава были определены температура насыщения  $T_s$  и зависимость скорости роста  $f_g$  от степени переохлаждения  $\Delta T$ . Температура насыщения, определяемая экспериментально экстраполяцией температурной зависимости скорости роста  $T_g$  до нуля, была равна температуре процесса, при которой скорость роста эпитаксиальной пленки равна нулю.

Зависимость скорости роста от переохлаждения для всех растворов-расплавов имеет одинаковый вид: при малых  $\Delta T$  она линейна, а затем происходит насыщение скорости роста и ее последующее уменьшение, вызванное спонтанной кристаллизацией граната на стенках тигля и в объеме раствора-расплава. В состав раствора-расплава добавлялись соли, содержащие двухвалентные ионы Са. При этом в процессе роста возникали Cr<sup>4+</sup>-центры для зарядовой компенсации введенных двухвалентных ионов. Отношение концентраций ионов Са и Cr в пленках, определяемое с помощью рентгеновского флуоресцентного анализа, варьировалось от 1:5 до 1:10. Кристаллическая пленка формировалась на обеих плоскостях пластины.

Контроль качества нанесенных эпитаксиальных пленок проводился по нескольким параметрам. Во-первых, измерялся параметр кристаллической решетки  $\alpha_f$ , исследования которого показали, что он в некоторой степени зависит от переохлаждения раствора-расплава и увеличивается с повышением  $\Delta T$ . Возможно, это обусловлено, в первую очередь, процессами вхождения ионов Pb<sup>2+</sup> и Pb<sup>4+</sup> в додекаэдрическую и октаэдрическую подрешетки кристаллической пленки. На рис.1 показаны типичные «кривые качания» дифракции рентгеновских лучей для образца А8-15, для которого разность  $\Delta\alpha$  параметров кристаллических решеток подложки ( $\alpha_s$ ) и пленки ( $\alpha_f$ ) относительно велика. Небольшая полуширина кривых ( $\sim 0.03^\circ$ ) свидетельствует о высоком кристаллографическом совершенстве изготовленной эпитаксиальной пленки. Для достижения соответствия между параметрами решетки в пленке и подложке до третьего знака состав раствора-расплава изменялся, поскольку при большем

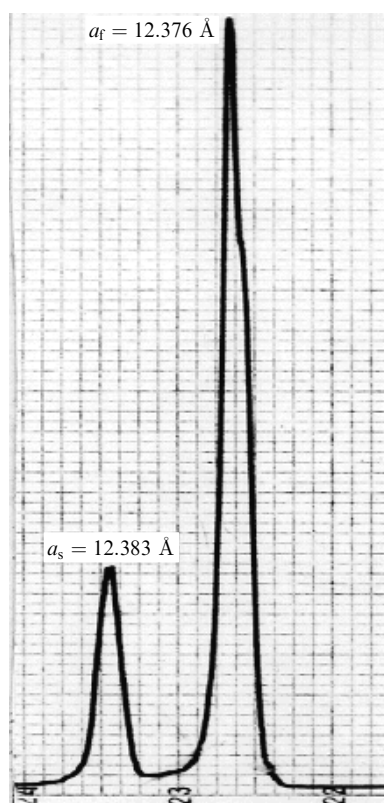


Рис.1. Дифракция рентгеновских лучей («кривые качания») на образце А8-15 при отражении от плоскости (888); полуширина пиков  $\sim 0.03^\circ$ .

различии между ними возможно растрескивание эпитаксиальной пленки из-за возникающих механических напряжений.

Во-вторых, осуществлялся микроскопический контроль однородности пленки при пропускании света через скрещенные поляризаторы, продемонстрировавший отсутствие блочной структуры и включений. Толщина эпитаксиальной пленки с высокой точностью была постоянна по всей поверхности подложки. Для разных образцов толщина пленки была различной и находилась в диапазоне 1.5–110 мкм.

### 3. Исследование оптических и генерационных характеристик

Ионы Cr<sup>4+</sup> обладают широкими полосами поглощения в красной (600–800 нм) и ближней ИК (около 1 мкм) областях спектра. В случае объемных кристаллов граната отжиг в атмосфере кислорода приводит к увеличению этих полос, коэффициент поглощения которых зависит от температуры и атмосферы отжига. На данном этапе исследований послеростовой отжиг изготовленных образцов не проводился, что позволило определить влияние только ростовых условий.

Помимо структурных исследований, с целью определения степени окисления ионов хрома были исследованы спектры поглощения и люминесценции выращенных эпитаксиальных пленок. Спектры поглощения изучались с использованием спектрофотометра Shimadzu UV-3101PC, спектры люминесценции – спектрофлуориметра ARC InSpectrum. В спектрах поглощения обнаружены сложные полосы. Измерения спектров возбуждения люминесценции показало, что сложный спектр в области 600–800 нм раскладывается на полосы, соответствующие полосам поглощения ионов Cr<sup>3+</sup> и Cr<sup>4+</sup>. Кроме того, поглощение в эпитаксиальных пленках, связанное с ионами хрома, суммируется с дополнительным поглощением, связанным с центрами окраски, которые возникают из-за вхождения в состав пленки в процессе роста окислов свинца из раствора-расплава. Таким образом, полосы поглощения ионов хрома в пленке складываются с пьедесталом из так называемых серых потерь. В процессе насыщения поглощения пленок с Cr<sup>4+</sup> этот пьедестал дает остаточное поглощение.

Уровень серых потерь зависит от концентрации в пленке слабо контролируемых примесей ионов Pb<sup>2+</sup>, Pb<sup>4+</sup> и Pt<sup>4+</sup>, входящих в пленку из раствора-расплава и из материала тигля. Концентрация этих примесей во многом определяется температурой процесса и уменьшается при ее повышении. На рис.2 показаны спектры поглощения трех образцов из одной серии (IV), которые были выращены при несколько различающихся температурах. Видно, что даже небольшие различия в температурах роста приводят к изменению уровня серых потерь в этих образцах, в то время как концентрации ионов Са и Cr остаются практически одинаковыми. Наименьший уровень потерь на длине волны 1 мкм в этой серии экспериментов составил  $23 \text{ см}^{-1}$  (см. кривую на вставке рис.2). При этом концентрация ионов Cr<sup>4+</sup> была равна  $\sim 4 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , что составляет  $\sim 1\%$  от полного количества ионов хрома в эпитаксиальной пленке.

В следующей серии экспериментов молярное соотношение окислов галлия и гадолиния в растворе-расплаве было уменьшено до  $\sim 2.5\%$  (по сравнению с  $\sim 15\%$  в

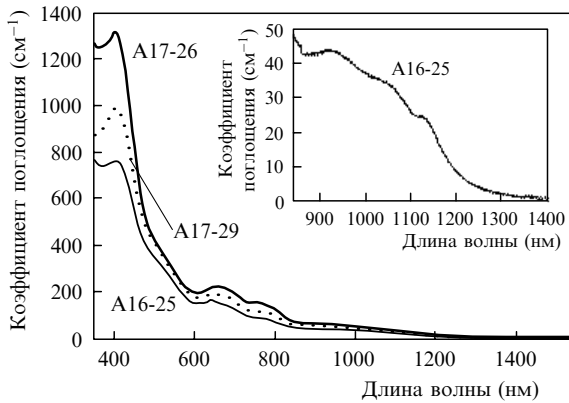


Рис.2. Спектры поглощения образцов эпитаксиальных пленок Sr, Ca:GGG/GGG (серия IV) A17-26 (толщина пленки  $2h = 24$  мкм,  $T_g = 1000^\circ\text{C}$ ), A17-29 ( $2h = 25$  мкм,  $T_g = 1005^\circ\text{C}$ ), A16-25 ( $2h = 65$  мкм,  $T_g = 1008^\circ\text{C}$ ). На вставке показан спектр поглощения образца A16-25 в ближней ИК области спектра.

серии IV), чтобы уменьшить вхождение в пленку ионов свинца. Содержание окислов кальция и хрома и их соотношение в растворе-расплаве в серии V было тем же, что и в серии IV.

В результате содержание свинца в выращенных пленках уменьшилось более чем на порядок (по данным масс-спектрального анализа – от  $\sim 2000$  ppm до 80 ppm). При этом потери на длине волны 1 мкм уменьшились до  $\sim 0.8$  см $^{-1}$  (рис.3). К сожалению, одновременно значительно снизилась концентрация ионов Sr $^{4+}$  (до  $\sim 4 \times 10^{17}$  см $^{-3}$ , что на порядок меньше, чем было достигнуто для образцов серии IV). Концентрации ионов хрома и кальция в пленке оказались одинаковыми для обеих серий экспериментов.

Для полученных пленок было измерено насыщение поглощения на длине волны 1 мкм. Экспериментальная установка состояла из активного элемента YAG:Nd $^{3+}$ -лазера с диодной накачкой и пассивной модуляцией добротности. Образец размещался на оптической оси системы за перетяжкой пробного лазерного пучка и мог перемещаться вдоль оси, при этом плотность энергии импульса излучения на поверхности образца являлась функцией координаты элемента на оптической оси. Лазер работал в многомодовом режиме. Расходимость пробного излучения лазера была равна  $\sim 3$  мрад, диаметр пучка составлял  $\sim 2$  мм. Частота повторения импульсов генерации при мощности накачки 19 Вт равнялась 11,76 кГц. Поскольку время жизни возбужденного сос-

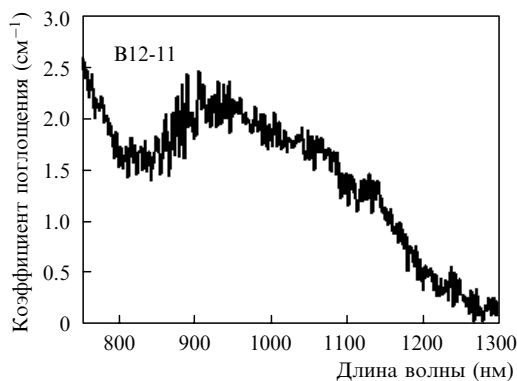


Рис.3. Спектр поглощения образца B12-11 эпитаксиальных пленок Sr, Ca:GGG/GGG (серия V) в ближней ИК области.

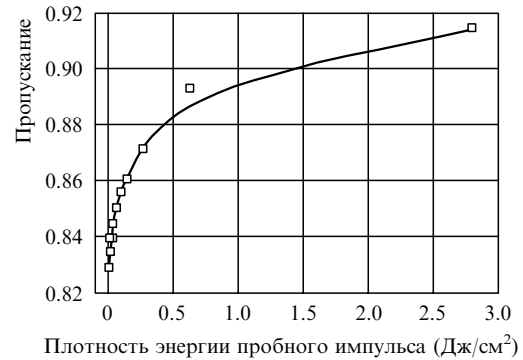


Рис.4. Зависимость пропускания образца эпитаксиальной пленки A16-25 от плотности энергии пробного импульса.

тояния иона Sr $^{4+}$  составляло 1.3 мкс, а длительность импульса генерации пробного лазера – 50 нс, то измерялась зависимость насыщения поглощения ионов Sr $^{4+}$  в пленках от плотности энергии пробного импульса. На рис.4 приведена зависимость пропускания затвора, вырезанного из образца эпитаксиальной пленки A16-25, от плотности энергии пробного импульса. Полученные данные показывают, что при насыщении поглощения уровень остаточных потерь в этой пленке составляет около 8%. Характер насыщения поглощения позволяет предположить, что образец может быть использован в качестве модулятора добротности.

Для выяснения однородности спектроскопических характеристик полученных эпитаксиальных пленок были проведены измерения пропускания образцов при малых значениях мощности пробного пучка и насыщения поглощения на длине волны 1 мкм по всей плоскости ряда выбранных образцов. На рис.5 приведены экспериментальные данные, полученные на образце A15-23. Измерения проводились в нескольких точках по диаметру образца, погрешность измерения составляла  $\sim 1\%$ . Данные исследования показали высокую однородность полученных эпитаксиальных пленок.

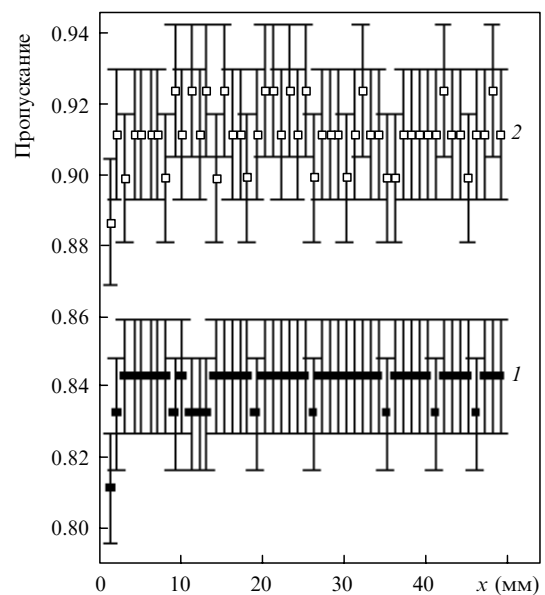


Рис.5. Зависимости пропускания образца эпитаксиальной пленки A15-23 при малой мощности пробного пучка (1) и при насыщении поглощения (2) от поперечной координаты сканирования  $x$  ( $x = 0$  – край образца,  $x = 38$  мм – центр пластины).

Для исследования возможности использования хром-содержащих эпитаксиальных пленок в качестве пассивного затвора образец был установлен в резонаторе  $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ -лазера с диодной накачкой под углом Брюстера. Образцы пленок для этих экспериментов дополнительно (после роста) не обрабатывались, просветляющее покрытие не наносилось. Длительность импульсов генерации, наблюдавшаяся в эксперименте, составляла 500–800 нс, частота следования импульсов была равна  $\sim 100$  кГц, мощность излучения достигала  $\sim 0.5$  Вт при мощности накачки 7 Вт. При значительном превышении порога генерации наблюдалось появление других мод, что сказывалось на форме импульса генерации и его стабильности по амплитуде.

#### 4. Заключение

Разработана методика нанесения монокристаллических пленок  $\text{GGG}:\text{Cr}^{4+}$  на нелегированные  $\text{GGG}$ -подложки большого диаметра методом жидкофазной эпитаксии. Показано, что используемая технология позволяет получать пленки с кристаллической структурой и свойствами, практически полностью совпадающими со свойствами монокристаллов, выращенных методом Чохральского. Определены режимы роста и составы рас-

твора-расплава, позволяющие получить эпитаксиальные пленки с большими концентрациями ионов  $\text{Cr}^{4+}$  (вплоть до  $5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) и с малыми потерями на длине волны 1 мкм. Продемонстрировано, что выращенные пленки  $\text{Cr}^{4+}$ -содержащего граната могут быть использованы в качестве пассивного модулятора добротности однокронного лазера. Образцы обладают приемлемым уровнем серых потерь, что открывает возможности для дальнейшего улучшения их параметров путем отжига при различных температурах и составе атмосферы.

Работа частично поддержана ИНТАС (грант № 03-51-4893)

1. Ангерт Н.Б., Бородин Н.И., Гармаш В.М. и др. *Квантовая электроника*, **15**, 113 (1988).
2. Henderson B., Galagher H.G., Hant T.P.J., et al. *J. Phys.: Condens. Matter*, **12**, 1927 (1999).
3. Okhchimchuk A.G., Shestakov A.V. *Phys. Rev. B*, **61**, 988 (2000).
4. Tsvetkov V.B., Shcherbakov I.A., Shestakov A.V., Ivanov I.A. *Adv. Sol. State Lasers*, **50**, 568 (2001).
5. Feldman R., Shimony Y., Burshtein Z. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **4970**, 61 (2003).
6. Ubizskii S.B. et al. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **3724**, 353 (1999).
7. Rao Haibo, Cheng Jianbo, Huang Zonglin, et al. *J. Cryst. Growth*, **236**, 192 (2002).
8. Tsvetkov V.B., Bufetova G.A., Nikolaev D.A., et al. *Laser Phys.*, **15**, 579 (2005).