

Рост и оптическое поглощение эпитаксиальных пленок, выращенных из раствора-расплава $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ на подложках $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$

© В.В. Рандошкин, Н.В. Васильева*, А.В. Васильев**, В.Г. Плотниченко***, С.В. Лаврищев****, А.М. Салецкий, К.В. Сташун, Н.Н. Сысоев, А.Н. Чуркин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

*Институт общей физики Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

**Научно-производственная фирма "ЛАЛ",
125502 Москва, Россия

*** Научный центр волоконной оптики при Институте общей физики Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

**** Научный центр лазерных материалов и технологий Института общей физики Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

E-mail: antonv@aha.ru

(Поступила в Редакцию 8 февраля 2001 г.)

Изучено связанное с примесными ионами оптическое поглощение монокристаллических пленок граната номинального состава $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, выращенных на подложках $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ с ориентацией (111) методом жидкофазной эпитаксии из переохлажденного раствора-расплава на основе $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$.

Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 99-02-18427).

На основе монокристаллических пленок, выращенных методом жидкофазной эпитаксии из переохлажденного раствора-расплава, разрабатываются высокоэффективные лазеры и волноводные лазеры [1]. В первом случае зеркала напыляют на поверхности пленки и подложки, накачка производится со стороны одной поверхности, а вывод лазерного излучения — с другой. Во втором случае зеркала напыляют на торцы пленки, а для создания волновода на поверхность оптически активной пленки наносится дополнительный эпитаксиальный слой.

Эпитаксиальные монокристаллические пленки обладают значительно более высокой изоморфной емкостью, чем объемные монокристаллы с той же структурой, выращиваемые, например, по методу Чохральского. Для синтеза качественных монокристаллов большого диаметра необходимо, чтобы коэффициенты распределения гранатообразующих элементов были близки к единице. Это, в частности, ограничивает возможности введения в монокристалл того или иного элемента в нужной концентрации. При синтезе эпитаксиальных пленок подбором состава шихты всегда можно скомпенсировать различие коэффициентов распределения гранатообразующих элементов и за счет этого получить такие материалы, которые нельзя синтезировать в виде объемных монокристаллов. Обязательное требование согласования параметров кристаллических решеток пленки и подложки достаточно легко обеспечивается введением в состав пленки неактивных ионов подходящего размера.

Оптически активные монокристаллические пленки граната обычно выращивают методом жидкофазной эпитаксии из переохлажденного раствора-расплава на основе $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ [1–5]. Недостатком этого раствора-расплава является вхождение компонентов раствори-

теля Pb^{2+} и Pb^{4+} в состав эпитаксиальных пленок. Эпитаксиальные пленки, как правило, выращивают в платиновом тигле, поэтому в их состав могут входить также ионы Pt^{4+} . Это приводит к появлению дополнительного оптического поглощения в видимой области спектра [6], препятствующего созданию пленочных лазеров. Более того, оказалось, что спектры оптического поглощения пленок, последовательно выращенных в одинаковых условиях из Pb -содержащего раствора-расплава, существенно различаются [7]. Это, в частности, проявляется в различной окраске пленок [8].

С целью выяснения причин этого эффекта в настоящей работе изучено оптическое поглощение эпитаксиальных монокристаллических пленок $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (ГГГ), выращенных на подложках ГГГ с ориентацией (111) из раствора-расплава на основе $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$.

1. Рост пленок

Состав шихты для выращивания эпитаксиальных пленок характеризовался следующими мольными отношениями компонентов: $R_1 = \text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Gd}_2\text{O}_3 \approx 14.4$, $R_2 = \text{PbO}/\text{B}_2\text{O}_3 \approx 16.0$, $R_3 = (\text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3)/(\text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{PbO} + \text{B}_2\text{O}_3) \approx 0.08$.

Температура насыщения этого расплава составляет $T_s = 1048^\circ\text{C}$. Раствор-расплав в платиновом тигле гомогенизировали в течение 4h. Далее его температуру снижали ступеньками до температуры кристаллизации раствора-расплава. На каждой ступеньке осуществляли рост пленок в течение 10 min.

Обнаружены две области роста пленок. В первой, высокотемпературной, области ($914 \leq T < 1048^\circ\text{C}$) при переохлаждении раствора-расплава $\Delta T \leq 134^\circ\text{C}$

пленки вырастают прозрачными и бесцветными, а во второй ($851 \leq T \leq 914^\circ\text{C}$) при переохлаждении раствора-расплава $134 \leq \Delta T \leq 197^\circ\text{C}$ — прозрачными и фиолетовыми (рис. 1).

На рис. 1 показаны зависимости скорости роста f_g "бесцветных" (кривая *A*) и "фиолетовых" (кривая *B*) пленок от температуры роста T_g . Зависимости получены при последовательном снижении температуры роста T_g без гомогенизации раствора-расплава при переходе к новой температуре роста (при каждом значении T_g выращивали только одну пленку).

Было обнаружено, что одновременно со снижением скорости роста пленок (рис. 1) в объеме раствора-расплава наблюдается спонтанная кристаллизация. На поверхности раствора-расплава и на платиновой оснастке наблюдались монокристаллы граната. Они имеют форму тетрагон-триоктаэдра с гранями $\{211\}$ (рис. 2). Важно отметить, что выпадение монокристаллов начинается только после введения в раствор-расплавы подложки. Максимальный линейный размер монокристаллов по истечении 3h после начала роста достигал $\sim 100 \mu\text{m}$.

С целью выяснения природы фиолетовой окраски эпитаксиальных пленок и закономерностей спонтанной кристаллизации при одинаковой температуре раствора-расплава $T_g = 935^\circ\text{C}$ было выращено семь серий по три образца (см. таблицу). Для серий I и II время роста пленок t_g составляло 2 и 30 min, а промежуток времени Δt_g между извлечением предыдущей пленки и началом роста следующей равнялся 10 min. Для серий III–VI время роста пленок составляло соответственно 2, 5, 10 и 20 min, а $\Delta t_g = 60$ min. Для серии VII $t_g = 10$ min, а $\Delta t_g = 20$ min, но рост пленок осуществлялся после дополнительной

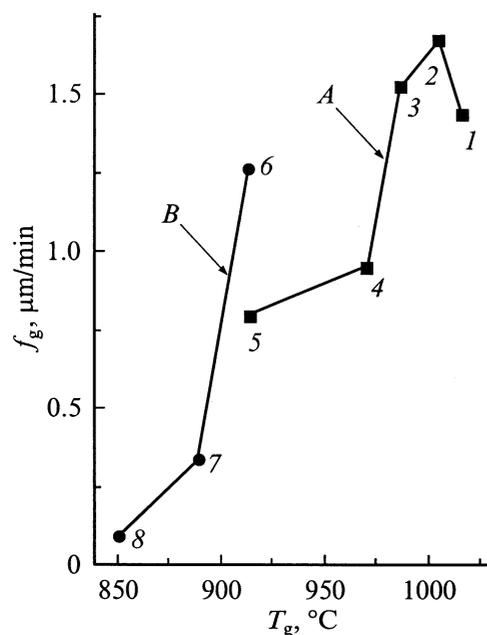


Рис. 1. Зависимость скорости роста f_g "бесцветных" (кривая *A*) и "фиолетовых" (кривая *B*) пленок от температуры роста T_g .

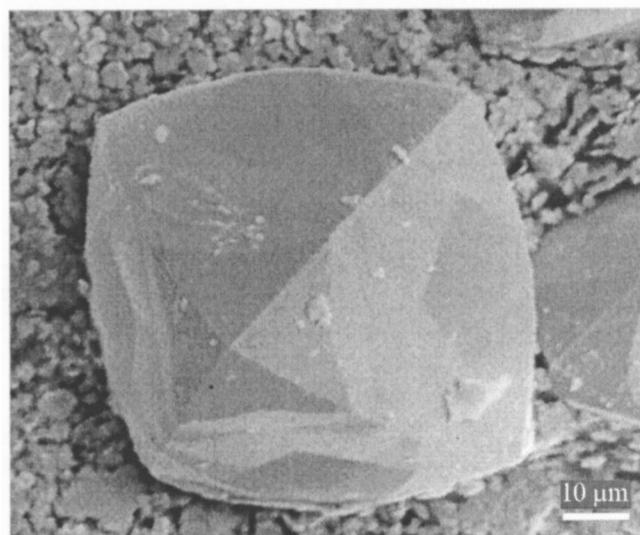
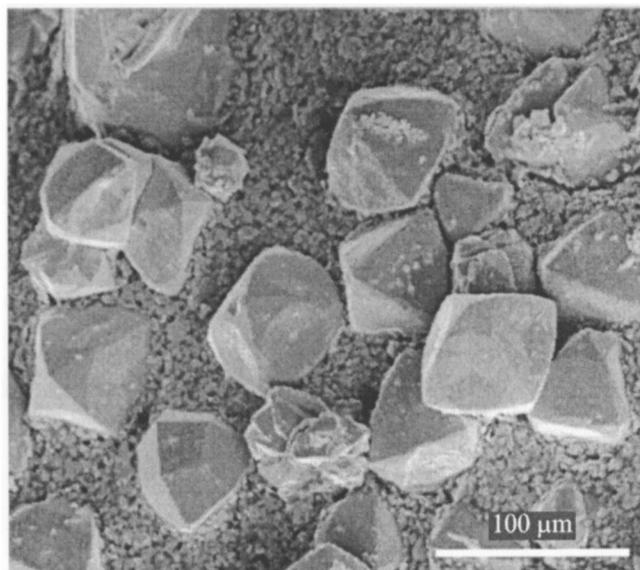


Рис. 2. "Фиолетовые" спонтанные кристаллы.

выдержки раствора-расплава при $T_g = 935^\circ\text{C}$ в течение 2h. Перед выращиванием каждой серии пленок проводилась гомогенизация раствора-расплава.

В каждой серии первая пленка была окрашена в фиолетовый цвет, а третья была бесцветной. Монокристаллы граната, спонтанно выпадающие первыми, также были окрашены в фиолетовый цвет.

2. Эксперимент

Суммарную толщину ($2h$) пленок, выращенных на обеих сторонах подложки, определяли, взвешивая сначала подложку перед ее погружением в раствор-расплавы и затем выращенную эпитаксиальную структуру (пленка-подложка-пленка) [8]. Спектры пропускания пленок измеряли с помощью спектрометра Lambda 900 фирмы Perkin-Elmer.

Параметры эпитаксиальных пленок номинального состава $Gd_3Ga_5O_{12}$

Номер образца	t_g , min	$2h$, μm	f_g , $\mu m/min$
I-1	2	4.4	1.12
I-2	2	3.1	0.78
I-3	2	0.9	0.24
II-1	30	75.2	1.25
II-2	30	47.5	0.79
II-3	30	16.9	0.28
II-4	30	11.5	0.19
III-1	2	5.6	1.39
III-2	2	1.5	0.37
III-3	2	1.1	0.27
IV-1	5	9.5	0.95
IV-2	5	4.6	0.46
IV-3	5	2.0	0.20
V-1	10	35.9	1.80
V-2	10	8.0	0.40
V-3	10	3.1	0.15
VI-1	20	64.9	1.62
VI-2	20	29.8	0.74
VI-3	20	9.4	0.24
VII-1	10	23.8	1.19
VII-2	10	12.1	0.61
VII-3	10	3.0	0.15

Спектры поглощения рассчитывали из спектров пропускания следующим образом: сначала спектр пропускания подложки с выращенными на ней пленками делили на спектр пропускания подложки, измеренный до выращивания, а затем натуральный логарифм этого отношения делили на суммарную толщину пленок, выросших с обеих сторон подложки.

Фотографии монокристаллов получены на микроанализаторе CAMEBAX SX-50.

3. Результаты измерений и обсуждение

На рис. 3, *a* показана зависимость скоростей роста первой (кривая 1), второй (кривая 2) и третьей (кривая 3) пленок в сериях I, II, VII от времени роста пленок. Аналогичные зависимости для серий III–VI приведены на рис. 3, *b*. Видно, что, несмотря на немонотонность кривых $f_g(t_g)$, скорость роста пленок снижается с номером выращенной пленки. Это объясняется снижением переохлаждения раствора-расплава вследствие спонтанной кристаллизации, поскольку при снижении концентрации Gd_2O_3 в растворе-расплаве его температура насыщения снижается.

На рис. 4 показаны наиболее характерные спектры пропускания и поглощения подложки (0) и пленок (1–3, 5–8), выращенных в двух температурных областях

(нумерация пленок соответствует рис. 1). Видно, что спектры эпитаксиальных пленок 1–3 похожи на спектры подложки, за исключением пика поглощения на длине волны $\lambda = 280 \text{ nm}$ ($35\,600 \text{ cm}^{-1}$) и общего уровня величины поглощения. Пик поглощения на 280 nm связан с электронным переходом ($6s^2$) \rightarrow $^1S_0 \rightarrow$ 3P_1 ионов Pb^{2+} [9]. Спектры пленок 5–8 имеют также широкий пик поглощения с максимумом на длине волны $\lambda = 550 \text{ nm}$ ($18\,000 \text{ cm}^{-1}$), который обусловлен межвалентными парными переходами ионов Pb^{2+} и Pb^{4+} ($Pb^{2+} + Pb^{4+} + h\nu \rightarrow Pb^{3+} + Pb^{3+}$) [9]. "Фиолетовые" пленки имеют, кроме того, пик поглощения на длине волны $\lambda \approx 325 \text{ nm}$ ($\approx 31\,000 \text{ cm}^{-1}$), который связан с переходом с переносом заряда $O^{2-} + Pb^{4+} + h\nu \rightarrow Pb^{3+} + V_0^{2-}$ (рис. 5).

На рис. 6 показаны спектры пропускания пленок серий I (*a*) и III (*b*), для которых $t_g = 2 \text{ min}$. Видно, что спектры первых в серии пленок (кривые 2), как и следовало ожидать, практически совпадают и имеют локальный минимум пропускания вблизи длины волны $\lambda = 550 \text{ nm}$. Спектры пропускания третьих пленок (кривые 4) также близки друг к другу и к спектру пропускания подложки (кривые 1). Спектр пропускания второй пленки из серии I (кривая 3 на рис. 6, *a*), окрашенный в менее насыщенный фиолетовый цвет, занимает промежуточное положение между кривыми 2 и 3, а локальный минимум пропускания вблизи длины волны

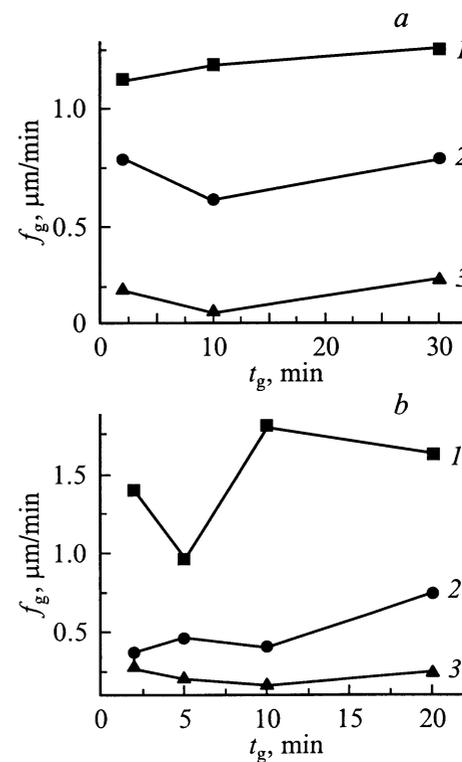


Рис. 3. Зависимость скоростей роста f_g первой (1), второй (2) и третьей (3) пленок в сериях I, II и VII (*a*) и первой (1), второй (2) и третьей (3) пленок в сериях III–VI (*b*) от времени роста пленок.

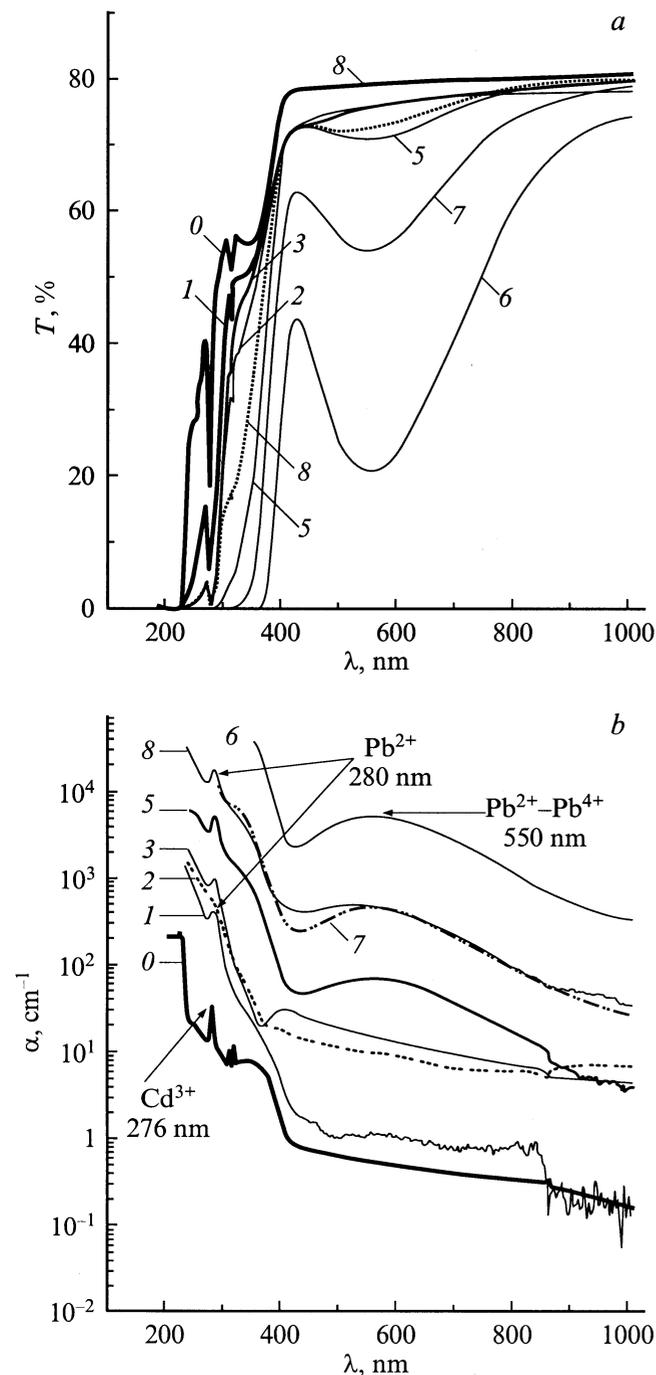


Рис. 4. Спектры пропускания (а) и поглощения (b) подложки (0) и пленок (1–3, 5–8). Нумерация пленок соответствует рис. 1.

$\lambda = 550$ nm менее выражен. Край полосы пропускания для этого образца по сравнению с первой пленкой смещен в коротковолновую область, причем в спектре видны полосы поглощения, характерные для подложки. Спектр пропускания второй пленки из серии III (кривая 3 на рис. 6, b), являющейся бесцветной, аналогичен спектру пропускания третьей пленки (кривая 4).

На рис. 7, a, b для тех же образцов, к которым относится рис. 6, a, b, приведены спектры оптического поглощения. Видно, что для "фиолетовых" пленок (кривые 2 и 3 на рис. 7, a, кривая 2 на рис. 7, b) наблюдается максимум поглощения с центром вблизи длины волны $\lambda = 280$ nm ($35\,600$ cm⁻¹), а также широкая полоса поглощения в диапазоне длин волн $\lambda = 430$ –720 nm ($22\,790$ – $14\,000$ cm⁻¹). Спектры поглощения "бесцветных" пленок (кривая 4 на рис. 7, a, кривые 3 и 4 на рис. 7, b) подобны спектру поглощения подложки (кривые 1), но лежат выше. Из полученных результатов следует, что за время около 60 min после начала роста при толщине пленки $2h \leq 2$ μm в растворе-расплаве происходят изменения, которые делают невыгодным вхождение в пленку ионов Pb⁴⁺.

По мере выдержки раствора-расплава в переохлажденном состоянии происходит обнаруженное нами сильное снижение скорости роста пленки f_g , вследствие чего значения толщины h последовательно выращенных в одинаковых условиях эпитаксиальных пленок в каждой серии различаются (см. таблицу). Вслед за авторами работы [8] такое снижение f_g мы объясняем проявлением эффекта деградации пересыщенного состояния раствора-расплава, хорошо известного для монокристаллических пленок ферритов-гранатов [6].

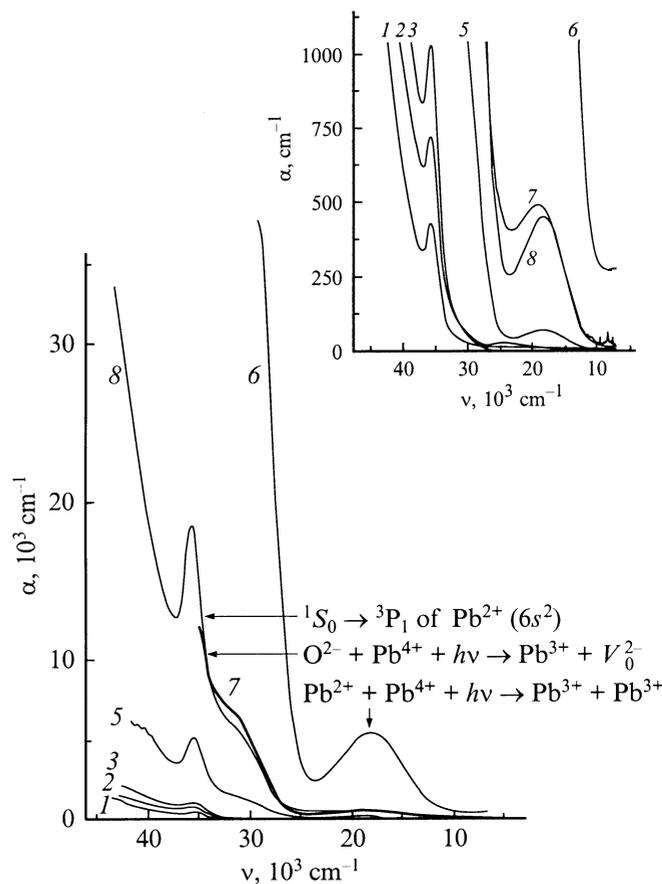


Рис. 5. Зависимость поглощения α от частоты ν для пленок (1–3, 5–8). Нумерация пленок соответствует рис. 1.

Снижение f_g не может быть объяснено испарением раствора-расплава, поскольку испарение имеет место и при последовательном выращивании непосредственно друг за другом серии пленок с $t_g = 2$ min ($f_g = 2.23 \mu\text{m}/\text{min}$ для первой пленки в серии и $f_g = 0.47 \mu\text{m}/\text{min}$ для четвертой). Заметим, что дополнительное поглощение пленок по сравнению с подложкой особенно велико для наиболее толстых пленок.

Наличие дополнительного оптического поглощения необходимо учитывать при разработке новых лазерных пленочных материалов, выращиваемых методом жидкофазной эпитаксии из переохлажденного раствора-расплава.

Таким образом, в настоящей работе показано, что: 1) эпитаксиальные пленки номинального состава

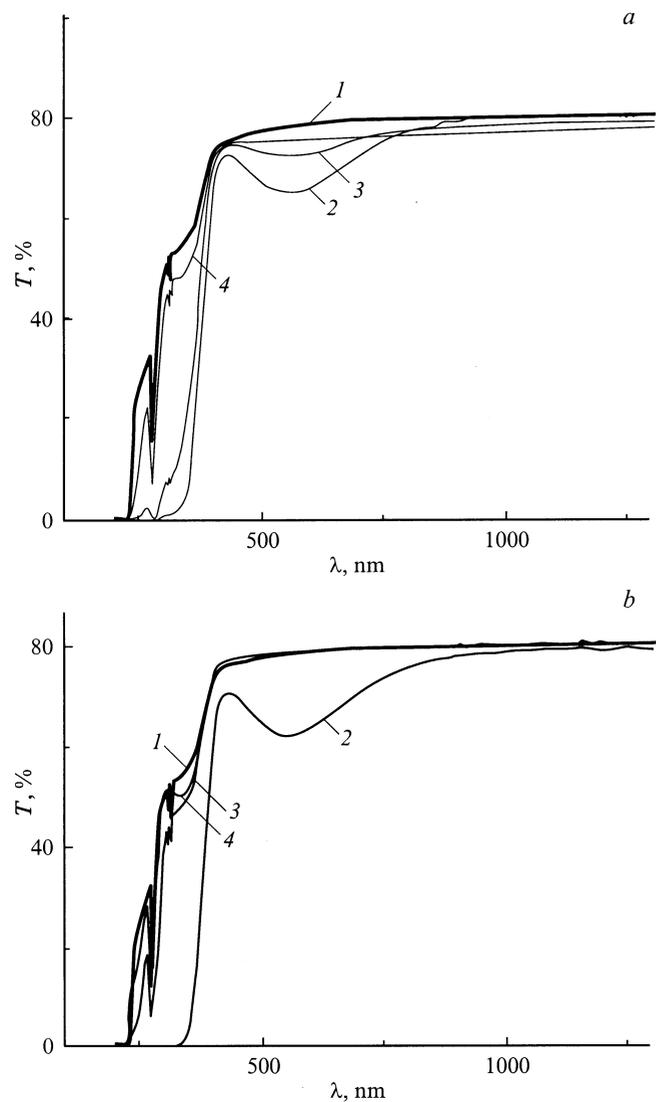


Рис. 6. Спектры пропускания пленок серий I (a) и III (b), для которых $t_g = 2$ min.

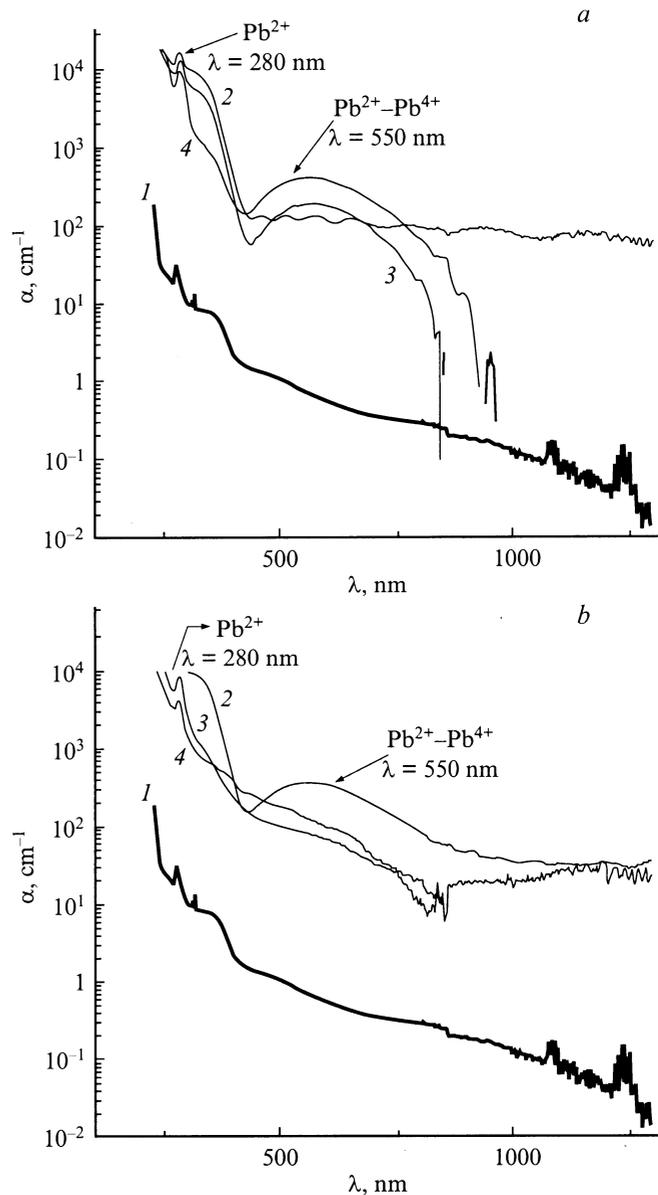


Рис. 7. Спектры поглощения пленок серий I (a) и III (b), для которых $t_g = 2$ min.

$\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ обладают дополнительным относительным поглощением по сравнению с подложкой ГГГ, которое обусловлено деградацией раствора-расплава; 2) при относительно малом переохлаждении $\Delta T \leq 134^\circ\text{C}$ дополнительное оптическое поглощение обусловлено электронным переходом $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ ионов Pb^{2+} ($6s^2$) (280 nm); 3) при большом переохлаждении $134 \leq \Delta T \leq 197^\circ\text{C}$ вклад в дополнительное поглощение вносят межвалентные парные переходы ионов Pb^{2+} и Pb^{4+} ($\text{Pb}^{2+} + \text{Pb}^{4+} + h\nu \rightarrow \text{Pb}^{3+} + \text{Pb}^{3+}$) и переходы с переносом заряда $\text{O}^{2-} + \text{Pb}^{4+} + h\nu \rightarrow \text{Pb}^{3+} + \text{V}_0^{2-}$ (550 и 325 nm соответственно).

Список литературы

- [1] B. Ferrand, B. Chambaz, M. Couchaud. *Opt. Mater.* **11**, 101 (1999).
- [2] М.В. Дмитрук, М.И. Тимошечкин, Е.О. Кирпиченкова. *Изв. АН СССР. Неорганические материалы* **15**, 1978 (1979).
- [3] П.А. Арсеньев, Х.С. Багдасаров, В.В. Фенин. Выращивание монокристаллических пленок для квантовой электроники. МЭИ, М. (1981). 68 с.
- [4] W. Tolksdorf, C.-P. Klages. *Thin Solid Films* **114**, 33 (1984).
- [5] J.M. Robertson, M.W. van Tool. *Thin Solid Films* **114**, 221 (1984).
- [6] В.В. Рандошкин, А.Я. Червоненкис. *Прикладная магнитооптика*. Энергоатомиздат, М. (1990). 320 с.
- [7] В.В. Рандошкин, Н.В. Васильева, А.М. Салещкий, Н.Н. Сысоев. *Письма в ЖТФ* **25**, 17, 18 (1999).
- [8] В.В. Рандошкин, А.М. Беловолов, М.И. Беловолов, Н.В. Васильева, Е.М. Дианов, К.В. Сташун, М.И. Тимошечкин. *Квантовая электроника* **25**, 3, 233 (1998).
- [9] G.V. Scott, J.L. Page. *J. Appl. Phys.* **48**, 3, 1342 (1977).