



УКРАЇНА

(19) UA (11) 59061 (13) A

(51) 7 H01S3/113

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДВидається під
відповідальність
власника
патенту**(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ СТРУКТУР $\text{AlG:Nd}/\text{AlG:Cr}^{4+}$ ТА $\text{GG:Nd}/\text{GG:Cr}^{4+}$ ДЛЯ АКТИВНИХ СЕРЕДОВИЩ МІКРОЧІПОВИХ ЛАЗЕРІВ З ПАСИВНО-MОДУЛЬОВАНОЮ ДОБРОТНІСТЮ**

1

2

(21) 2002129973

(22) 11 12 2002

(24) 15 08 2003

(46) 15 08 2003, Бюл. № 8, 2003 р

(72) Ваків Микола Михайлович, Іжнін Ігор Іванович, Матковський Андрій Орестович, Мельник Сергій Степанович, Сиворотка Ігор Михайлович, Убізський Сергій Борисович, Ларкін Сергій Юрійович, Доценко Юрій Павлович

(73) НАУКОВО-ВИРОБНИЧЕ ПІДПРИЄМСТВО "КАРАТ", ЗАКРИТЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО "НАУКОВО-ВИРОБНИЧИЙ КОНЦЕРН "НАУКА"

(57) Спосіб виготовлення структур $\text{AlG:Nd}/\text{AlG:Cr}^{4+}$ та $\text{GG:Nd}/\text{GG:Cr}^{4+}$ для активних середовищ мікročіпових лазерів з пасивно-модульованою добротністю методом рідинно-фазної епітаксії, що включає занурення підкладки з алюмо-ітрієвого гранату, легованого іонами неодиму (AlG:Nd), або галій-гадолінієвого гранату, легованого іонами неодиму (GG:Nd), відповідно, в пересичений роз-

чин-розплав суміші гранатоутворюючих оксидів Y_2O_3 , Al_2O_3 або Ga_2O_3 , Gd_2O_3 , відповідно, та оксиду легуючої домішки Cr_2O_3 і розчинника PbO , B_2O_3 , наплавлених в платиновому типлі на повітрі при нормальному тиску в певних співвідношеннях, і вирощування плівок при заданих режимах, який відрізняється тим, що в склад суміші додають MgO , концентрація якого визначає величину коефіцієнта поглинання на довжині хвилі $\lambda = 1,064 \text{ мкм } \alpha(1,064)$, а вміст оксидів в суміші наважують відповідно до мольних співвідношень, при цьому вміст оксиду хрому перевищує стехіометричне значення ($\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3 > 10^{-3}$), а температуру вирощування задають в діапазоні $1000-1200^\circ\text{C}$, температуру переохолодження $10-30^\circ\text{C}$, швидкість обертання підкладки $\leq 100 \text{ об/хв}$ і період реверсування $5-20 \text{ с}$

Винахід відноситься до технології виготовлення твердотільних мікролазерів, а точніше до технології виготовлення монолітних структур активних середовищ мікročіпових лазерів з пасивно-модульованою добротністю на основі оксидних сполук та мікročіпових лазерів на основі таких структур

Такий мікročіповий лазер представляє собою твердотільний мікролазер з пасивно-модульованою добротністю за допомогою насичуваного поглинача з повздовжньою накачкою потужним напівпровідниковим лазером відповідної довжини хвилі. Активний елемент мікročіпового лазера представляє собою квазімонолітну або монолітну структуру, яка складається з генеруючого середовища, пасивного модулятора (насичуваного поглинача), вхідного та вихідного дзеркал

Відомі способи отримання квазімонолітних структур активних середовищ мікročіпових лазерів, при яких пластина насичуваного поглинача (наприклад, з монокристалу AlG:Cr^{4+}) певної товщини приклеюється до пластини активного гене-

руючого середовища (наприклад, з монокристалу AlG:Nd) (Zajhowski J. Microchip Lasers // The Lincoln Lab Journal - 1990 - V 3, №3 - P 427-445), або за рахунок осадження насичуваного поглинача на основі органічних барвників, розчинених в полімерах, наприклад біс(4-діетиламінодтіобензил)-нікель і розчинник на основі поліметилметакрилату, полівинілового спирту, полівінілацетату або полістирену (Moiva E., - Aubert J., Marty J., Nunzi J. Self-aligned, monolithic, solid microlaser with passive switching by a saturable absorber and production process therefor // US Patent, №5495494, 1996)

Проте, в першому випадку насичуваний поглинач на основі монокристалу AlG:Cr^{4+} характеризується низькою концентрацією іонів Cr^{4+} , а сам процес не є технологічним в умовах серійного виробництва, в другому випадку такі насичувані поглиначі характеризуються поганою оптичною якістю, швидким старінням і недостатньою стійкістю до потужного лазерного випромінювання

Відомий монолітний лазерний резонатор, в якому в якості активного середовища пасивного

(13) A

(11) 59061

(19) UA

модулятора використовується плівка насичуваного поглинача, наприклад, AlF Cr^{4+} яка наноситься на монокристалічне генеруюче середовище, наприклад, AlF Nd , яка може бути отримана за допомогою, наприклад, методу рідинно-фазної епітаксії при температурах вищих за 1000°C (Chartier I, Ferrand B, Pelenc D, Wyon C Laser cavity passively switched by a saturable absorber and laser incorporating said cavity // US Patent, №5502737, 1996)

Проте, не описується спосіб виготовлення епітаксійних структур, який дозволяє одержувати плівки насичуваного поглинача методом рідинно-фазної епітаксії з необхідною для пасивної модуляції концентрацією чотирьохвалентних іонів хрому Cr^{4+} в тетраедричних позиціях кристалічної ґратки гранату.

Найбільш близьким до запропонованого винаходу є спосіб вирощування епітаксійних плівок алюмо-ітрієвого гранату, легованого іонами неодиму (AlF Nd), на підкладках алюмо-ітрієвого гранату (AlF) методом рідинно-фазної епітаксії, що включає занурення підкладки з алюмо-ітрієвого гранату (AlF) в пересичений розчин-розплав суміші гранатоутворюючих оксидів Y_2O_3 , Al_2O_3 та оксиду легуючої домішки Nd_2O_3 і розчинника PbO , B_2O_3 , наплавлених в платиновому тиглі на повітрі при нормальному тиску в певних співвідношеннях і вирощуванні плівок при заданих режимах (температура, швидкість обертання, час) (Chambaz B, Chartier I, Ferrand B, Pelenc D Optically pumped laser minicavity, its production process and laser using said cavity // US Patent, 5309471, 1994)

Цей спосіб забезпечує входження ізовалентної домішки Nd^{3+} в стійкому трьохвалентному стані з концентрацією до 10 ат %, проте, в цьому способі не згадується про можливість легування неізовалентною домішкою, наприклад Cr^{4+} та її стабілізацію в чотирьохвалентному стані в тетраедричних позиціях кристалічної ґратки AlF , що саме необхідно для реалізації режиму насичуваного поглинання пасивного модулятора.

В основу винаходу поставлено завдання розробити спосіб нарощування на монокристалічних підкладках активного генеруючого середовища на основі оксидних сполук, легованих іонами Nd^{3+} а саме алюмо-ітрієвого гранату (AlF Nd) та галій-гадоплієвого гранату (GG Nd), епітаксійного монокристалічного шару насичуваного поглинача аналогічного підкладці складу, легованого іонами Cr^{4+} (AlF Cr^{4+} та GG Cr^{4+} , відповідно), методом рідинно-фазної епітаксії шляхом вибору відповідного складу шихти ростового розплаву та температури росту, що дало б можливість отримувати епітаксійні плівки насичуваного поглинача AlF Cr^{4+} та GG Cr^{4+} з необхідними для роботи мікрочіпового лазера в режимі пасивно-модульованої добротності концентрацією іонів в чотирьохвалентному стані (Cr^{4+}) в тетраедричному оточенні, які забезпечують коефіцієнт поглинання на довжині хвилі $\lambda = 1,064 \text{ мкм}$ $\alpha(1,064) \geq 20 \text{ см}^{-1}$ та товщиною

Поставлене завдання вирішується тим, що в способі епітаксійного нарощування шару насичуваного поглинача AlF Cr^{4+} або GG Cr^{4+} методом рідинно-фазної епітаксії, що включає занурення

підкладки алюмо-ітрієвого гранату, легованого іонами неодиму (AlF Nd), або галій-гадоплієвого гранату, легованого іонами неодиму (GG Nd), відповідно, в пересичений розчин-розплав суміші гранатоутворюючих оксидів Y_2O_3 , Al_2O_3 , або Gd_2O_3 , Ga_2O_3 , відповідно, та оксиду легуючої домішки Cr_2O_3 і розчинника PbO , B_2O_3 , наплавлених в платиновому тиглі на повітрі при нормальному тиску в певних співвідношеннях, і вирощуванні плівок при заданих режимах, згідно винаходу, в склад суміші додають MgO , концентрація якого визначає величину коефіцієнту поглинання на довжині хвилі $\lambda = 1,064 \text{ мкм}$ $\alpha(1,064)$, а вміст оксидів в суміші наважують відповідно до мольних співвідношень (коефіцієнти Бленка-Нільсена), при цьому вміст оксиду хрому перевищує стехіометричне значення ($\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3 > 10^{-2}$), а температуру вирощування задають в діапазоні $1000-1200^\circ\text{C}$, температуру переохолодження $10-30^\circ\text{C}$, швидкість обертання підкладки $< 100 \text{ об/хв}$ і період реверса $5-20 \text{ с}$.

Робота епітаксійних шарів AlF Cr^{4+} та GG Cr^{4+} в якості пасивного модулятора добротності ґрунтується на здатності гранатів, що містять іони хрому в стійкому чотирьохвалентному стані (Cr^{4+}), які знаходяться в тетраедричних позиціях гранатової ґратки (в тетраедричній координації катіонів кисню), до швидкого періодичного насичення при опроміненні монохроматичним світлом з довжиною хвилі, близькою до максимуму смуги поглинання іонів Cr^{4+} ($\lambda \approx 1,1 \text{ мкм}$), та інтенсивністю, більшою за певне порогове значення, що пов'язано із схемою енергетичних рівнів іонів Cr^{4+} . Так як іони хрому в гранатовій ґратці знаходяться в стійкому трьохвалентному стані (Cr^{3+}), то для стабілізації іонів хрому в чотирьохвалентному стані Cr^{4+} та збереження електронейтральності гранат додатково легується стійким двоховалентним елементом, наприклад магнієм, для чого в розплав вводиться оксид магнію (MgO) в певній кількості. Склад шихти для росту епітаксійних плівок AlF Cr^{4+} або GG Cr^{4+} розраховується на основі стандартних мольних співвідношень (коефіцієнтів Бленка-Нільсена), які мають вигляд (Справочник Элементы и устройства на цилиндрических магнитных доменах, под ред. Евтихьева Н.Н., Наумова Б.Н., М., Радио и связь, 1987, с. 87)

$$R_1 = \text{M}_2\text{O}_3/\text{RE}_2\text{O}_3,$$

$$R_2 = \text{M}_2\text{O}_3/\text{Me}_2\text{O}_3,$$

$$R_3 = \text{PbO}/\text{B}_2\text{O}_3,$$

$$R_4 = (\text{M}_2\text{O}_3 + \text{RE}_2\text{O}_3 + \text{Me}_2\text{O}_3 + \text{AO})/(\text{M}_2\text{O}_3 + \text{RE}_2\text{O}_3 + \text{Me}_2\text{O}_3 + \text{AO} + \text{PbO} + \text{B}_2\text{O}_3)$$

$$R_6 = \text{AO}/\text{M}_2\text{O}_3,$$

де

RE_2O_3 - оксиди рідкісноземельних елементів (в нашому випадку оксиди ітрію Y_2O_3 або гадоплію Gd_2O_3), M_2O_3 - оксиди основного гранатоутворюючого компонента (в нашому випадку оксиди алюмінію Al_2O_3 або галію Ga_2O_3),

AO - оксид 2-хвалентного заміщуючого елемента (в нашому випадку оксид магнію MgO),

Me_2O_3 - оксид легуючої домішки (в нашому випадку оксид хрому Cr_2O_3)

Для підвищення стійкості розчинника до переохолодження при високих температурах росту

розчинник вибирався з підвищеним вмістом бору, тобто для коефіцієнта R_3 вибрано значення $R_3=11,0$. Для епітаксійних плівок AlG Cr^{4+} та ГГГ Cr^{4+} температура росту складає $1000-1200^\circ\text{C}$, температура переохолодження $10-30^\circ\text{C}$, швидкість обертання підкладки до 100об/хв і період реверса $5-20\text{с}$, що забезпечує швидкість росту епітаксійного шару $0,4-2,5\text{мкм/хв}$. Приведені технологічні режими є оптимальними і забезпечують ріст епітаксійних плівок AlG Cr^{4+} та ГГГ Cr^{4+} з концентрацією іонів хрому в чотирьохвалентному стані (Cr^{4+}) в тетраедричному оточенні більше 10^{18} см^{-3} , коефіцієнт поглинання на довжині хвилі $\lambda = 1,064\text{ мкм}$ $\alpha_{1,064} \geq 20\text{ см}^{-1}$ в залежності від концентрації оксиду магнію в шихті, товщину плівок до 200мкм . Такі параметри є достатніми для використання плівок AlG Cr^{4+} та ГГГ Cr^{4+} в якості пасивних модуляторів добротності мікрочіпових лазерів. Величина коефіцієнту поглинання $\alpha_{1,064}$ регулювалася вмістом оксиду магнію MgO в розплаві.

Приклад конкретного виконання

Для росту епітаксійних плівок AlG Cr^{4+} та ГГГ Cr^{4+} на підкладках генеруючого середовища AlG Nd та ГГГ Nd , відповідно, використовували автоматизовану установку "Gamet-3" фірми LPAI (Франція). Діаметр підкладок AlG Nd (концентрація іонів $\text{Nd}^{3+} \sim 1\text{ат\%}$) та ГГГ Nd (концентрація іонів $\text{Nd}^{3+} \sim 1,5\text{ат\%}$) складав $25-32\text{мм}$ та $20-25\text{мм}$, відповідно. Шихта для росту епітаксійних плівок AlG Cr^{4+}

та ГГГ Cr^{4+} складалась з (ваг %) $\text{PbO} - 92,691$, $\text{B}_2\text{O}_3 - 2,371$, $\text{Y}_2\text{O}_3 - 0,519$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,782$, або з $\text{PbO} - 86,826$, $\text{B}_2\text{O}_3 - 2,302$, $\text{Ga}_2\text{O}_3 - 4,734$, $\text{Gd}_2\text{O}_3 - 2,042$, відповідно, з вмістом оксиду хрому вище стехіометричного значення ($\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3 = 2 \cdot 10^{-2}$) та вмістом оксиду магнію $0,1\text{ваг\%}$ або $0,05\text{ваг\%}$, відповідно. Компоненти шихти наважувалися на аналітичній вазі з точністю не гірше $0,05\%$ і завантажувалися в платиновий тигель. Тигель з наважкою розміщали в термічному блоці установки і підвищували температуру до 1200°C . При цій температурі розплав витримували на протязі кількох годин до повного розчинення та гомогенізації. Для прискорення процесу гомогенізації розплав додатково перемішувався на протязі 1 год спеціальною платиновою мішалкою. Після завершення процесу гомогенізації температура знижу-

валася із швидкістю $\approx 100^\circ/\text{год}$ до температури росту і в розплав занурювалася підкладка, закріплена в спеціальному платиновому тримачі. Протягом всього часу росту підкладка здійснювала реверсивне обертання. Точність підтримання температури складала $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Після закінчення процесу росту тримач з підкладкою швидко підіймався вище рівня розплаву, а швидкість обертання підвищувалася до $\approx 300\text{ об/хв}$ і реверсом $0,5\text{с}$ для усунення з поверхні плівки залишків розплаву. Параметри отриманих плівок наведено в Табл. 1.

Таблиця 1

Параметри епітаксійних плівок AlG Cr^{4+} та ГГГ Cr^{4+}

Епітаксійна плівка	Діаметр плівки, мм	Товщина плівки, мкм	Коефіцієнт поглинання ($\lambda = 1,064\text{ мкм}$)	Концентрація $\text{Cr}^{4+}_{\text{[tet]}}$ см^{-3}
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{Cr}^{4+}$ (AlG Cr^{4+})	32	75,3	40	$8 \cdot 10^{18}$
$\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}\text{Cr}^{4+}$ (ГГГ Cr^{4+})	24	33,7	40	$8 \cdot 10^{18}$

Товщина епітаксійних плівок визначалась ваговим методом. Спектральні залежності коефіцієнтів поглинання плівок AlG Cr^{4+} та ГГГ Cr^{4+} приведені на малюнку і визначалися виходячи із спектрів пропускання підкладки та структури. Концентрація іонів Cr^{4+} в тетраедричній позиції ($\text{N}_{\text{Cr}^{4+}}$) оцінювалася за величиною коефіцієнту поглинання епітаксійної плівки $\alpha_{1,064}$ у відповідності з відомим співвідношенням $\text{N}_{\text{Cr}^{4+}} (\text{см}^{-3}) = 2 \cdot 10^{17} \cdot \alpha_{1,064} (\text{см}^{-1})$.

Як видно з Табл. 1, параметри отриманих епітаксійних плівок цілком задовольняють умови для створення мікрочіпових лазерів з пасивною модуляцією добротності.

Дослідженнями було встановлено, що при температурах росту $< 1000^\circ\text{C}$, а також при температурах переохолодження ΔT , які не відповідають інтервалу $10^\circ\text{C} \leq \Delta T \leq 30^\circ\text{C}$ поставлена мета не досягалась. Верхня межа температури росту (1200°C) визначалась граничними можливостями установки рідинно-фазної епітаксії.

Запропонований винахід може бути використаний в промисловості для серійного випуску структур $\text{AlG Nd}/\text{AlG Cr}^{4+}$ та $\text{ГГГ Nd}/\text{ГГГ Cr}^{4+}$ для активних середовищ мікрочіпових лазерів з пасивно-модульованою добротністю.

