

# Rozpuszczalność granatu itrowo - glinowego w topniku $\text{PbO/B}_2\text{O}_3$

Jerzy Sarnecki

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

**Streszczenie:** Praca dotyczy analizy rozpuszczalności kryształów  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG) w stopionej mieszaninie  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ . Analizę przeprowadzono wykorzystując przedstawiony przez van Erk'a model, w którym założono, że rozpuszczona faza granatu tworzy z rozpuszczalnikiem  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$  ciecz jonową. Określono zależności między iloczynem rozpuszczalności YAG bez domieszek oraz domieszkowanego jonami ziem rzadkich i galu a temperaturą nasycenia roztworu wysokotemperaturowego, z którego zachodziła epitaksja warstw YAG. Z wyznaczonych doświadczalnie zależności określono wartość entalpii rozpuszczania kryształów YAG.

**Słowa kluczowe:** LPE, YAG, roztwór wysokotemperaturowy, entalpia rozpuszczania

## Solubility of yttrium - aluminum garnet in $\text{PbO/B}_2\text{O}_3$ flux

**Abstract:** This work is devoted to the analysis of the solubility of  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  crystals in a molten mixture of  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ . The analysis was performed using the model proposed by Van Erk, which assumed that the dissolved garnet phase formed an ionic fluid with  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ . The relation between the solubility product of YAG substituted by rare earth or gallium ions and non-substituted YAG and the saturation temperature of a high-temperature solution suitable for the epitaxial growth of YAG layers was determined. The value of the solution enthalpy of the YAG phase was estimated from this empirical relation.

**Key words:** LPE, YAG, high-temperature solution, enthalpy of solution

## 1. Wprowadzenie

W laserach na ciele stałym jako ośrodki aktywne, stosowane są materiały dielektryczne, w tym szczególnie kryształy granatów aktywowane jonami ziem rzadkich. Zastosowanie w układach pompowania laserów na ciele stałym półprzewodnikowych diod laserowych przyczyniło się do istotnego postępu w technologii cienkowarstwowych laserów falowodowych. Laser planarny tworzy cienką warstwę aktywną osadzoną zazwyczaj w procesie epitaksji, na nieaktywnym podłożu [1 - 2].

Historia domieszkowanych jonami ziem rzadkich dielektrycznych planarnych struktur laserowych sięga wczesnych lat siedemdziesiątych XX wieku i związana jest od samego początku z techniką epitaksji z fazy ciekłej. W roku 1972 Van der Ziel [1 - 2] uzyskał w warstwach granatu itrowo-glinowego (YAG) domieszkowanego jonami  $\text{Ho}^{3+}$  generację na długości fali 2,1  $\mu\text{m}$ . Warstwy  $\text{Ho}^{3+}$ :YAG otrzymano w procesie epitaksji z fazy ciekłej (Liquid Phase Epitaxy - LPE).

Proces epitaksji granatu z fazy ciekłej polega na wzroście, z roztworu wysokotemperaturowego, warstwy monokrystalicznej na podłożu wykonanym z odpowiedniego monokryształu granatu. Najczęściej proces epitaksji prowadzony jest z roztworu rozcieńczonego (*dilute solution*), dla którego stężenie substancji rozpuszczanej w relacji do temperatury nasycenia roztworu przedstawia równanie Arrheniusa. Epitaksja warstw granatów zachodzi w tym przypadku w niższych temperaturach i możliwa jest dokładniejsza kontrola grubości warstwy dzięki niższej szybkości wzrostu oraz zmniejsza się prawdopodobień-

stwo krystalizacji spontanicznej.

Metoda LPE zapewnia otrzymanie wysokiej jakości warstw pseudomorficznych pod warunkiem dostatecznego dopasowania stałych sieci i współczynników rozszerzalności cieplnej warstwy i podłoża. Najpopularniejszą wersją procesu LPE wykorzystywaną do wzrostu warstw granatów jest metoda zanurzeniowa w warunkach izotermicznych, zastosowana po raz pierwszy w roku 1971 przez Levensteina i innych do wzrostu warstw granatów magnetycznych  $(\text{YEu})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$  na podłożach z granatu gadolinowo-galowego ( $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ) [3]. Metoda ta umożliwiła w latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku masową produkcję epitaksjalnych struktur granatów magnetycznych itrowo-żelazowych, które jako jedyne cienkowarstwowe, monokrystaliczne materiały tlenkowe znalazły zastosowanie w seryjnie produkowanych przyrządach, jakimi były magnetyczne scalone układy pamięciowe z domenami cylindrycznymi [4].

Roztwór wysokotemperaturowy, z którego zachodzi wzrost epitaksjalny warstw granatów np. granatu itrowo-glinowego jest stopioną mieszaniną tlenków  $\text{Y}_2\text{O}_3$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tworzących fazę granatu oraz tlenków rozpuszczalnika  $\text{PbO}$  i  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

Granat itrowo - glinowy, w którym część jonów  $\text{Y}^{3+}$  jest podstawiana jonami optycznie aktywnymi np.  $\text{Nd}^{3+}$ , rozpuszczony w topniku  $\text{PbO} + \text{B}_2\text{O}_3$ , tworzy z rozpuszczalnikiem układ pięcioskładnikowy. Kolejne domieszkowanie warstw YAG, konieczne do wzrostu warstw falowodowych opisanych wzorem  $\text{Y}_{3-x-t}\text{Nd}_x\text{Lu}_t\text{Al}_{5-z}\text{Ga}_z\text{O}_{12}$  prowadzi do złożonego układu siedmioskładnikowego, w którym w zależności od składu i temperatury może

krystalizować szereg różnych związków bądź też poszczególne tlenki.

W rozważaniach dotyczących termodynamiki procesu rozpuszczania i wzrostu warstw granatu itrowo-glinowego autor skorzystał z modelu zaproponowanego przez van Erk'a do opisu procesów epitaksji z fazy ciekłej warstw granatów żelazowych Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YIG). Przystosowanie modelu van Erk'a do opisu reakcji zachodzących na granicy roztwór – kryształ umożliwiło wyznaczenie entalpii rozpuszczania kryształów granatu itrowo – glinowego zawierających aktywne optycznie jony lantanowców, a w konsekwencji prognozowanie temperatury nasycenia roztworu i kierunku zmian temperatury w zależności od składu roztworu wysokotemperaturowego.

Odniesienia i porównania do procesów wzrostu epitaksjalnego warstw YIG z fazy ciekłej zawarte w tym artykule służą jako ilustracja sposobu postępowania przy wyznaczaniu empirycznych zależności między rozpuszczalnością kryształów YAG, a temperaturą roztworu i wynikają z ograniczonego zakresu przeprowadzonych dotychczas badań związanych z termodynamiką i kinetyką epitaksjalnego wzrostu warstw granatów dielektrycznych.

## 2. Model rozpuszczalności fazy granatu na przykładzie Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>

Sprowadzenie układu czteroskładnikowego (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - PbO - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) z jakiego krystalizuje granat itrowo - żelazowy do pseudopodwójnego układu: faza granatu oraz faza ciekła na jaką składają się pozostałe składniki stopionej mieszaniny wyjściowych tlenków, zaproponowali Holtzberg i Giess [5]. Przyjęli oni ponadto, że roztwór wysokotemperaturowy jest roztworem idealnym, a rozpuszczalność granatu itrowo - żelazowego określa zależność:

$$M_G/M \sim \exp(-\Delta H/RT), \quad (2.1)$$

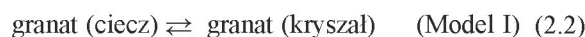
gdzie:  $M_G$  jest masą rozpuszczonej fazy granatu, a  $M$  całkowitą masą roztworu,  $\Delta H$  jest ciepłem rozpuszczenia,  $R$  stałą gazową oraz  $T$  jest temperaturą.

Ghez i Giess przedstawili model opisujący kinetykę wzrostu warstw mieszanych granatów żelazowych z fazy ciekłej przy ciśnieniu atmosferycznym [6]. W ich ujęciu wyjściowy roztwór, podobnie jak w pracy [5] rozpatrywany jest jako układ utworzony przez rozpuszczalnik (PbO + B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + nadmiar Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) i substancję rozpuszczoną tworzącą fazę granatu (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Nadmiar tlenu żelazowego (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ponad ilość wymaganą do utworzenia granatu o składzie stechiometrycznym, jest konieczny do krystalizacji granatu żelazowego jako fazy dominującej. Warunek ten potwierdzają liczne eksperymenty, między innymi Blanka i Nielsena [7] czy Staina i Josephsa [8] dotyczące epitaksji warstw o składzie (YEu)<sub>3</sub>(FeGa)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, ErEu<sub>2</sub>(FeGa)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Tm<sub>1</sub>Y<sub>1</sub>Gd<sub>1</sub>Fe<sub>5-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>12</sub> i Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>.

Izotermiczny proces wzrostu epitaksjalnego warstw granatu zachodzi w warunkach przesylenia roztworu, czyli w temperaturach niższych niż temperatura nasycenia  $T_s$  - temperatura likwidusu.

Temperaturę nasycenia  $T_s$  zdefiniować można jako temperaturę, w której nie obserwuje się ani wzrostu ani rozpuszczania zanurzonego w roztworze kryształu granatu o składzie odpowiadającym składowi krystalizującej warstwy granatu.

W modelu Gheza i Giessa przyjęto, że w warunkach równowagi na granicy kryształ – ciecz zachodzi następująca reakcja [6, 9]:



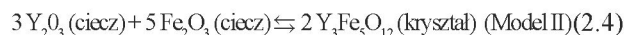
co jednoznacznie wskazuje na przyjęcie założenia, że w roztworze obecne są molekuly granatu. Ze względu na nadmiar Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o ilości fazy granatu w roztworze decyduje stężenie Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Z otrzymanej doświadczalnie, dla różnych składów wyjściowych, prostoliniowej zależności logarytmu koncentracji granatu od odwrotności  $T_s$  wynika, czego można było oczekiwać, że koncentrację granatu w roztworze wysokotemperaturowym w funkcji temperatury nasycenia opisuje wyrażenie Arrheniusa w postaci:

$$C_s = C_0 \exp(-\Delta H/RT_s), \quad (2.3)$$

gdzie:  $C_s$  jest stężeniem granatu w temperaturze nasycenia [mol cm<sup>-3</sup>], a  $\Delta H$  [Jmol<sup>-1</sup>] molową entalpią rozpuszczania kryształu Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>.

Wartości  $\Delta H$  wyznaczone przez autorów prac [6, 10] zbliżone są do ~ 105 kJ/mol. Stoją one w istotnej sprzeczności z wartością  $\Delta H = 394 \pm 48$  kJ/mol otrzymaną przez Daviesa i współpracowników z wykorzystaniem metody różnicowej analizy termicznej (DTA) [11]. Różnicę tę może wyjaśnić przypuszczenie, że molekula granatu reprezentowana symbolicznie wzorem M<sub>8</sub>O<sub>12</sub> rozpada się w roztworze na cztery cząstki M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Innymi słowy, tlenki itru i żelaza rozpuszczają się oddzielnie i dyfundują niezależnie do granicy faz kryształ – ciecz reagują tam tworząc kryształ Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. Dla granatu itrowo żelazowego reakcję na granicy ciecz – kryształ można w tej sytuacji przedstawić jako:



W temperaturze nasycenia szybkości rozpuszczania i krystalizacji są oczywiście sobie równe. W roztworze rozcieńczonym, a zachowanie takiego w warunkach równowagi należy przeanalizować, stężenie substancji rozpuszczonych określane jest ich uławkami molowymi [12]. Poprawny opis stanu równowagi wymaga dodatkowo zdefiniowania natury roztworu wysokotemperaturowego - jako cieczy molekularnej, bądź jonowej.

## 2.1. Roztwór molekularny

Analiza rozpuszczalności granatu opiera się na założeniu, tak jak to przedstawia van Erk [9], że równowagę kryształ – roztwór opisuje reakcja (2.4), 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:

$$C_m = \frac{N[\text{tlenek}]}{N[PbO] + N[B_2O_3] + N[Y_2O_3] + N[Fe_2O_3]} \quad (2.5)$$

gdzie  $N$  jest liczbą moli danego tlenku.

Różnica potencjałów chemicznych  $\Delta\mu$  reakcji (2.4) dla temperatury  $T$  wynosi:

$$\Delta\mu = 2\mu [Y_3Fe_5O_{12}] - 3\mu^0 [Y_2O_3] - 5\mu^0 [Fe_2O_3] - RT \ln \{ C_m [Y_2O_3]^3 C_m [Fe_2O_3]^5 \}, \quad (2.6)$$

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

W temperaturze nasycenia  $T_s$ ,  $\Delta\mu = 0$  czyli:

$$\ln \{ C [Y_2O_3]^3 C [Fe_2O_3]^5 \} = \{ 2\mu [Y_3Fe_5O_{12}] - 3\mu^0 [Y_2O_3] - 5\mu^0 [Fe_2O_3] \} / RT_s, \quad (2.7)$$

Lewą stronę zależności (2.7) dla reakcji (2.4) można przedstawić w funkcji zmian entalpii  $\Delta H_1$  i entropii -  $\Delta S_1$ :

$$\ln \{ C [Y_2O_3]^3 C [Fe_2O_3]^5 \} = - \Delta H_1 / RT_s + \Delta S_1 / R, \quad (2.8)$$

a  $\Delta H_1$  w tym przypadku wynosi:

$$\Delta H_1 = 3h^0 [Y_2O_3] + 5h^0 [Fe_2O_3] - 2h [Y_3Fe_5O_{12}], \quad (2.9)$$

gdzie  $h$  jest molową entalpią rozpuszczania YIG i  $h^0$  oznacza entalpię  $Y_2O_3$  i  $Fe_2O_3$  w wysokotemperaturowym roztworze rozcieńczonym. Jak wynika z rozważań van Erka zmiana entalpii  $\Delta H_1$  reakcji (2.4) jest dwukrotnie większa niż wartość molowej entalpii rozpuszczania granatu itrowo-żelazowego [12].

## 2.2. Roztwór jonowy

Zgodnie z modelem Temkina roztwór wysokotemperaturowy rozważany jest w tym przypadku jako ciecz jonowa, która składa się z jonów  $Pb^{2+}$ ,  $B^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  i  $O^{2-}$  [13]. W ujęciu Temkina stopiona mieszanina soli traktowana jest jako mieszanina dwóch niezależnych roztworów anionowego i kationowego. Dla idealnego roztworu jonowego aktywność danego składnika można wyrazić jako iloczyn stężeń kationów i anionów, co w efekcie dla określonego tlenku, np. dla  $Y_2O_3$ , prowadzi do zależności:

$$a[Y_2O_3] = (C[Y^{3+}])^2 (O^{2-})^3, \quad (2.10)$$

gdzie  $C[Y^{3+}]$  jest stężeniem jonów itru (*yttrium ion fraction*).

W sytuacji kiedy mamy do czynienia tylko z tlenkami, stężenie jonów  $O^{2-}$  (*oxygen ion fraction*) wynosi 1, wobec czego koncentrację np. tlenku itru w roztworze jonowym wyraża następujący wzór:

$$C_i [Y_2O_3] = (C[Y^{3+}])^2 = \left( \frac{2N[Y_2O_3]}{N[PbO] + 2N[B_2O_3] + 2N[Y_2O_3] + 2N[Fe_2O_3]} \right)^2 \quad (2.11)$$

Również i w tym modelu reakcję na granicy rozdziału faz można przedstawić wzorem (2.4). Jedyna różnica polega na wykorzystaniu stężenia jonów jako miary koncentracji w wyrażeniu (2.6) opisującym różnicę potencjałów chemicznych  $\Delta\mu$ . W warunkach równowagi, to jest dla  $T = T_s$  i  $\Delta\mu = 0$  wzorowi (2.8) odpowiada wzór w postaci [12]:

$$\ln \{ C [Y^{3+}]^3 C [Fe^{3+}]^5 \} = - \Delta H_2 / RT_s + \Delta S_2 / R, \quad (2.12)$$

natomiast  $\Delta H_2 = \Delta H_1 / 2$  z czego wynika, że zmiana entalpii towarzysząca reakcji opisanej wzorem (2.4) jest równa molowej entalpii rozpuszczania  $Y_3Fe_5O_{12}$  [12].

## 2.3. Rozpuszczalność $Y_3Fe_5O_{12}$ - dane literaturowe

We wzorach (2.8) i (2.12) wyrażenie logarytmowane odpowiada iloczynowi rozpuszczalności  $L$ , zdefiniowanemu odpowiednio dla dwóch przyjętych przez Van Erka opisów jako:

$$L = C [Y_2O_3]^3 C [Fe_2O_3]^5 \quad (\text{roztwór molekularny}) \quad (2.13a)$$

$$L = C [Y^{3+}]^3 C [Fe^{3+}]^5 \quad (\text{roztwór jonowy}) \quad (2.13b)$$

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

$$\ln L = - \Delta H / RT_s + \ln L_0 \quad (2.14)$$

i taką też zależność otrzymał autor pracy [12] korzystając z wyników doświadczalnych przedstawionych w artykułach [6, 10, 14].

W Tab. 1 przedstawiono wartości molowej entalpii rozpuszczania  $\Delta H$  kryształu YIG i wartości  $\ln L_0$  (2.14) otrzymane dla modeli I oraz II przez autorów prac [6, 10, 14]. Wartości  $\Delta H$  otrzymane z wykresów logarytmu iloczynu rozpuszczalności w funkcji  $T^{-1}$  mieszczą się dla obu przyjętych modeli w przedziale od 335 do 355 kJ/mol.

Punkty doświadczalne dla różnych składów tworzą rodzinę równoległych linii różniących się wartościami  $\ln L_0$ . Stała  $L_0$  w równaniu (2.14) zależy od członu zawierającego zmianę entropii – prawa strona równań (2.8)

Artykuł	PbO/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = R <sub>3</sub> (patrz 3.1)	Nadmiar Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /PbO	Roztwór ΔH <sub>1</sub> [kJmol <sup>-1</sup> ]	molekularny ln L <sub>0</sub>	Roztwór ΔH <sub>2</sub> [kJmol <sup>-1</sup> ]	jonowy ln L <sub>0</sub>
[2]	15,625	0,107	355	9,0	347	12,5
[61]	14,08	0,078	355	7,8	347	11,4
[10]	5	0,257	343	11,0	335	13,4

Tab. 1. Wartości entalpii rozpuszczania ΔH [kJ/mol] kryształu Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> w zależności od składu roztworu.

Tab. 1. The value of the dissolution enthalpy ΔH [kJ/mol] of the Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> crystal depending on the composition of the solution.

i (2.12). Dla roztworu rzeczywistego, a takim w istocie jest roztwór wysokotemperaturowy, w równaniach (2.13) w miejsce ułamków molowych lub stężenia jonów należy wprowadzić współczynniki aktywności tlenków, co też będzie miało wpływ na wartość stałej L<sub>0</sub>. Współczynnik aktywności jest z definicji miarą rozbieżności stężenia efektywnego (aktywności) od stężenia rzeczywistego [15].

W przypadku roztworu molekularnego wartość ΔH<sub>1</sub> powinna być, jak wynika to z pracy van Erk'a [12], dwukrotnie większa niż wartość molowej entalpii rozpuszczania. Oznacza to, że dla wartości ΔH (= ΔH<sub>1</sub>) z Tab. 1 molowa entalpia rozpuszczania granatu itrowo-żelazowego odpowiadająca połowie wartości ΔH<sub>1</sub> wynosi ~ 176,5 kJ mol<sup>-1</sup>.

Dla roztworu jonowego molowa entalpia rozpuszczania Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ΔH = ΔH<sub>2</sub> ≈ 347 kJ/mol i jest rozsądnie zbliżona do wartości 394 ± 48 kJ/mol, jaką wyznaczono przy zastosowaniu metody DTA [11].

Należy sądzić, że model roztworu jonowego zapewnia poprawniejszy opis rozpuszczalności granatu w rozpuszczalniku PbO - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i umożliwi dokładniejsze określenie zmian temperatury nasycenia T<sub>s</sub> związanych ze zmianami wyjściowych składów przy epitaksji warstw Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>.

### 3. Określenie rozpuszczalności domieszkowanych granatów itrowo - glinowych w zależności od składu roztworu

W dostępnej literaturze przedmiotu brak jest pozycji dotyczących kinetyki wzrostu warstw YAG, zwłaszcza zaś termodynamiki procesu epitaksji takich warstw [16 - 17].

W dalszych rozważaniach podjęta została próba określenia entalpii rozpuszczania ΔH dla granatu itrowo-glinowego (YAG) korzystając z podejścia zaproponowanego przez van Erk'a w oparciu o model roztworu jonowego, przedstawiony w punkcie 2.2 [12]. Wyznaczone doświadczalnie temperatury nasycenia przy epitaksji warstw YAG posłużą do określenia zależności między rozpuszczalnością granatu itrowo - glinowego, a temperaturą roztworu wysokotemperaturowego.

### 3.1. Współczynniki molowe R<sub>i</sub>

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<sub>i</sub> [7].

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

$$R_1 = \frac{[Al_2O_3]}{[\sum RE_2O_3]}, \quad R_2 = \frac{[Al_2O_3]}{[Ga_2O_3]}, \quad R_3 = \frac{[PbO]}{[B_2O_3]}, \quad (3.1)$$

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

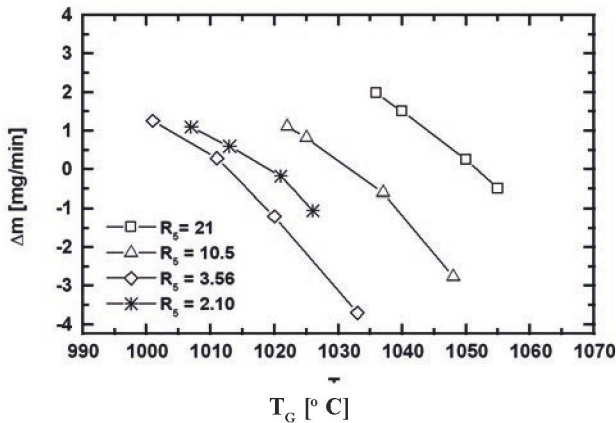
gdzie RE = Nd, Yb, Pr, Lu, Er itd. oraz Y.

Wprowadzone przez Blank'a i Nielsena współczynniki dotyczyły epitaksji warstw granatów magnetycznych (YRE)<sub>3</sub>(FeGa)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, w których RE = Sm lub Eu.

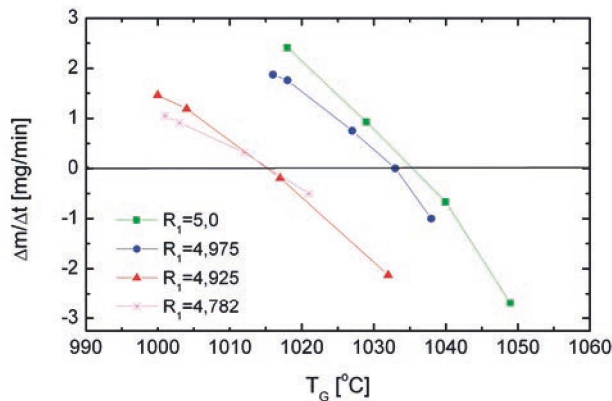
Warunkiem tworzenia się fazy granatu Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> w układzie Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - PbO - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jest zależność 12 < R<sub>1</sub> < 66 [7, 18]. Dla Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> obszar fazy granatu w układzie granat - PbO - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rozszerza się. Wzrost warstw YAG jest możliwy poczynając od R<sub>1</sub> = 1,66, to jest wartości odpowiadającej stechiometrycznemu stosunkowi jonów Al<sup>3+</sup>/Y<sup>3+</sup> w Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> [17, 19 - 20]. Współczynnik R<sub>4</sub> określa stężenie tlenków tworzących fazę granatu w roztworze wysokotemperaturowym o składzie: PbO + B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + ∑ RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 3.2. Temperatura nasycenia

Szybkość zmian masy płytki podłożowej wprowadzonej do roztworu w zależności od jego temperatury i składu przy wzroście warstw epitaksjalnych Pr:YAG i Ho:YAG przedstawiono na Rys. 1 - 2. Przy zachowaniu stałych wartości współczynników R<sub>3</sub> i R<sub>4</sub> zmieniano stężenie tlenków Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w składzie wyjściowym. Ze wzrostem stężenia Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> czy Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> maleje wartość współczynników R<sub>1</sub> i R<sub>5</sub>.



**Rys. 1.** Szybkość zmian masy podłoża YAG w zależności od temperatury roztworu wysokotemperaturowego  $T_G$  i wartości współczynnika molowego  $R_5$  przy epitaksji warstw Pr:YAG.  
**Fig. 1.** The rate of weight change of the YAG substrate depending on the temperature of the high-temperature solution  $T_G$  and the molar coefficient of the solutions suitable for the growth of Pr:YAG epitaxial layers  $R_5$ .



**Rys. 2.** Szybkość zmian masy podłoża YAG w zależności od temperatury roztworu wysokotemperaturowego  $T_G$  i wartości współczynnika molowego  $R_1$  przy epitaksji warstw Ho:YAG.  
**Fig. 2.** The rate of weight change of the YAG substrate depending on the temperature of the high-temperature solution  $T_G$  and the molar coefficient of the solutions suitable for the growth of Ho:YAG epitaxial layers  $R_1$ .

Temperatury, dla których  $\Delta m/\Delta t = 0$  przyjęto za temperaturę nasycenia  $T_s$  roztworu o danym składzie.

### 3.3. Współczynnik segregacji jonów domieszkowanych

Przy wzroście warstw domieszkowanych granatów zachodzi zjawisko segregacji domieszki, które powoduje różną koncentrację domieszki w rosnącej warstwie i roztworze. Miarą tej różnicy jest efektywny współczynnik segregacji określony jako:

$$k = C_s/C_L, \quad (3.2)$$

gdzie  $C_s$  i  $C_L$  są odpowiednio ułamiłkami molowymi (koncentracjami) domieszki w warstwie i roztworze.

Dla roztworu rzeczywistego w stanie równowagi, czyli dla przesylenia  $= 0$ , tj. w sytuacji opisanej wzorem (2.4.), równowagowy współczynnik segregacji  $k_o$  opisuje zależność:

$$k_o = a_s/a_L, \quad (3.3)$$

w której  $a_s$  i  $a_L$  oznaczają równowagową aktywność domieszki w kryształ i roztworze. Dla roztworów rozcieńczonych w wyrażeniu określającym wartość  $k_o$  [21] przechodzimy od aktywności domieszki do jej koncentracji. Dla nieskończenie małych szybkości wzrostu kryształu zakładamy, że  $k \rightarrow k_o$ .

W warunkach przesylenia roztworu dla opisu segregacji domieszki wprowadzono efektywny współczynnik segregacji. Burton, Prim i Schlichter [22] rozwiązując jednowymiarowe równanie opisujące dyfuzję domieszki w pobliżu rosnącej w określonym kierunku płaszczyzny kryształu zdefiniowali efektywny współczynnik segregacji  $k_{eff}$  w postaci:

$$k_{eff} = \frac{k_o}{k_o + 1 - k_o e^{-f\delta/D}}, \quad (3.4)$$

gdzie  $f$  jest szybkością wzrostu określonej płaszczyzny,  $\delta$  grubością warstwy dyfuzyjnej oraz  $D$  współczynnikiem dyfuzji domieszki. Z równania (3.4) wynika, że:

- w warunkach równowagi, czyli dla szybkości wzrostu kryształu  $f = 0$  współczynnik segregacji  $k_{eff} = k_o$ ,
- dla dążącej do nieskończoności szybkości wzrostu  $f$  współczynnik segregacji  $k_{eff}$  zmierza eksponencjalnie do jedności.

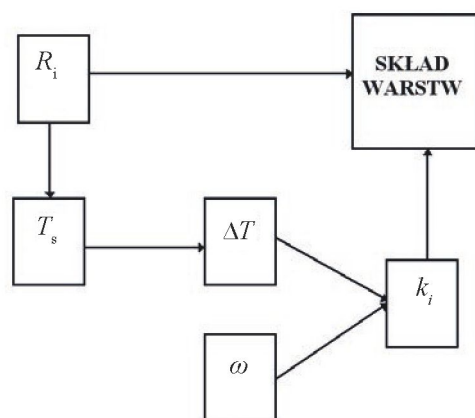
Oczywista i intuicyjnie zrozumiała, najistotniejszą konsekwencją modelu Burтона i innych [22] jest zależność współczynnika segregacji określonej domieszki od szybkości wzrostu domieszkowanego przez nią kryształu.

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 można przedstawić wzorem  $Y_{3-x}Nd_xAl_{5-z}Ga_zO_{12}$ . Efektywne współczynniki segregacji jonów neodymu  $k_{Nd}$  i galu  $k_{Ga}$  można zdefiniować następująco:

$$k_{Nd} = \frac{\frac{x}{3}}{\frac{[Nd_2O_3]}{[Nd_2O_3] + [Y_2O_3]}} = \frac{x(1 + R_5)}{3} \quad (3.5)$$

i

$$k_{Ga} = \frac{\frac{z}{5}}{\frac{[Ga_2O_3]}{[Ga_2O_3] + [Al_2O_3]}} = \frac{z(1 + R_2)}{5} \quad (3.6)$$



**Rys. 3.** Skład warstw a współczynniki  $R_i$  i parametry procesu epitaksji, gdzie:  $T_s$  jest temperaturą nasycenia,  $\Delta T$  przeschłodzeniem, a  $\omega$  szybkość obrotów uchwytu z płytką podłożową.

**Fig. 3.** The relation between the molar coefficients, epitaxy process parameters and composition of layers, where  $T_s$  is the saturation temperature,  $\Delta T$  is supercooling and  $\omega$  means the frequency of rotation.

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

Na przełomie lat siedemdziesiątych i osiemdziesiątych ubiegłego wieku, czyli w okresie dużego zainteresowania epitaksją warstw magnetycznych granatów  $Y_{3-x}RE_xFe_xGa_{5-z}O_{12}$ , wiele prac poświęcono wyznaczeniu współczynników segregacji jonów ziem rzadkich RE i galu [9 - 10, 18]. Wyniki tych badań wskazywały, że współczynnik segregacji jest funkcją koncentracji poszczególnych jonów w składzie wyjściowym. Na wartość  $k_{eff}$  mają wpływ parametry procesu epitaksji tj. przesylenie, szybkość obrotów oraz, co zrozumiałe 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. 3.

W Tab. 2 przedstawiono wartości współczynników segregacji równowagowych i efektywnych niektórych jonów lantanowców, którymi domieszkowano warstwy

Nr	Kation	$k_o$	Skład warstwy	$k_{eff}$ - uwagi
1	Nd <sup>3+</sup> Nd <sup>3+</sup> Nd <sup>3+</sup>	0,06 – 0,15 (0,5 – 8 at. %)	$Y_{3-x}Nd_xAl_5O_{12}$ $Y_{3-x}Nd_xAl_5O_{12}$ $Y_{2,4}Yb_{0,49}Nd_{0,11}Al_{4,84}Ga_{0,16}O_{12}$	$k_{Nd}$ zależy od $f$ i $R_5$ [1] $k_{Nd} = 0,15$ (~1 at. %) [23] $k_{Nd} = 0,16$ (~1 at. %)* $k_{Nd} = 0,18$ (~6 at. %)* $k_{Nd} = 0,11$ [19]
2	Lu <sup>3+</sup>	2,0	$Y_{3-y}Lu_yAl_5O_{12}$ $Y_{3-x-y}Nd_xLu_yAl_5O_{12}$	$k_{Lu} = 2$ (const) nie zmienia się z $f$ [16]
3	Yb <sup>3+</sup> Yb <sup>3+</sup>	1,4	$Y_{3-x}Yb_xAl_5O_{12}$ $Y_{2,4}Yb_{0,49}Nd_{0,11}Al_{4,84}Ga_{0,16}O_{12}$	$k_{Yb} = 1,4$ (const) nie zmienia się z $f$ [16] $k_{Yb} = 1,45$ [19]**
4	Pr <sup>3+</sup>		$Y_{3-x}Pr_xAl_5O_{12}$	$k_{Pr} = 0,11 – 0,13$ $k_{Pr}$ zależy od $R_5$ (0,5 – 5 at.%) *
5	Ga <sup>3+</sup> Ga <sup>3+</sup> Ga <sup>3+</sup>	0,28 – 0,33 (1,7 – 6 at. %)	$Y_3Al_{5-z}Ga_zO_{12}$ $Y_3Al_{5-z}Ga_zO_{12}$ $Y_{2,4}Yb_{0,49}Nd_{0,11}Al_{4,84}Ga_{0,16}O_{12}$	$k_{Ga}$ zależy od $f$ i $R_2$ [16] $k_{Ga} = (0,31 – 0,44)^*$ $k_{Ga} = 0,23$ [19]**
6	Ga <sup>3+</sup>		$Y_{2,4}Eu_{0,6}Fe_{5-z}Ga_zO_{12}$ $Y_{2,6}Sm_{0,4}Fe_{5-z}Ga_zO_{12}$	$k_{Ga} = 1,65 – 1,95$ [24]
7	Lu <sup>3+</sup> Lu <sup>3+</sup>		$(YLuSmCa)_3(FeGe)_5O_{12}$ $(YLuSmCa)_3(FeGe)_5O_{12}$	$k_{Lu} = 0,745 + 2,55R_5 = 1,33 – 1,62$ ( $R_5 = 0,23 – 0,345$ ) [25] $k_{Lu} = 1,32$ [26]
8	Nd <sup>3+</sup> Nd <sup>3+</sup>		$Gd_{2,7}Yb_{0,19}Nd_{0,11}Ga_5O_{12}$ Nd:GGG	$k_{Nd} = 0,4$ [20]** $k_{Nd} = 0,36 – 0,43$ [27]
9	Yb <sup>3+</sup>		$Gd_{2,7}Yb_{0,19}Nd_{0,11}Ga_5O_{12}$	$k_{Yb} = 0,79$ [20]**
10	Nd <sup>3+</sup>		$Gd_{2,85}Nd_{0,15}Ga_5O_{12}$	$k_{Nd} = 0,3$ [28]**

gdzie  $f$  jest szybkością wzrostu.

\* - współczynnik segregacji obliczony został dla składu warstwy określonej z pomiarów różnicy stałych sieci warstwy i podłoża [29],

\*\* - współczynnik segregacji wyliczono ze składów warstw i składów wyjściowych przedstawionych w pracach [19 - 20, 23, 27 - 28].

**Tab. 2.** Współczynniki segregacji równowagowy i efektywny jonów domieszkujących warstwy YAG i GGG.

**Tab. 2.** Segregation coefficients of ions doping YAG and GGG layers.

YAG i GGG, oraz jonów umożliwiających otrzymanie warstw falowodowych YAG. Dla porównania zamieszczono współczynniki segregacji wyliczone ze składów warstw granatów magnetycznych. Z zestawionych w Tab. 2 wartości współczynników segregacji wynika, że dla większości jonów ich współczynniki segregacji zmieniają się z szybkością wzrostu warstw i zależą od koncentracji tych jonów w składzie wyjściowym.

Niezależnie od warunków procesu epitaksji, jak to wynika z imponującego materiału doświadczalnego przedstawionego i zanalizowanego w pracy [16] współczynniki segregacji jonów  $\text{Lu}^{3+}$  i  $\text{Yb}^{3+}$  domieszkujących warstwę YAG zachowują stałą wartość. Natomiast współczynniki segregacji określonego jonu zajmującego te same pozycje sieciowe w YAG, GGG oraz YIG różnią się. Różnice te wynikają głównie z:

- innych wartości promieni jonowych kationów w położeniach dodekaedrycznych ( $\text{Y}^{3+}$  lub  $\text{Gd}^{3+}$ ) oraz oktaedrycznych i tetraedrycznych ( $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  czy też  $\text{Al}^{3+}$ ),
- różnej wartości współczynników dyfuzji jonów domieszkowych w warstwie granicznej kryształ – roztwór przy wzroście różniących się składem warstw granatów magnetycznych i dielektrycznych,
- możliwości jednoczesnego wchodzenia tego samego kationu w odmienne pozycje dodekaedryczne i oktaedryczne, co zostało zaobserwowane np. dla jonów  $\text{Lu}^{3+}$  czy  $\text{Yb}^{3+}$  wprowadzanych w sieć YAG, YIG i GGG [30 - 33] oraz jonów  $\text{Ga}^{3+}$  podstawiających jony  $\text{Al}^{3+}$  czy  $\text{Fe}^{3+}$  w położeniach tetraedrycznych i oktaedrycznych w YAG i YIG [24, 34 - 35].

Znajomość zestawionych w Tab. 2 współczynników segregacji niektórych jonów będzie nieodzowna w dalszych rozważaniach dotyczących określenia rozpuszczalności warstw YAG.

### 3.4. Entalpia rozpuszczania granatu itrowo - glinowego

Iloczyn rozpuszczalności  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  obliczano ze wzoru  $L = C[\text{Y}]^3 \cdot C[\text{Al}]^5$  zgodnie z modelem roztworu jonowego, w którym ułamki jonowe itru i glinu wyrażone są poprzez zależności:

$$C_{\text{Y}} = \frac{2N[\text{Y}_2\text{O}_3]}{2N[\text{Al}_2\text{O}_3] + 2N[\text{Y}_2\text{O}_3] + N[\text{PbO}] + 2N[\text{B}_2\text{O}_3]}, \quad (3.7a)$$

$$C_{\text{Al}} = \frac{2N[\text{Al}_2\text{O}_3]}{2N[\text{Al}_2\text{O}_3] + 2N[\text{Y}_2\text{O}_3] + N[\text{PbO}] + 2N[\text{B}_2\text{O}_3]}, \quad (3.7b)$$

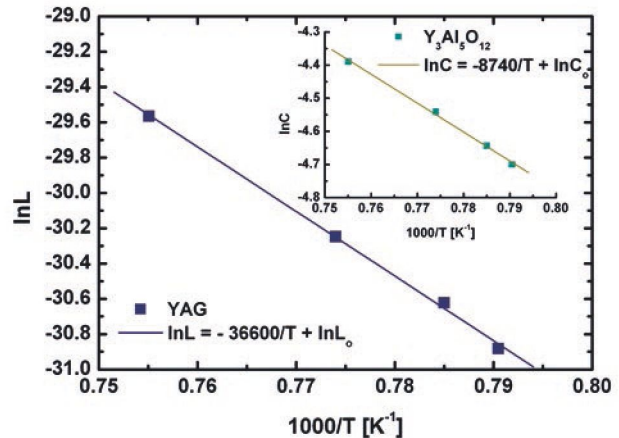
gdzie  $N$  jest liczbą moli danego tlenku w roztworze.

Logarytm iloczynu rozpuszczalności YAG w funkcji odwrotności temperatury przedstawia Rys. 4. Zależność tę otrzymano dla temperatur nasycenia kilku różniących się współczynnikiem  $R_1$  roztworów wysokotemperaturowych, z których zachodził wzrost epitaksjalny warstw YAG.

Pozostałe współczynniki miały stałą wartość wynoszącą odpowiednio:  $R_1 = 5$  oraz  $R_3 = 12$ . Wyjściowe składzie cechuje nadmiar  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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:

$$\ln L = A + BT^{-1} = -36600/T - 1,9, \quad (3.8)$$

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



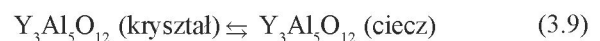
Rys. 4. Wykres Arrheniusa iloczynu rozpuszczalności YAG obliczonego zgodnie z modelem roztworu jonowego (równanie 2.14) oraz wykres  $\ln C$  w funkcji odwrotności temperatury, gdzie  $C$  jest koncentracją YAG w roztworze opisaną równaniem 2.3.

Fig. 4. Arrhenius plot of the YAG solubility product calculated according to the ionic solution model from the experimental data (eq. (2.14)) and a plot  $\ln C$  as a function of  $T_s^{-1}$ , where  $C$  described by equation (2.3) is the concentration of a garnet (YAG) phase in the solution.

Wartość molowej entalpii rozpuszczania granatu itrowo-glinowego  $\Delta H_{\text{YAG}}$  określonej z zależności (3.8) wynosi  $\sim 303$  kJ/mol i zbliżona jest do wartości  $\Delta H_{\text{YAG}} = 309$  kJ/mol podanej przez autorkę pracy [16].

Korzystając z wykresu logarytmu koncentracji YAG w funkcji odwrotności temperatury (Rys. 4) obliczono molową entalpię rozpuszczania  $\Delta H_1$  zgodnie z modelem I (równanie 2.3). Otrzymana wartość  $\Delta H_1$  wynosi  $\sim 73$  kJ/mol i odpowiada wartości 79,5 kJ/mol wyznaczonej przez Pelenc [16]. Timofiejewa i Kwapił określili wartość  $\Delta H_1$  dla wzrostu z topnika (*flux growth*) objętościowych kryształów YAG, jako  $\Delta H_1 = 63$  kJ/mol [36].

Przedstawione wartości  $\Delta H_1$  odnoszą się do sytuacji, w której reakcję na granicy faz (podłoże – roztwór) opisuje równanie:

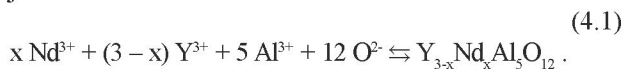


w roztworze natomiast rozpuszczone są w całości molekuly  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ .

Tak jak należało oczekiwać wartość  $\Delta H_1$  jest w przybliżeniu czterokrotnie mniejsza w porównaniu z wartością  $\Delta H_2$  obliczoną dla modelu roztworu jonowego.

#### 4. Rozpuszczalność domieszkowanych kryształów YAG

Rozważano przypadek domieszkiwania warstw YAG jonami ziem rzadkich RE, które podstawiają jony itru w pozycjach dodekaedrycznych. Dla roztworu jonowego zgodnie z modelem Temkina reakcję na granicy faz przy wzroście np. warstwy Y<sub>3-x</sub>Nd<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> można przedstawić jako:



Chemiczny potencjał określonego jonu np. Y<sup>3+</sup> w roztworze opisuje poniższe równanie [14]:

$$\mu [\text{Y}] = \mu^\circ [\text{Y}] + RT \ln\{a[\text{Y}]\}, \quad (4.2)$$

gdzie:  $\mu^\circ [\text{Y}]$  jest stałą niezależną od koncentracji, zaś  $a[\text{Y}]$  aktywnością jonu Y<sup>3+</sup> w roztworze.

Sumę chemicznych potencjałów dla lewej strony równania (4.1) można przedstawić w ślad za van Erkiem [12] w postaci:

$$\sum \mu [\text{lewa strona}] = 3 \mu^\circ [\text{Y}] + 5 \mu^\circ [\text{Al}] + 12 \mu^\circ [\text{O}] + x (\mu^\circ [\text{Nd}] - \mu^\circ [\text{Y}]) + RT \{ \ln (a[\text{RE}]^3 a[\text{Al}]^5) + x \ln p + (3-x) \ln (1-p) \}, \quad (4.3)$$

gdzie:  $a [\text{RE}] = a [\text{Nd}] + a [\text{Y}]$  oraz  $p = a [\text{Nd}] / a [\text{RE}]$ .

Model van Erk'a, tak jak i dalsze jego modyfikacje, opracowany został dla warstw mieszanych granatów magnetycznych itrowo – żelazowych domieszkowanych jonami galu. Dla czytelności opisu pominięto wartościowości poszczególnych jonów. W modelu tym przyjęto również założenie, że w fazie ciekłej zachodzi idealne mieszanie składników, czyli że entalpia mieszania jest równa zero.

Potencjał chemiczny prawej strony reakcji opisanej równaniem (4.1) można opisać wykorzystując potencjały chemiczne granatów  $\mu [\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}]$  i  $\mu [\text{Nd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}]$ , których idealny roztwór stały, o składzie wynikającym z wartości parametru składu  $x$  tworzy mieszany granat Y<sub>3-x</sub>Nd<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. Podobnie, jak dla roztworu w fazie ciekłej, przyjmuje się, że entalpia mieszania w fazie stałej jest również równa zero. Dla małych wartości  $x$  oznaczających niską koncentrację jonów Nd<sup>3+</sup> nie uwzględniano entalpii związanej z naprężeniami powstającymi w wyniku niedopasowania stałych sieci warstwy i podłoża [12].

W temperaturze nasycenia  $T_s$ , to jest w warunkach równowagi, suma potencjałów chemicznych jonów w roztworze i suma potencjałów chemicznych mieszane-go granatu, który tworzy się w wyniku reakcji (4.1), jest wzajemnie równa, czyli:

$$\Delta\mu = \sum \mu [\text{prawa strona}] - \sum \mu [\text{lewa strona}] = 0 \quad (4.4)$$

i

$$(\delta/\delta x) (\Delta\mu) = 0 \quad (4.5)$$

Dla układu w warunkach równowagi przy stałej temperaturze i ciśnieniu, swobodna entalpia  $G$  osiąga minimum. Jeśli warunek (4.5) nie jest spełniony, mała zmiana wartości parametru  $x$  powoduje, że  $\Delta\mu < 0$  i tym samym układ zostaje odchyłony od stanu równowagi.

Przyjmując upraszczające założenia zaproponowane w modelu van Erk'a [12] oraz pomijając kolejne przekształcenia, z warunków (4.4) i (4.5) wynika, że:

$$-\frac{\Delta H_2}{RT_s} + \frac{\Delta S_2}{R} = \ln\{a[\text{RE}]^3 a[\text{Al}]^5\} - 3 \ln\left(\frac{1-x/3}{1-p}\right). \quad (4.6)$$

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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do roztworu. Przeciwny efekt może być oczekiwany dla  $x/3 < p$  [12].

Istotnym założeniem poczynionym przez van Erk'a, którego nie można pominąć, jest równość współczynników aktywności jonów Y i RE = Nd, Pr itd. w roztworze [12]. Założenie to umożliwia przekształcenie wyrażenia, które określa parametr  $p$ , do postaci:

$$p = \frac{a[\text{Nd}]}{a[\text{Nd}] + a[\text{Y}]} \approx \frac{c[\text{Nd}]}{c[\text{Nd}] + c[\text{Y}]} \quad (4.7)$$

i równanie (4.6) można zapisać jako:

$$-\frac{\Delta H_2}{RT_s} + \ln L_o = \ln\{C[\text{RE}]^3 C[\text{Al}]^5\} - 3 \ln\left(\frac{1-x/3}{1-p}\right). \quad (4.8)$$

##### 4.1. Warstwy RE:YAG (RE = Nd, Pr i Ho)

Wyznaczenie z równania (4.8) entalpii rozpuszczania YAG domieszkowanego wybranymi jonami ziem rzadkich wymaga określenia wartości współczynnika składu  $x = x_0$  dla granatu Y<sub>3-x</sub>RE<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> tworzącego się hipotetycznie w temperaturze nasycenia.

Aby ustalić wartość  $x_0$  należałoby:

- w warstwach osadzonych dla różnych wielkości przechłodzenia  $\Delta T = T_s - T_G$  i ze składów o rosnącej koncentracji RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> określić koncentrację  $x$  jonów RE w warstwie w zależności od szybkości wzrostu warstwy ( $\omega = \text{const}$ ),

- ekstrapolując wykresy  $x$  w funkcji szybkości wzrostu do punktu odpowiadającego temperaturze nasycenia ( $\Delta T = 0$ ) określić  $x_0$ , wiązałyby się to jednak z pracami wykraczającymi znacznie ponad możliwości do wykonania zakres badań.

Pelenc w pracy doktorskiej [16] poświęconej również



epitaksji warstw YAG wyznaczyła współczynniki segregacji jonów  $Nd^{3+}$ ,  $Lu^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  oraz  $Ga^{3+}$  i określiła wpływ składu roztworu jak i warunków wzrostu warstw tj. szybkości wzrostu, a pośrednio i przesylenia na wartość współczynników segregacji tych jonów.

Zgodnie z danymi Pelenc [16] zależność równowagowego współczynnika segregacji  $k_o(Nd)$  w funkcji koncentracji jonów  $Nd^{3+}$  w warstwie Nd:YAG przedstawia Tab. 3.

Znajomość  $k_o(Nd)$  umożliwia wyliczenie wartości  $x_o$ , a następnie posługując się równaniem (4.8) określenie zależności między  $\ln L$ , a odwrotnością  $T_s$  dla warstw Nd:YAG.

Dla warstw Ho:YAG przyjęto, że równowagowy współczynnik segregacji holmu  $k_o(Ho)$  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 [37 - 38]. Współczynniki segregacji holmu i itru wyznaczono dla epitaksjalnych warstw granatu magnetycznego o składzie  $(YSmLuTmYbHoErCa)_3(FeGe)_5O_{12}$  [38].

Z porównania przedstawionych w Tab. 2 współczynników segregacji Nd i Pr wynika, że stosunek współczynników segregacji  $k_{Nd}/k_{Pr}$  dla poziomu domieszkowania w przedziale ~ 1 at. % - 5 at. % warstw YAG wynosi odpowiednio:

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

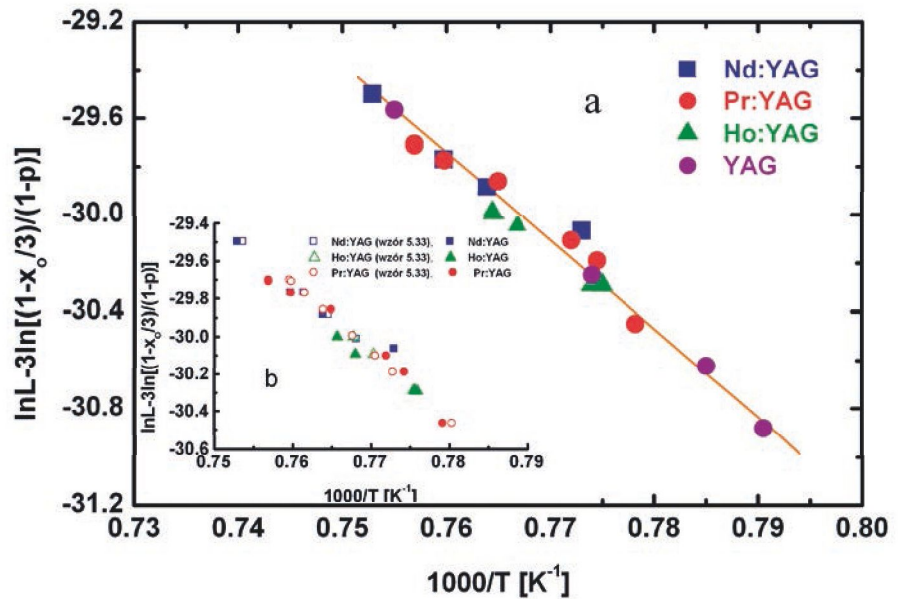
Założono zatem, że podobny stosunek ( $\approx 1,5$ ) będzie zachodzić dla współczynników  $k_o(Nd)$  i  $k_o(Pr)$  oraz, że  $k_o(Pr)$  wzrasta wraz z koncentracją jonów  $Pr^{3+}$  w warstwach Pr:YAG, podobnie jak  $k_o(Nd)$  z koncentracją jonów  $Nd^{3+}$  w warstwach Nd:YAG, z zachowaniem przyjętych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

Obliczone zgodnie z tymi założeniami wartości  $x_o(Pr)$  wraz z wartościami  $p$ , oraz odpowiadające im zmierzone temperatury nasycenia  $T_s$  zamieszczono w Tab. 4. Dla porównania w Tab. 4 przedstawiono również wartości

$k_o$	0,06	0,05	0,063	0,08	0,09	0,014
$(x/3)10^2$ [at. %]	0,5	1	2,2	3,5	4	8,5

**Tab. 3.** Współczynnik segregacji  $k_o$  jonu neodymu w zależności od koncentracji jonów  $Nd^{3+}$  w warstwach Nd:YAG (wg [16]).

**Tab. 3.** The distribution coefficient of the neodymium ion  $k_o$  versus the concentration of  $Nd^{3+}$  ions in Nd:YAG layers (according to [16]).



**Rys. 5.** a) Wykres funkcji  $\ln L - 3\ln[(1-x_o)/(1-p)]$  w zależności od  $T_s^{-1}$  dla warstw Ho:YAG, Nd:YAG i Pr:YAG; b) Porównanie obliczonej ze wzoru (4.8) wartości  $\ln L$  dla:  $\circ$  - Pr:YAG,  $\square$  - Nd:YAG i  $\triangle$  - Ho:YAG z punktami doświadczalnymi.

**Fig. 5.** a)  $\ln L - 3\ln[(1-x_o)/(1-p)]$  as a function of  $T_s^{-1}$  for the Ho:YAG, Nd:YAG and Pr:YAG layers; b) Comparison between the values of  $\ln L$  for  $\circ$  - Pr:YAG,  $\square$  - Nd:YAG and  $\triangle$  - Ho:YAG layers, calculated from the formula (4.8) and observed.

parametru  $x_o(Nd)$  i parametru  $p$  obliczone dla kilku koncentracji jonów  $Nd^{3+}$  w warstwach Nd:YAG oraz przewidywaną temperaturę nasycenia.

Rys. 5a przedstawia wyliczone z równania (4.8)

$(x/3) 10^2$ [at. %]*	$x_o$	$p$	$T_s$ [°C]
Pr : YAG			
0,2	0,002	0,018	1042
0,5	0,005	0,044	1048
1	0,0068	0,0885	1034
1,7	0,021	0,154	1032
2,4	0,032	0,226	1022
3,5	0,052	0,328	1018
5,5	0,087	0,487	1012
Nd : YAG			
1	0,0102	0,0666	1026,5
3	0,046	0,218	1015,6
6	0,108	0,362	1002,5

**Tab. 4.** Obliczone wartości parametrów  $x_o(Pr)$  oraz  $p$  w przypadku wzrostu warstw  $Y_{3-x}Pr_xAl_5O_{12}$  oraz  $Y_{3-x}Nd_xAl_5O_{12}$  wraz z temperaturami nasycenia  $T_s$  wyznaczonymi dla warstw  $Y_{3-x}Pr_xAl_5O_{12}$  i obliczonymi dla warstw  $Y_{3-x}Nd_xAl_5O_{12}$ .

**Tab. 4.** The calculated values of  $x_o$  and  $p$  parameters in the case of the growth of  $Y_{3-x}Pr_xAl_5O_{12}$  and  $Y_{3-x}Nd_xAl_5O_{12}$  layers together with the values observed for  $Y_{3-x}Pr_xAl_5O_{12}$  and calculated for  $Y_{3-x}Nd_xAl_5O_{12}$  saturation temperatures.

\* Koncentrację jonów  $Nd^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Lu^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$  w otrzymanych warstwach YAG określono z pomiarów dyfraktometrycznych stałych sieci warstwy i podłoża [29].

Nr	R <sub>1</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	ln L (wzór 4.8)	T <sub>s,1</sub> [ °C ]	lnL= ln(C[Y] <sup>3</sup> C[Al] <sup>5</sup> )	T <sub>s,2</sub> [ °C ]
Nd:YAG								
1	5,0	12	0,0295	13,99	-29,4848	1053,8	-29,4948	1053,3
2	5,1	11,95	0,0282	13,66	-29,8851	1034,8	-29,8953	1034,3
3	5,0	12	0,0285	13,9	-29,7692	1040,3	-29,7793	1039,8
Pr:YAG								
4	5,0	12,0	0,0285	21,0	-29,7039	1043,4	-29,7089	1043,1
5	4,84	12,0	0,0282	10,30	-29,8594	1036,0	-29,8682	1035,6
6	4,9	12,0	0,028	52,6	-29,7122	1042,3	-29,7142	1041,8
7	4,75	12,0	0,0279	21,5	-29,7739	1040,0	-29,7789	1039,8

**Tab. 5.** Wartości lnL dla warstw Nd:YAG i Pr:YAG, w których koncentracja jonów Nd<sup>3+</sup> i Pr<sup>3+</sup> wynosi ~ 1at. %. Porównanie temperatur nasyceń obliczonych dla warstw RE:YAG (RE= Nd lub Pr) i YAG.

**Tab. 5.** The values of lnL for Nd:YAG and Pr:YAG layers, where the concentration of Nd<sup>3+</sup> and Pr<sup>3+</sup> ions is approximately 1 at. %. Comparison between the calculated saturation temperatures for RE:YAG (RE= Nd or Pr) and YAG layers.

logarytmu rozpuszczalności lnL w funkcji odwrotności temperatury dla warstw Nd:YAG, Pr:YAG oraz Ho:YAG. Dla porównania zamieszczono również wykres  $\ln L = f(T^{-1})$  dla warstw YAG. Punkty odpowiadające lnL dla warstw Nd:YAG, Pr:YAG oraz Ho:YAG układają się wzdłuż prostej (3.8) opisanej równaniem  $\ln L = -36600/T - 1,9$  (YAG). Otrzymany rozrzut punktów doświadczalnych dowodzi, że dla uzyskanego poziomu koncentracji jonów Nd, Pr i Ho w warstwach YAG, model zaproponowany przez van Erk'a dla warstw RE:Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> okazał się użyteczny. Uzyskane wyniki wskazują, że przyjęto poprawne założenia co do wartości współczynników segregacji Pr i Ho przy epitaksjalnym wzroście warstw Pr:YAG i Ho:YAG.

Możliwość określenia temperatury nasyceń roztworów wysokotemperaturowych, z jakich zachodził wzrost epitaksjalny warstw RE:YAG, pozwoliła uniknąć wielu żmudnych i czasochłonnych prób technologicznych i jest jednym z najważniejszych efektów przedstawionego do tego miejsca fragmentu przeprowadzonych badań.

Koncentracja jonów Nd<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup> i Ho<sup>3+</sup> w warstwach YAG wynosiła odpowiednio ~ 6 at. %, 5,5 at. % i 5 at. %. Porównanie doświadczalnych i obliczonych ze wzoru (4.8) wartości ln L przedstawia Rys. 5b.

Prawdopodobnie dla warstw o większej koncentracji jonów Nd<sup>3+</sup> i Pr<sup>3+</sup> należałoby uwzględnić wpływ efektów związanych z naprężeniami i różniącą się od zera entalpią mieszania w fazie stałej. Z Rys. 5 wynika, że wprowadzanie dodatkowych członów we wzorze (4.8) nie jest konieczne dla otrzymanych w warstwach YAG koncentracji jonów Nd<sup>3+</sup> i Pr<sup>3+</sup>.

Dla warstw RE:YAG o koncentracji jonów RE<sup>3+</sup> = Nd<sup>3+</sup> i Pr<sup>3+</sup> nie przekraczającej ok. 1 at. % wartość lnL obliczona ze wzoru (4.8) jest bardzo bliska wartości lnL obliczonej z zależności  $\ln L = \ln(C[Y]^3 C[Al]^5)$ , czyli bez uwzględnienia obecności tych jonów w warstwie.

W Tab. 5 przedstawiono wartości temperatury nasyceń T<sub>s,1</sub> wyliczone z wykorzystaniem wzorów (4.7 i 4.8) oraz T<sub>s,2</sub> wyliczone dla ułamków jonowych itru i glinu określonych zgodnie z zależnością (3.6).

Wyniki przedstawione w Tab. 5 wskazują, że dla

warstw YAG domieszkowanych jonami neodymu bądź prazeodymu do koncentracji nie przekraczającej ~ 1 at. %, oczekiwane temperatury nasyceń można wyliczyć tak, jak dla warstw YAG. Obliczone temperatury nasyceń różnią się w tej sytuacji o ~ 0,5 °C. Różnica taka jest do pominięcia w praktyce technologicznej.

#### 4.2. Krzywa rozpuszczalności YAG domieszkowanego jonami Ga<sup>3+</sup>

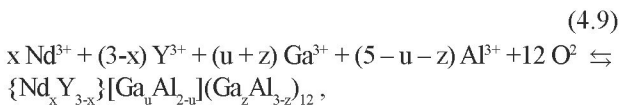
Wprowadzenie jonów galu (Ga<sup>3+</sup>) do warstw YAG zwiększa wartość współczynnika załamania dzięki czemu możliwe jest otrzymanie na podłożu YAG warstw falowodowych. Uzupelnienie składu wyjściowego, przeznaczonego do epitaksji granatu Nd:YAG, o tlenek galowy (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) powoduje obniżenie temperatury nasyceń. Dzięki modelowi van Erk'a można przeanalizować również wpływ domieszkowania jonami galu warstw YIG na temperaturę nasyceń T<sub>s</sub> [7]. 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<sup>3+</sup> czy też jony Al<sup>3+</sup> jonów żelaza w pozycjach tetraedrycznych.

W granacie itrowo-glinowym sytuacja jest zaskakująco podobna. Jak wynika z badań przedstawionych w pracy [34] jony galu preferują wchodzenie w pozycje tetraedryczne mimo dużej różnicy promieni jonowych w porównaniu z jonami glinu. Promienie jonowe jonów Ga<sup>3+</sup> i Al<sup>3+</sup> wynoszą odpowiednio 0,47 Å i 0,39 Å [37].

Tak nieoczekiwanego zachowania się jonów Ga<sup>3+</sup> w sieci Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> autorzy wspomnianej pracy [34] nie potrafili wyjaśnić. Jest to klasyczna, a praktycznie jedyna pozycja literaturowa poświęcona zjawisku dystrybucji jonów Ga<sup>3+</sup> w monokryształach Y<sub>3</sub>Al<sub>5-z</sub>Ga<sub>z</sub>O<sub>12</sub>, w której podjęto próbę wyjaśnienia zajmowania przez jony Ga<sup>3+</sup>

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:



czyli do wzoru (4.1) należało dodać człon związany z jonami galu wchodzącymi w miejsce jonów glinu w położeniu zarówno tetraedryczne, jak i oktaedryczne.

Korzystając z oznaczeń przyjętych w pracy [12] stężenia jonów Nd i Ga domieszkujących warstwę YAG można przedstawić jako:

$$p = a [\text{Nd}] / a [\text{RE}], \quad q = a [\text{Ga}] / a [\text{M}], \quad (4.10)$$

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

Dla kilkakrotnie przyjmowanego w trakcie naszych rozważań założenia o zbliżonych współczynnikach aktywności rozpatrywanych jonów, w tym przypadku galu i glinu, aktywności można było zastąpić ułamkami jonowymi.

Koncentracja jonów  $\text{Nd}^{3+}$  w docelowych warstwach falowodowych będzie zbliżona o  $\sim 1$  at. %. Analizując skutki dodatkowego wprowadzeniu jonów galu do warstw Nd:YAG uwzględniono wynikający z Tab. 5 wniosek, że przy obliczaniu  $\ln L$  można pominąć obecność jonów neodymu w warstwach ( $x = 0, p = 0$ ).

Gdy jony galu wchodzą tylko w położenia tetraedryczne wyrażenie wiążące entalpię rozpuszczania granatu o składzie Nd, Ga:YAG z iloczynem jego rozpuszczalności można w ślad za [12] przedstawić jako:

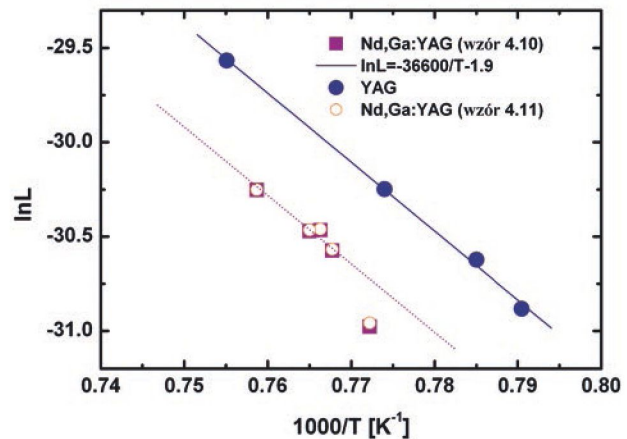
$$\begin{aligned} -\frac{\Delta H_2}{RT_s} + \ln L_0 &= \ln \{ [Y]^3 C[Al]^5 \} - 3 \ln(1-z/3) = \\ &= \ln \{ C[Y]^3 C[M]^5 \} - 3 \ln(1-z/3) + 5 \ln(1-q). \end{aligned} \quad (4.11)$$

W sytuacji podstawiania jonów  $\text{Al}^{3+}$  przez jony  $\text{Ga}^{3+}$  w pozycjach oktaedrycznych wyrażenie (4.11) przekształca się do postaci:

$$-\frac{\Delta H_2}{RT_s} + \ln L_0 = \ln \{ C[Y]^3 C[Al]^3 \} - 2 \ln(1-u/2). \quad (4.12)$$

Wyliczone z obu zależności i przedstawione na Rys. 6 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 koncentracji jonów galu w warstwach dochodzącej do  $\sim 5$  at. % punkty odpowiadające prawej stronie równań (4.11) i (4.12) sytuują się wzdłuż prostej równoległej do otrzymanej dla warstw YAG linii likwidusu opisanej



Rys. 6. Porównanie przebiegu funkcji  $\ln L$  w zależności od  $T_s^{-1}$  dla warstw Nd, Ga:YAG i YAG.

Fig. 6. Comparison of  $\ln L$  as a function of  $T_s^{-1}$  for Nd,Ga:YAG i YAG layers.

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 ( $\sim 15$  at. %), czyli maksymalnej koncentracji uzyskanej w otrzymanych warstwach, odchyliła się już jednak wyraźnie od linii likwidusu wyznaczonej dla warstw Nd,Ga:YAG. Wydaje się, że wkroczone w zakres koncentracji jonów  $\text{Ga}^{3+}$ , w którym należy już uwzględnić entalpię mieszania oraz udział energii spowodowanej naprężeniami.

Z roztworu o najwyższym stężeniu wyjściowym  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  nie otrzymano warstw monokrystalicznych. Zaobserwowano natomiast wzrost warstw Nd,Ga:YAG określanej w angielskojęzycznej literaturze, jako *faceting growth* [7, 29]. Ma to miejsce, gdy wartość stałej sieci warstwy granatu jest znacznie większa niż podłoża ( $> 0,018 \text{ \AA}$  [7] i warstwa poddana jest naprężeniu ściskającemu. Obraz powierzchni takiej warstwy przedstawiono w pracy [29]. Koncentracja jonów  $\text{Ga}^{3+}$  w warstwie wynosiła  $\sim 15$  at. %.

Ponieważ dla tej koncentracji jonów  $\text{Ga}^{3+}$  w warstwie Nd,Ga:YAG uzyskano wymaganą różnicę wartości współczynników załamania warstwy i podłoża, zapewniającą utworzenie warstwy falowodowej, dalsze zwiększanie koncentracji jonów  $\text{Ga}^{3+}$  w warstwach nie było konieczne [29].

Skład warstwy	R <sub>1</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	T <sub>s</sub> [ °C ]	x
YAG	5,4	12,0	0,0282	-	1040,0	-
Y <sub>3-x</sub> Lu <sub>x</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	5,2	12,0	0,0282	36,2	1046,3	0,161 (~ 5,3 at.%)
Y <sub>3-x</sub> Lu <sub>x</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	5,08	12,0	0,0282	18,1	1052,5	0,314 (~ 10,4 at.%)
Y <sub>3-x</sub> Lu <sub>x</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	4,83	12,0	0,0282	9,12	1065,0	0,593 (~ 19,8 at.%)
Y <sub>3-x</sub> Yb <sub>x</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	5,3	12,0	0,0282	204,5	1040,8	0,02 (~ 0,6 at.%)
Y <sub>3-x</sub> Yb <sub>x</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	5,1	12,0	0,0282	20,44	1046,4	0,196 (~ 6,5 at.%)
Y <sub>3-x</sub> Yb <sub>x</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	4,7	12,0	0,0282	7,18	1056,9	0,49 (~16,3 at.%)

**Tab. 6.** Temperatury nasycenia obliczone ze wzoru (4.8) w zależności od składu wyjściowego przeznaczonych do epitaksji warstw Lu:YAG i Yb:YAG oraz oczekiwane koncentracje jonów Lu<sup>3+</sup> i Yb<sup>3+</sup> w warstwach.

**Tab. 6.** The saturation temperatures calculated from the formula (4.8) depending on the composition of the solution for the epitaxial growth of Lu:YAG and Yb:YAG layers. The expected concentrations of Lu<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> ions in the layers.

Pr,Yb:YAG	R <sub>1</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	T <sub>s</sub> [ °C ] (bez Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	T <sub>s</sub> [ °C ] obliczona	T <sub>s</sub> [ °C ] zmierzona
I Skład	4,82	12,0	0,0282	10,91	1036	1043	1047
II Skład	4,55	12,0	0,0278	5,3	1023	1038	1040
ΔT <sub>s</sub> [ °C ]						- 5	- 7

**Tab. 7.** Temperatura nasycenia T<sub>s</sub> dla różnych koncentracji Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w roztworze.

**Tab. 7.** The value of the saturation temperature versus Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentration in the solution.

### 4.3. Wpływ domieszkowania warstw YAG jonami Lu i Yb na temperaturę nasycenia

Obecność w roztworze wysokotemperaturowym jonów, których współczynnik segregacji jest większy od jedności, powinna powodować wzrost temperatury nasycenia.

W przypadku domieszkowania warstw jonami lutetu i itebu zaobserwowano zwiększenie T<sub>s</sub> związane z uzupełnieniem roztworu o Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lub Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Wychodząc z typowego składu przeznaczonych do epitaksji warstw YAG zgodnie z modelem przedstawionym w punkcie 4.2. określono wpływ Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na temperaturę nasycenia roztworu. W obliczeniach zachowano stałą wartość współczynnika molowego R<sub>4</sub>, tak aby zmiana temperatury nie wynikała ze zmiany wartości R<sub>4</sub>. Do obliczeń przyjęto wartości współczynników segregacji wyznaczone przez Pelenc ( $k_{Lu} = 2,0$  i  $k_{Yb} = 1,4$ ) [16].

Jak wynika z Tab. 6 wzrost o 5 at. % koncentracji jonów Lu<sup>3+</sup> w warstwach YAG wiąże się ze zwiększeniem T<sub>s</sub> o ~ 6 °C. Dla jonów Yb<sup>3+</sup> podobna zmiana koncentracji powoduje wzrost T<sub>s</sub> o ~ 5 °C. Pelenc zaobserwowała, że dwukrotne zwiększenie koncentracji jonów Lu<sup>3+</sup> z ~ 5 at. % do 10 at.%, przy zmianie składu wymaganego do takiego wzrostu koncentracji jonów lutetu w warstwach, prowadziło do podwyższenia temperatury T<sub>s</sub> o 4,5 °C [16, 23].

Znajomość kierunku zmian temperatury nasycenia, jak i możliwość obliczenia T<sub>s</sub> dla kolejnej domieszki, umożliwia przechodzenie od prostego składu dla warstw YAG zawierających jedną domieszkę do skomplikowanych składów roztworów wymaganych do epitaksjalnego wzrostu warstw falowodowych typu (YNdYbLu)<sub>3</sub>(AlGa)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> czy też (YPrYbLu)<sub>3</sub>(AlGa)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. Dlatego też, bez konieczności uciekania się do żmudnych prób wyznaczenia T<sub>s</sub> 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<sub>s</sub> w zestawieniu z obserwowaną zmianą ΔT<sub>s</sub> zamieszczono w Tab. 7. Koncentracje jonów Pr i Yb w warstwach wynosiły odpowiednio dla składu I ~ 0,5 at. % i 5 at. % zaś dla składu II ~ 1 at. % i 10 at. %.

Sytuacja przedstawiona w punktach 4.2 – 4.4. 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 zawierających jednocześnie jony domieszkowe o koncentracji dochodzącej dla jonów Lu<sup>3+</sup> do 30 at. %, a dla jonów Yb<sup>3+</sup> i Ga<sup>3+</sup> do 15 at. %.

## 5. Podsumowanie

Wykorzystując model van Erk'a opisujący procesy wzrostu i rozpuszczania warstw mieszanych granatów itrowo – żelazowych z roztworu wysokotemperaturowego wyznaczono wartość molowej entalpii rozpuszczania granatu itrowo – glinowego, zawierającego aktywne optycznie jony ziem rzadkich. W ślad za autorem pracy [12] przyjęto, że rozpuszczona faza granatu tworzy z rozpuszczalnikiem, jaki stanowi stopiona mieszanka tlenków PbO i B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ciecz jonową oraz założono, że model roztworu jonowego zapewnia poprawny opis rozpuszczalności granatu w topniku PbO - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Oczekiwano, że między logarytmem iloczynu rozpuszczalności  $L$  granatu itrowo – glinowego, a odwrotnością temperatury  $T^{-1}$  powinna zachodzić zależność liniowa zgodnie z regułą Arrheniusa. Taką też zależność liniową w postaci  $\ln L = -36600/T - 1,9$  otrzymano z danych doświadczalnych. Znajomość wartości molowej entalpii rozpuszczania wyznaczonej z tej zależności a wynoszącej  $\sim 303$  kJ/mol umożliwiła określenie zmian i kierunku zmian temperatury nasycenia  $T_s$  związanych ze zmianami składu roztworu przeznaczonego do epitaksji warstw YAG. Otrzymane wyniki wskazują, że dla warstw YAG domieszkowanych jonami neodymu bądź prazeodymu do koncentracji nie przekraczającej  $\sim 1$  at. %, oczekiwane temperatury nasycenia można wyliczyć tak jak dla niedomieszkowanych warstw YAG. Jak wynika z porównania doświadczalnych i obliczonych wartości  $\ln L$ , w przypadku maksymalnych otrzymanych koncentracji jonów  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  i  $\text{Ho}^{3+}$  dochodzących do  $\sim 6$  at. %, można nie uwzględniać wpływu efektów związanych z naprężeniami i różniącą się od zera entalpią mieszania w fazie stałej.

Przy wprowadzeniu w sieć YAG jonów  $\text{Ga}^{3+}$  o koncentracji  $\sim 5$  at. % punkty doświadczalne sytuują się wzdłuż prostej  $\ln L = -36600/T - 2,4$ , która jest równoległa do otrzymanej dla warstw YAG linii likwidusu, co dowodzi, że wartość entalpii rozpuszczania dla warstw Nd,Ga:YAG i YAG jest taka sama. Dla maksymalnej koncentracji jonów galu w otrzymanych warstwach wynoszącej  $\sim 15$  at. % punkt doświadczalny odchyła się już jednak wyraźnie od linii likwidusu wyznaczonej dla warstw Nd,Ga:YAG. Jest to już zakres koncentracji, dla którego należy uwzględnić entalpię mieszania oraz udział energii spowodowanej naprężeniami.

Możliwość obliczenia temperatury nasycenia roztworu wysokotemperaturowego  $T_s$  przy wprowadzaniu kolejnego jonu ziemi rzadkiej, pozwoliła na 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 przeprowadzenia czasochłonnych prób wyznaczenia  $T_s$  można było otrzymać warstwy granatu itrowo - glinowego domieszkowanego jednocześnie kilkoma jonami ziem rzadkich i galu ze składów wyjściowych, w których uwzględniono wpływ tlenków kolejno uzupełniających skład roztworu.

## Literatura

- [1] Van der Ziel J. P., Bonner W. A., Kopf L. and Van Uitert, L. G.: Coherent emission from  $\text{Ho}^{3+}$  ions in epitaxially grown thin aluminium garnet films, *Phys. Letters*, 1972, 42A, 105 – 106
- [2] Van der Ziel J. P., Bonner W. A., Kopf L., Singh S., Van Uitert L. G.: Laser oscillation from  $\text{Ho}^{3+}$  and  $\text{Nd}^{3+}$  ions in epitaxially grown thin aluminium garnet films, *Appl. Phys. Lett.*, 1973, 22, 656 – 657
- [3] Levenstein H. J., Licht S., Landorf R. W., Blank S. L.: Growth of high-quality garnet thin films from supercooled melts, *Appl. Phys. Lett.*, 1971, 19, 486-488
- [4] Almasi G. S. Yeong S. Lin: An analytical design theory for field-access bubble domain devices, *IEEE TRANS. ON MAGNET.*, 1976, MAG-12, 160 - 202
- [5] Holtzberg F. and Giess E. A.: in Ferrites eds. Y. Hoshino, S. Iida and M. Sugimoto, Proc. Int. Conf. 1970, 296-302, Univ. Tokyo Press, Tokyo
- [6] Ghez R. Giess E. A.: The temperature dependence of garnet liquid phase epitaxial growth kinetics, *J. Cryst. Growth*, 1974, 27, 221-226
- [7] Blank S. L., Nielsen J. W.: The growth of magnetic by liquid phase epitaxy, *J. Cryst. Growth*, 1972, 17, 302 - 311
- [8] Stein F. B., Josephs R. M. in Magnetism and Magnetic Materials, eds. C. D. Graham
- [9] Van Erk W.: The growth kinetics of garnet liquid phase epitaxy using horizontal dipping, *J. Cryst. Growth*, 1978, 43, 446 - 456
- [10] Morgan A. E.: Liquid phase epitaxial growth kinetics of magnetic garnet films grown by isothermal vertical dipping from unstirred fluxed melts, *J. Cryst. Growth*, 1974, 27, 266 - 273
- [11] Davies J. E., White E. A. D., Wood J. D. C., A study of parameters to optimise the design of LPE dipping apparatus, *J. Cryst. Growth*, 1974, 27, 227 - 240
- [12] Van Erk W.: A solubility model for rare-earth iron garnets in a  $\text{PbO}/\text{B}_2\text{O}_3$  solution, *J. Cryst. Growth*, 1979, 46, 539-550
- [13] Temkin, M. cytowane za: Crystal Growth from High – Temperature Solutions, ed. D. Elwell and H. J. Schell, Academic Press, New York and London, 1975
- [14] Jonker H. J.: Investigation of the phase diagram of the system  $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3$  for the growth of single crystals of  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , *J. Cryst. Growth*, 1975, 28, 231 - 226
- [15] Smith E. B.: Podstawy termodynamiki chemicznej, PWN, Warszawa, 1990
- [16] Pelenc D., Elaboration par epitaxie en phase liquide et caracterisation de couches monocristallines de YAG dope, realisation de laser guides d'onde neodyme et ytterbium a faibles seuils, Ph. D. Thesis Universite Grenoble, 1993
- [17] Giess E. A., Faktor M. M., Ghez R., Guerci C. F.: Gadolinium gallium garnet liquid phase epitaxy and the physical chemistry of garnet molten solutions, *J. Cryst. Growth*, 1982, 56, 576 - 580
- [18] Stein B. F.: Growth of garnet films by liquid phase epitaxy, *AIP Con. Proc.*, 1974, 18, 48-62
- [19] Sugimoto N., Ohishi Y., Katoch Y., Tate A., Shimi-

- kozono M., Sudo S.: A ytterbium- and neodymium-co-doped yttrium aluminum garnet-buried channel waveguide laser pumped at 0,81  $\mu\text{m}$ , *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 67, 582 - 584
- [20] Shimikozono M., Sugimoto N., Tate A., Katoch Y.: Room-temperature operation of Yb-doped Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> buried channel waveguide laser at 1.025  $\mu\text{m}$  wavelength, *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 68, 2177 - 2179
- [21] Laudise R. A.: The growth of single crystals, Prentice-Hall. Inc. Englewood Cliffs, New Jersey, 1970
- [22] Burton J. A., Prim C. R. and Slichter W., *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, 1987
- [23] Ferrand B., Pelenc D., Chartier I. and Wyon Ch.: Growth by LPE of Nd:YAG single crystal layers for waveguide laser applications, *J. Cryst. Growth*, 1993, 128, 966 - 969
- [24] Sarnecki J.: Określenie koncentracji jonów Ga<sup>3+</sup> w cienkich warstwach magnetycznych granatów, *Materiały Elektroniczne*, 1982, 1, 22 - 32
- [25] Cermak J., Nevriwa M.: Distribution coefficients of the (Y,Lu,Sm,Ca)<sub>3</sub>(Fe,Ge)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> garnet system, *J. Cryst. Growth* 1984, 66, 221 - 227
- [26] Kasai T., Ishida F., Ezawa M., Misumi A.: Distribution coefficients in (YSmLuCa)<sub>3</sub>(FeGe)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> film growth, *Mat. Res. Bull.*, 1981, 16, 291 - 297
- [27] Okuda T., Ando K. and Koshizuka N.: Preparation of Nd<sup>3+</sup> doped Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> films by liquid - phase epitaxy, *Japanese J. of Appl. Phys.*, 1982, 21, Suppl. 21- 1, 409 - 414
- [28] Gerhardt G., Kleine-Börger J., Beilschmidt L., Frommeyer M., Dötsch H.: Efficient channel-waveguide laser in Nd:GGG at 1.062  $\mu\text{m}$  wavelength, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75, 1210 - 1212
- [29] Sarnecki J.: Określenie koncentracji i współczynnika segregacji aktywnych jonów ziem rzadkich w warstwach epitaksjalnych i falowodowych YAG, *Materiały Elektroniczne*, 2012, 4, 36 - 48
- [30] Langley R. H., Sturgeon G. D.: Lattice parameters and ionic radii of the oxide and fluoride garnets, *J. of Solid State Chem.*, 1979, 30, 79 - 82
- [31] Brandle C. D., Barns R. L.: Crystal stoichiometry of Czochralski grown rare-earth gallium garnets, *J. Cryst. Growth*, 1974, 26, 169 - 170
- [32] Miyazawa Y., Toshima H., Hanita S., Kodama N.: Growth of gadolinium lutetium gallium garnet (GLGG) single crystals by Czochralski method, *J. Cryst. Growth*, 1990, 99, 854 - 858
- [33] Shimamura K., Kochurikhin V. V., Takeda H., Fukuda T.: Growth of Gd-Yb-Ga garnet single crystal with large lattice parameters as substrates for optical isolators, *J. Cryst. Growth*, 1998, 194, 203 - 208
- [34] Marezio M., Remeika J. P., Dernier P. D.: Cation distribution in Y<sub>3</sub>Al<sub>5-c</sub>Ga<sub>c</sub>O<sub>12</sub> garnet, *Acta Cryst.*, 1968, B24, 1670 - 1672
- [36] Timofeeva V. A. and Kvapil I., *Soviet Physics Crystal.*, 1966, 11, 263, cytowane za [12]
- [37] Shannon R. D., Prewitt C. T.: Effective ionic radii in oxides and fluorides, *Acta Cryst.*, 1969, B25, 925 - 946
- [38] Gualtieri D. M.: Flux growth of (Ca,Ge)-substituted rare-earth iron garnets in the regular solution approximation, *J. Appl. Phys.*, 1979, 50, 2170 - 2172