

INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH

**MATERIAŁY
ELEKTRONICZNE
ELECTRONIC MATERIALS
KWARTALNIK**

T. 43 - 2015 nr 1

Wydanie publikacji dofinansowane jest przez
Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego

WARSZAWA ITME 2015

KOLEGIUM REDAKCYJNE

Redaktor Naczelny:

prof. dr hab. inż. Andrzej JELEŃSKI

Redaktorzy Tematyczni:

prof. dr hab. inż. Zdzisław JANKIEWICZ

dr hab. inż. Paweł KAMIŃSKI

dr Zdzisław LIBRANT

dr Zygmunt ŁUCZYŃSKI

prof. dr hab. inż. Tadeusz ŁUKASIEWICZ

prof. dr hab. inż. Wiesław MARCINIAK

prof. dr hab. Anna PAJĄCZKOWSKA

prof. dr hab. inż. Władysław K. WŁOSIŃSKI

Sekretarz Redakcji:

mgr Anna WAGA

Redaktorzy Językowi:

mgr Anna KOSZÉLOWICZ - KRASKA

mgr Krystyna SOSNOWSKA

Redaktor Techniczny:

mgr Szymon PLASOTA

ADRES REDAKCJI

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych

ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa,

e-mail: ointe@itme.edu.pl;

www: matelektron.itme.edu.pl

KONTAKT

redaktor naczelny:

tel.: (22) 835 44 16 lub 835 30 41 w. 454

z-ca redaktora naczelnego: (22) 835 30 41 w. 426

sekretarz redakcji: (22) 835 30 41 w. 129

PL ISSN 0209 - 0058

Kwartalnik notowany na liście czasopism naukowych

Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego

(3 pkt. - wg komunikatu MNiSW z 17 grudnia 2013 r.)

Ocena Index Copernicus - 4,80

Opublikowane artykuły są indeksowane także w bazach danych: BazTech, CAS - Chemical Abstracts

Publikowane artykuły mające charakter naukowy są recenzowane przez samodzielnych pracowników naukowych.

Wersja papierowa jest wersją pierwotną.

Nakład: 200 egz.



Na okładce: Monokryształy (od lewej) ScAlMgO_4 , $\text{ScAlMgO}_4\text{:Co}$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{:Co}$.

SPIS TREŚCI - CONTENTS

Laser na szkle fosforanowym domieszkowanym erbem, iterbem i chromem

D. Podnieśński, M. Nakielska, A. Kozłowska, R. Stępień, D. Pysz 4

Erbium, ytterbium and chromium doped phosphate glass laser

Badanie struktury defektowej w nowych rodzajach scyntylacyjnych monokryształów mieszanych granatów lutetowo-ityrowo-glinowych $[\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuYAG) niedomieszkowanych oraz aktywowanych prazeodymem

A. Malinowska, E. Wierzbicka, W. Wierzchowski, K. Mazur, M. Romaniec, J. Kisielewski, M. Świrkowicz, W. Szyrski, W. Drozdowski 11

Investigation of the defect structure in the new types of undoped and Pr-doped scintillator single crystals of mixed lutetium-yttrium-aluminum garnets $[\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuYAG)

Rentgenowska topografia dyfrakcyjna defektów sieci krystalicznej w monokryształach MgAl_2O_4 i ScAlMgO_4 otrzymywanych w różnych warunkach technologicznych

E. Wierzbicka, A. Malinowska, W. Wierzchowski, J. Kisielewski, M. Świrkowicz, W. Szyrski, M. Romaniec, K. Mazur 29

X-ray diffraction topography of lattice defects in MgAl_2O_4 and ScAlMgO_4 crystals grown under different technological conditions

Projekt: Wsparcie ochrony praw własności przemysłowej dla wynalazku w zakresie technologii krystalizacji warstw materiałów eutektycznych

40

Patent: A method of manufacturing thin layers of eutectic composites

41

Streszczenia wybranych publikacji pracowników ITME

42

STRESZCZENIA ARTYKUŁÓW ME 43 - 1 - 2015

Laser na szkle fosforanowym domieszkowanym erbem, iterbem i chromem

ME 43, 1, 2015, s. 4

W artykule przedstawione zostały wyniki pomiarów wytworzonego w ITME szkła fosforanowego domieszkowanego jonami erbu, iterbu oraz chromu. Wykonano pomiary transmitancyjne, spektroskopowe oraz badania generacji. Uzyskano generację laserową w zakresie długości fali $\lambda \sim 1540$ nm o wyjściowej mocy średniej równej $P_{sr} = 48,5$ mW. Szkło może być przeznaczone do zastosowań w układach laserów na ciele stałym pompowanych lampami wyładowczymi lub diodami laserowymi.

Badanie struktury defektowej w nowych rodzajach scyntylicyjnych monokryształów mieszanych granatów lutetowo-ityrowo-glinowych [Lu_xY_{1-x}]₃Al₅O₁₂ (LuYAG) niedomieszkowanych oraz aktywowanych prazeodymem

ME 43, 1, 2015, s. 11

Przedmiotem pracy jest ujawnienie i charakteryzacja realnej struktury nowych typów scyntylicyjnych monokryształów mieszanych granatów lutetowo-ityrowo-glinowych (Lu_xY_{1-x})₃Al₅O₁₂ (LuYAG) aktywowanych prazeodymem oraz niedomieszkowanych. Badania wykonano przy użyciu konwencjonalnego źródła promieniowania rentgenowskiego metodą rentgenowskiej topografii dwukrystalicznej oraz za pomocą dyfraktometrii wysokorozdzielczej. Wykonano również badania polaryskopowe. Na wybranych próbkach przeprowadzono badanie jednorodności składu chemicznego za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego z przystawką do spektroskopii z dyspersją energii (EDX). Topogramy rentgenowskie przebadanych próbek wskazują na dobrą jakość strukturalną badanych monokryształów. Pewnym problemem strukturalnym zaobserwowanym na wykonanych topogramach dwukrystalicznych są naprężenia sieci, których pierwotną przyczyną są efekty segregacyjne i różne obszary ściankowane.

Rentgenowska topografia dyfrakcyjna defektów sieci krystalicznej w monokryształach MgAl₂O₄ i ScAlMgO₄ otrzymywanych w różnych warunkach technologicznych

ME 43, 1, 2015, s. 29

Za pomocą konwencjonalnej rentgenowskiej topografii dyfrakcyjnej scharakteryzowana została realna struktura monokryształów spinelu magnezowego MgAl₂O₄ i monokryształów ScAlMgO₄ (SCAM). Badania uzupełniające prowadzono za pomocą dyfraktometrii wysokorozdzielczej, skaningowej mikroskopii elektronowej, mikroanalizy rentgenowskiej oraz metod polaryskopowych. Topogramy MgAl₂O₄ wskazują na jakość kryształów pozwalającą na przeprowadzenie szczegółowych badań realnej struktury metodami rentgenowskiej topografii dyfrakcyjnej. W żadnej z badanych próbek nie zaobserwowano kontrastów pochodzących od pasm segregacyjnych. Topogramy badanych kryształów ujawniają obecność rdzenia w centralnej części próbek, często z wyraźnie zaznaczonymi obszarami ściankowanymi odpowiadającymi wzrostowi na niskowskaźnikowych płaszczyznach krystalograficznych. W wewnętrznej części rdzenia zaobserwowano liczne kontrasty dyfrakcyjne związane najprawdopodobniej z defektami objętościowymi typu *solute trails* oraz wyraźne kontrasty związane z grupą dyslokacji. Za pomocą topografii dwukrystalicznej ujawniono naprężenia związane z rdzeniem oraz defektami objętościowymi *solute trails*. Ze względu na tendencję do rozwarstwiania się kryształu ScAlMgO₄ badania przeprowadzono na wybranych próbkach otrzymanych przez mechaniczne rozdzielanie materiału. Topogramy dwukrystaliczne ujawniły kontrast dyfrakcyjny odzwierciedlający poszczególne warstwy materiału. Szczegóły rozdzielania się warstw ujawniły obserwacje SEM.

THE ARTICLES ABSTRACTS ME 43 - 1 - 2015

Erbium, ytterbium and chromium doped phosphate glass laser

ME 43, 1, 2015, p. 4

The article presents the results of the measurements of phosphate glass doped with ions of erbium, ytterbium and chromium, produced in ITME. The transmittance and spectroscopic measurements as well as generation tests have been performed. Laser generation at wavelength $\lambda \sim 1540$ nm with average output power $P_{av} = 48.5$ mW has been obtained. The tested glass can be applied to flash or diode pumped solid - state laser systems.

Investigation of the defect structure in the new types of undoped and Pr-doped scintillator single crystals of mixed lutetium-yttrium-aluminum garnets

[Lu_xY_{1-x}]₃Al₅O₁₂ (LuYAG)

ME 43, 1, 2015, p. 11

The present paper concerns revealing and detailed characterization of the real structure of the new scintillator crystals of mixed lutetium-yttrium-aluminum garnets (Lu_xY_{1-x})₃Al₅O₁₂ (LuYAG), either undoped or activated by praseodymium. The characterization of the crystals has been performed by means of the following methods, using conventional X-ray sources: double crystal topography and high resolution diffractometry. Polariscopic investigations have also been performed. Moreover, selected samples have been studied by scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectrometer (EDX) attachment, among others to investigate their chemical homogeneity. The topographs of the analyzed samples indicate a good crystallographic quality of the crystals. Some crystallographic imperfections include residual strains, primarily caused by dopant and chemical composition segregation as well as some faceted regions.

X-ray diffraction topography of lattice defects in MgAl₂O₄ and ScAlMgO₄ crystals grown under different technological conditions

ME 43, 1, 2015, p. 29

Conventional X-ray diffraction topography was used for characterization of the real structure of MgAl₂O₄ and ScAlMgO₄ (SCAM) single crystals. Complementary investigations were performed by means of high resolution X-ray diffractometry, scanning electron microscopy and polariscopic methods. The obtained topographs indicated a good crystallographic quality of the examined MgAl₂O₄ crystals. In all investigated crystals no segregation fringes were observed. A distinct core region was revealed in all samples, often including three or more faceted regions. Some contrast connected with solute trails and groups of dislocations were observed in the region outside the core. The double-crystal topographs indicated the presence of distinct residual strains connected with the core and other defects. In view of the tendency for ScAlMgO₄ to split into layers, the investigations were performed using the samples obtained by mechanical cleavage. The double-crystal topographs revealed diffraction contrast corresponding to consecutive "layers" of the material. The details of splitting were shown by SEM investigation, which also confirmed the homogeneity of the crystal.

Laser na szkło fosforanowym domieszkowanym erbem, iterbem i chromem

Dariusz Podniesiński, Magdalena Nakielska, Anna Kozłowska, Ryszard Stępień, Dariusz Pysz

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

Streszczenie: W artykule przedstawione zostały wyniki pomiarów wytworzonego w ITME szkła fosforanowego domieszkowanego jonami erbu, iterbu oraz chromu. Wykonano pomiary transmitancyjne, spektroskopowe oraz badania generacji. Uzyskano generację laserową w zakresie długości fali $\lambda \sim 1540$ nm o wyjściowej mocy średniej równej $P_{sr} = 48,5$ mW. Szkło może być przeznaczone do zastosowań w układach laserów na ciele stałym pompowanych lampami wyładowcowymi lub diodami laserowymi.

Słowa kluczowe: laser na szkło erbowym, szkło fosforanowe

Erbium, ytterbium and chromium doped phosphate glass laser

Abstract: The article presents the results of the measurements of phosphate glass doped with ions of erbium, ytterbium and chromium, produced in ITME. The transmittance and spectroscopic measurements as well as generation tests have been performed. Laser generation at wavelength $\lambda \sim 1540$ nm with average output power $P_{av} = 48.5$ mW has been obtained. The tested glass can be applied to flash or diode pumped solid - state laser systems.

Key words: erbium laser glass, phosphate glass

1. Wprowadzenie

Szklą domieszkowane jonami Er^{3+} są atrakcyjnymi materiałami aktywnymi laserów generujących promieniowanie z zakresu długości fal $\lambda = (1,5 \div 1,6)$ μm , umownie nazywanego „bezpiecznym dla wzroku”. Zainteresowanie laserami z tego zakresu spektralnego wynika ze specyficznych właściwości propagacyjnych promieniowania w różnych ośrodkach pozwalających na zastosowanie w: telekomunikacji, technice zdalnych pomiarów, medycynie i w wojsku.

W początkowych badaniach generacyjnych stosowano krzemianowe szklą erbowe [1]. Ze względu na ich stosunkowo małą efektywność podjęto intensywne badania nad innymi matrycami szklanymi domieszkowanych erbem (tellurowe, fluorowo - fosforanowe, fosforanowe, boranowe itp.) uwzględniających optymalizację parametrów charakterystyk generacyjnych i zwiększenie wytrzymałości termiczno - mechanicznej. Szklą tellurowe domieszkowane erbem charakteryzują się szerokim pasmem emisyjnym, długimi czasami życia na poziomach wzbudzonych, niską stabilnością temperaturową oraz wysokimi kosztami wytwarzania [2]. Szklą fluorowo - fosforanowe są idealnym materiałem dielektrycznym dla wzmacniaczy światłowodowych dzięki możliwości stosowania silnego domieszkowania erbem. Matryce tego typu pozwalają również na stosowanie innych domieszek jonów ziem rzadkich przy zachowaniu niskiego poziomu energii fononów oraz stabilności termicznej i chemicznej. Dodatkowo charakteryzują się one szerokim pasmem

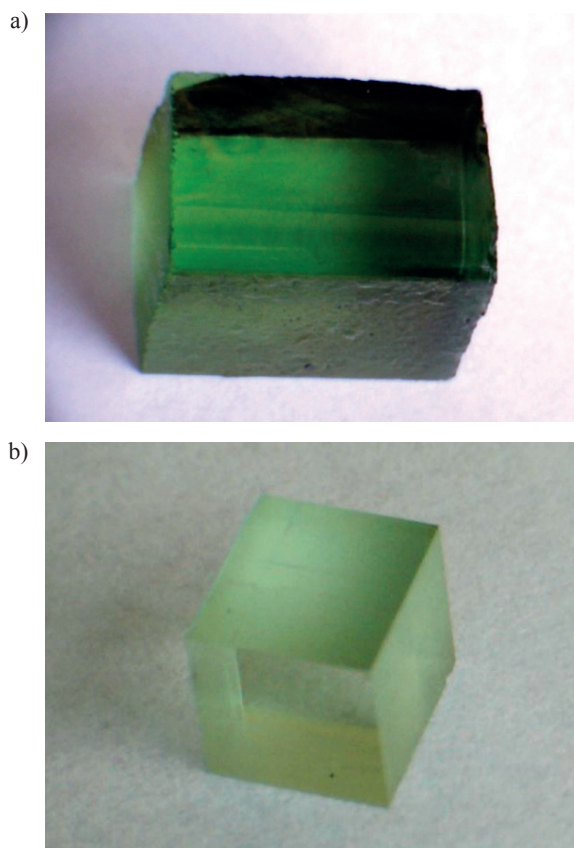
emisyjnym przy wysokim współczynniku wzmocnienia i niskim współczynniku up - konwersji [3]. Szklą fosforanowe pozwalają w stosunku do innych matryc na otrzymanie większych energii wyjściowych przy dłuższych czasach generowanych impulsów laserowych [4]. Inną grupą matryc są szklą boranowe z domieszką erbu [5], które ze względu na niski stopień sprawności kwantowej nie mają większego zastosowania w technice laserowej. W matrycach szkieł domieszkowanych erbem wykorzystuje się przejścia laserowe między poziomami $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ w układzie trójpoziomowym. Bezpośrednie pompowanie jonów erbu jest mało efektywne ze względu na ich słabe pasma absorpcji. Optymalna koncentracja jonów erbu mieści się w przedziale $1-10 \cdot 10^{19} cm^{-3}$. Dalsze zwiększanie stężenia erbu prowadzi do wzrostu udziału oddziaływań międzyjonowych i tworzenia się klastrow powodujących spadek intensywności emisji, co bezpośrednio przekłada się na wzrost wartości prądu progowego generacji laserowej. Z tego powodu podstawowym zagadnieniem technologicznym jest określenie optymalnego składu samej matrycy szklanej oraz koncentracji jonów erbu. Wzrost efektywności pompowania szkieł domieszkowanych erbem osiąga się przez stosowanie jonów sensybilizujących (iterb, chrom). Najefektywniejszym sposobem zwiększenia absorpcji i sprawności pompowania jest współdomieszkowanie szkieł jonami iterbu Yb^{3+} , które mają silne pasmo absorpcji o szerokości $1200 cm^{-1}$ w zakresie spektralnym $900 - 1030 nm$ i kilkakrotnie większy absorpcyjny przekrój czynny dla promieniowania pompy. Generację promieniowania laserowego na długości fali $1,54 \mu m$ uzyskano po raz pierwszy na początku lat dziewięćdziesiątych XX wieku stosując

szkło fosforanowe współdomieszkowane jonami erbu i iterbu [6]. Dzięki swoim właściwościom spektralnym, optycznym i termicznym mogło być ono stosowane w układach laserów na ciele stałym. W oparciu o szkła fosforanowe możliwa jest budowa laserów generujących promieniowanie w reżimie: impulsowym (*q-cw*), ciągłego działania (*cw*) oraz impulsowym z wykorzystaniem modulatorów pasywnych i aktywnych pozwalającym na zawężenie szerokości impulsów wyjściowych. Niekwestionowanym liderem opracowanych matryc szklanych współdomieszkowanych jonami erbu i iterbu pozostaje firma KIGRE ze swoimi flagowymi produktami QX/QE serii (-Er, -7, -7s) [7]. Komercyjnie dostępne szkła fosforanowe tej firmy domieszkowane erbem są wykazywane w bardzo wielu publikacjach naukowych jako materiały bazowe lub referencyjne. Przykładami szkieł fosforanowych domieszkowanych jonami erbu i iterbu innych producentów są matryce typu IOG-1 wytworzone w firmie SCHOTT [8] oraz matryce typu SELG (*Strong Erbium Laser Glass*) oraz szkła o podwyższonej koncentracji jonów iterbu (*concentrated glass*) opracowane w Laser Materials and Technology Research Center General Physics Institute w Moskwie [9].

Jednym z wielu wytwarzanych materiałów aktywnych w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych są szkła do zastosowań w laserach światłowodowych oraz laserach ciała stałego. Uruchomienie na terenie Instytutu laboratoryjnego stanowiska do badań generacyjnych w układzie lasera ciała stałego z pompowaniem za pomocą diody laserowej umożliwia samodzielne przeprowadzenie jakościowych testów materiałów aktywnych. Wyniki pierwszego eksperymentu z cyklu podjętych badań zostały przedstawione poniżej. Badaniom poddano szkło fosforanowe domieszkowane jonami erbu, iterbu oraz chromu, które w swoim pierwotnym zamyśle projektowane było do zastosowania w laserach pompowanych lampami błyskowymi. Celem podjętych działań było określenie podstawowych własności optycznych badanego szkła oraz możliwości uzyskania generacji laserowej na długości fali bliskiej $\lambda = 1,54 \mu\text{m}$ przy pompowaniu diodą laserową.

2. Laserowy materiał aktywny

Niedomieszkowaną matrycę ze szkła fosforanowego syntezowano w układzie tlenkowym P_2O_5 - Al_2O_3 - BaO - PbO - K_2O stosując odpowiednio stężenia składników 63 - 13,5 - 9 - 10 - 4,5% mas. Dla uzyskania aktywnego materiału laserowego, powyższą matrycę domieszkowano tlenkami Er_2O_3 , Yb_2O_3 i Cr_2O_3 w stężeniu odpowiednio 0,5% mas., 23% mas. i 0,04% mas. Wytopione szkło o wysokiej jakości optycznej, przeznaczone do badań, nazwano ELG (*Erbium Laser Glass*). Partię szkła wytworzonego w Zakładzie Szkielek ITME dostarczono w postaci bryły o wymiarze $\sim 20 \times 22 \times 40 \text{ mm}$ przedstawionej na Rys. 1. Z materiału wycięto szereg próbek o wymiarach $4 \times 4 \times 5 \text{ mm}$. Przeprowadzona wstępna ocena wzrokowa przeznaczona



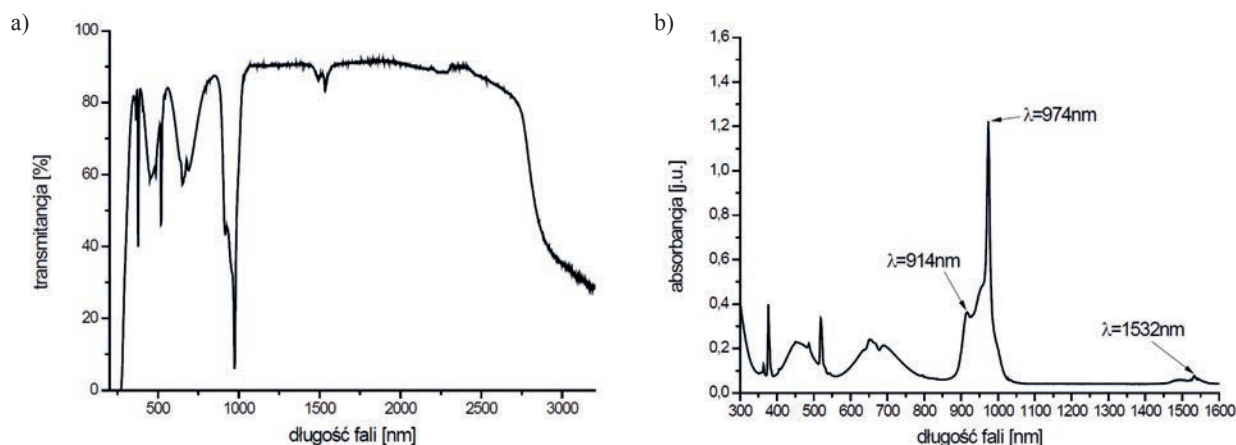
Rys. 1. Fotografia badanego szkła ELG: a) bryła szkła po wytopie, b) przykładowa próbka szkła ELG o wymiarach $4 \times 4 \times 5 \text{ mm}$ przygotowana do badań.

Fig. 1. A photograph of the tested ELG glass: a) body of the glass melt, b) exemplary ELG glass sample measuring $4 \times 4 \times 5 \text{ mm}$ prepared for the test.

nych do badań próbek szkła fosforanowego wykazała, że w zakresie światła widzialnego charakteryzowały się one bardzo dużą przezroczystością. W badanym materiale nie stwierdzono występowania wtrąceń stałych ani gazowych. Próbkę szkła poddane zostały obróbce polersko - szlifierskiej z wykorzystaniem urządzenia MPSR 300S firmy GMNi, w wyniku czego powierzchniom czołowym o wymiarach $4 \times 4 \text{ mm}$ nadano cechy płasko - równoległości.

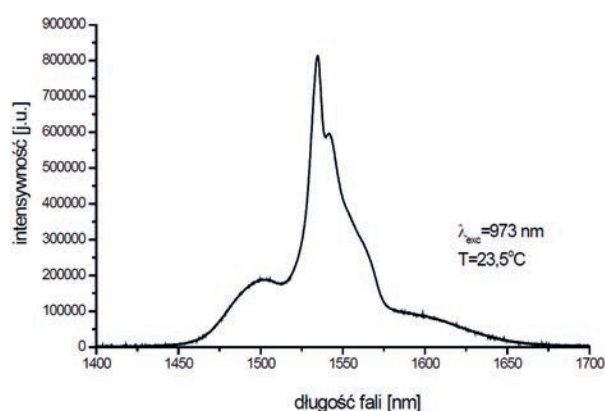
3. Badania transmitancyjne i fluorescencyjne

Dla badanych próbek szkła fosforanowego ELG przeprowadzono pomiary transmitancji i absorpcji w zakresie spektralnym $\lambda = (400 \div 3000) \text{ nm}$ z wykorzystaniem spektrometru typu CARY firmy VARIAN. Wyznaczone charakterystyki zostały przedstawione na Rys. 2. W pełnym zakresie widmowym spektrometru wartość zmierzonej transmitancji badanych próbek szkła ELG wyniosła $\sim 90\%$. Istotna różnica wartości transmitancji w stosunku do wartości średniej rejestrowana jest w zakresie długości fali $\lambda = (900 \div 1000) \text{ nm}$. Jak widać na Rys. 2a zmiana poziomu transmitancji związana jest



Rys. 2. Charakterystyki transmitancji (a) i absorpcji (b) szkła ELG o grubości 5 mm.

Fig. 2. Transmittance (a) and absorbance (b) characteristics of the 5 mm thick ELG glass.



Rys. 3. Charakterystyka widma fluorescencji próbki szkła ELG przy ekspozycji promieniowaniem laserowym o długości fali $\lambda = 973 \text{ nm}$.

Fig. 3. Characteristics of the fluorescence spectra of the ELG glass sample when exposed to laser radiation with the wavelength of $\lambda = 973 \text{ nm}$.

bezpośrednio z wysoką wartością absorpcji wynikającą ze składu chemicznego badanego szkła. Przyjęte wartości stężenia Er_2O_3 decydującego składnika umożliwiającego generację promieniowania w okolicy $\lambda = 1540 \text{ nm}$, w połączeniu z sensybilizatorem Yb_2O_3 pozwoliły na wytworzenie matrycy fosforanowej o właściwościach optycznych porównywalnych z matrycą szkła QE/Er firmy KIRGE. Opracowana matryca szkła fosforanowego ELG przeznaczona była do zastosowań w laserach na ciele stałym pompowanych lampami błyskowymi. Z tego powodu poza domieszkami jonów erbu i iterbu zastosowano jony chromu mające na celu poszerzenie pasma absorpcji w zakresie widzialnym i ultrafioletu. Efekt ten pokazany jest na Rys. 2b, na którym widoczne są szerokie pasma absorpcji w zakresie widzialnym z maksymami dla długości fali $\lambda = 377 \text{ nm}$ i $\lambda = 520 \text{ nm}$.

Maksimum absorpcji dla szkła ELG występuje dla długości fali $\lambda = 974 \text{ nm}$. Obliczona wartość współczynnika absorpcji promieniowania lasera pompującego dla długości fali $\lambda = 974 \text{ nm}$ wynosi $\lambda = 5 \text{ cm}^{-1}$. Przyjęcie tej

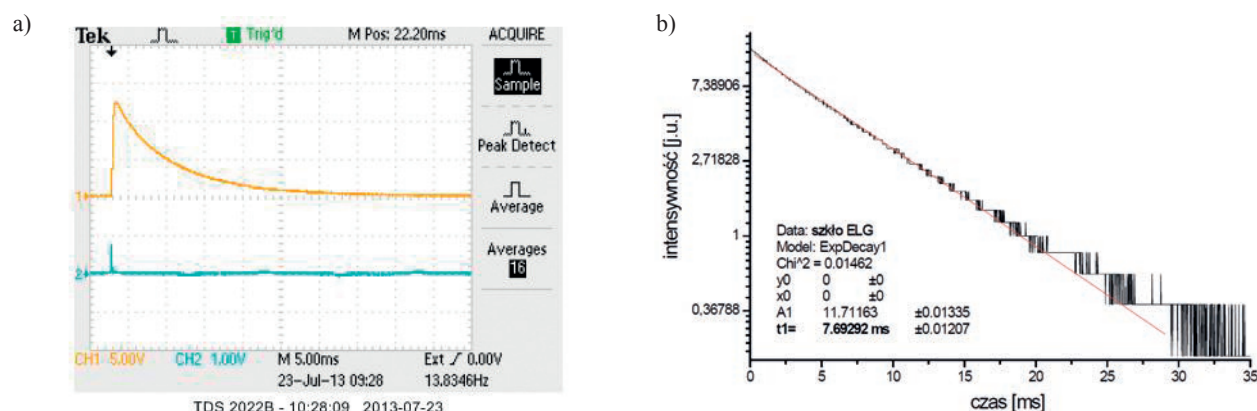
długości fali dla lasera pompującego powinno gwarantować optymalny transfer energii pompy i maksymalną sprawność układu laserowego.

Pomiary fluorescencyjne przeprowadzono z wykorzystaniem spektrometru typu SpectraPro 2300i firmy ACTON we współpracy z układem Lock-in Amplifier SR830 firmy Stanford Research Systems sterowanym z poziomu komputera PC.

Ze względu na oczekiwaną emisyjną długość fali badanego materiału bliską $\lambda = 1535 \text{ nm}$ pomiary ograniczono do zakresu $\lambda = 1400 \div 1700 \text{ nm}$. Pomiary charakterystyki widma fluorescencji zrealizowano z rozdzielczością $\Delta\tau = 0,2 \text{ nm}$. Jako źródło pobudzające badane próbki zastosowano laser półprzewodnikowy typu FLD97510K firmy IPG z wyjściem światłowodowym o maksymalnej mocy wyjściowej $P = 10 \text{ W}$ generujący promieniowanie o długości fali $\lambda = 973 \text{ nm}$. Zarejestrowaną charakterystykę widma fluorescencji szkła ELG przedstawiono na Rys. 3.

Analiza przebiegu zmian kształtu uzyskanej charakterystyki fluorescencji szkła ELG pod wpływem ekspozycji promieniowaniem o długości fali $\lambda = 973 \text{ nm}$, wykazała występowanie szerokiego pasma zawierające się w zakresie $\lambda = (1450 - 1650) \text{ nm}$. Spowodowane jest to efektem Starka wywołanym lokalnym polem elektrycznym powodującym rozszczepienie górnego poziomu laserowego $^4I_{13/2}$ na czternaście podpoziomów, a dolnego poziomu laserowego $^4I_{15/2}$ na szesnaście podpoziomów. Wszystkie przejścia pomiędzy powstałymi w ten sposób poziomami są niejednorodnie poszerzone powodując nakładanie się na siebie poszczególnych widm, dając w efekcie jedno szerokie widmo ciągłe o zróżnicowanej amplitudzie z maksimum dla długości fali $\lambda = 1532 \text{ nm}$.

Pomiary czasu życia na poziomach wzbudzonych badanego szkła ELG dokonano metodą bezpośrednią z wykorzystaniem wzbudzenia impulsowego. W metodzie tej badany ośrodek wzbudzany jest impulsem promieniowania o czasie opadania znacznie krótszym od czasu τ życia na poziomie wzbudzonym. Zastosowany detektor G6122 (Hamamatsu), po ustaleniu napięcia polaryzacji



Rys. 4. Czas życia na poziomach wzbudzonych szkła ELG: a) oscylogram (kolor żółty - sygnał z detektora, kolor niebieski – sygnał impulsu laserowego), b) zanik fluorescencji w postaci logarytmicznej.

Fig. 4. The lifetime of the excited levels of ELG glass: a) waveform (yellow- signal from the detector, blue - laser pulse signal), b) fluorescence decay in logarithmic form.

przekazywał proporcjonalne wielkości elektryczne impulsów do wejścia oscyloskopu cyfrowego TDS2022B firmy Tektronix. Na ekranie oscyloskopu w czasie rzeczywistym rejestrowano przebiegi impulsów sterujących lasera półprzewodnikowego oraz przebiegi odpowiedzi detektora na impulsy optyczne. Zarejestrowane przebiegi po automatycznym przeredagowaniu na postać cyfrową były eksportowane do komputera PC. Na Rys. 4 pokazane zostały przykłady rejestracji przebiegów zmian sygnałów optycznych na ekranie oscyloskopu oraz wynik zastosowanego aparatu numerycznego wyznaczającego czas życia na poziomach wzbudzonych badanej próbki.

Uzyskane wyniki pomiarowe zależności intensywności fluorescencji (I) w funkcji czasu (t) aproksymowano numerycznie funkcją:

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right),$$

gdzie: I_0 - intensywność początkowa, τ - stała czasowa.

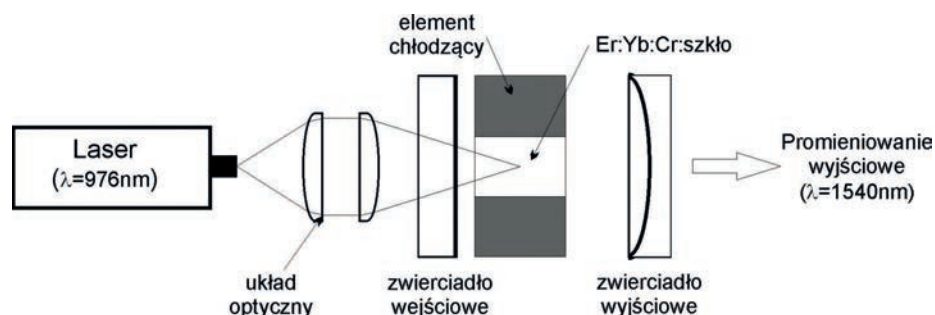
Stała czasowa τ (czas zaniku fluorescencji) odpowiada czasowi, po którym intensywność fluorescencji I osiągnie wartość I_0/e .

W wyniku przeprowadzenia procesu obliczeniowego ustalono wartość czasu życia na poziomach wzbudzonych szkła ELG równą $\tau = 7,69$ ms. Jest to wartość porównywalna z danymi literaturowymi dla

tego typu szkła (równa wartości dla szkła QE-7 firmy KIRGE). Występujące różnice wartości rzędu setnych milisekundy, związane są bezpośrednio ze stopniem domieszkowania matrycy szkła fosforanowego jonami erbu i iterbu. Doświadczenia własne podczas optymalizacji procesu technologicznego wytopu szkła ELG w ITME wykazały, że wzrost czasu życia fluorescencji jonu erbu następuje do wartości stężenia Er_2O_3 równego 0,5% mas. osiągając wartość $\tau = 4,5$ ms. Dalsze zwiększanie stężenia Er_2O_3 powodowało zmniejszanie czasu życia. Wzrost czasu życia fluorescencji jonu iterbu w wyniku wzrostu stężenia Yb_2O_3 następował do wartości 30% mas., przy czym powyżej wartości 15% mas. jego zmiany były minimalne osiągając wartość $\tau = 5$ ms.

4. Badania generacji

Weryfikację przydatności wytworzonych aktywnych materiałów do zastosowań laserowych zrealizowano poprzez poddanie ich eksperymentom generacyjnym w klasycznym układzie rezonatora ze zwierciadłami zewnętrznymi z pompowaniem wzdłużnym. Schemat funkcjonalny stanowiska laboratoryjnego do eksperymentów generacyjnych ze szkłem ELG zademonstrowano na Rys. 5. Układ rezonatora laserowego o długości $l = 50$ mm



Rys. 5. Schemat funkcjonalny układu laboratoryjnego do eksperymentów generacyjnych ze szkłem ELG.

Fig. 5. Functional diagram of the laboratory set-up for generative experiments with ELG glass.



Rys. 6. Przykłady uszkodzeń próbek szkła ELG w eksperymentach generacyjnych.

Fig. 6. Examples of damage to ELG glass samples done in generative experiments.

tworzą dwa zwierciadła laserowe o średnicy 1" zamocowane w stolikach XYZ oraz materiał aktywny. Płaskie dichroiczne zwierciadło wejściowe transmituje długość fali pompującej $\lambda = 978 \text{ nm}$ HT > 99% i odbija długość fali $\lambda = 1535 \text{ nm}$ HR > 99%. Dichroiczne zwierciadło wyjściowe o kształcie płasko - wklęsłym i ogniskowej $f = 50 \text{ mm}$ transmituje długość fali $\lambda = 1535 \text{ nm}$ HT < 3% i odbija długość fali $\lambda = 978 \text{ nm}$ HR > 99%. Materiał aktywny układu laserowego bez warstw antyrefleksyjnych zamocowano w specjalnej głowicy dopasowanej do kształtu badanej próbki w sposób pozwalający na ustawienie jej w osi optycznej układu laserowego. Jako źródło promieniowania pompującego zastosowano laser półprzewodnikowy z wyjściem światłowodowym o mocy $P = 20 \text{ W}$ firmy IPG typu FLD97520K. W eksperymentach stosowano zasilacz pracujący w reżimie impulsowym (q-cw). Wymagana stabilna temperatura materiału aktywnego oraz lasera pompującego utrzymywana była za pomocą chłodziarek termoelektrycznych TEC.

Zasadnicze eksperymenty generacyjne rozpoczęto po ustaleniu maksymalnych wartości parametrów energetycznych i czasowych dla lasera pompującego w odniesieniu do badanego szkła ELG. Na podstawie badań o charakterze niszczącym określono zakres dopuszczalnych zmian czasów trwania impulsów, częstotliwość repetycji oraz wartości prądu lasera pompującego. Maksymalne czasy trwania impulsów lasera pompującego przyjęto w zakresie $t_i = (1 \div 10) \text{ ms}$ przy ograniczeniu repetycji do wartości $f = 25 \text{ Hz}$ oraz prądach zasilacza ograniczonych dopuszczalną wartością średniej mocy lasera poniżej $P_{sr} = 0,55 \text{ W}$. Średnica plamki promieniowania pompującego skupiona we wnętrzu materiału aktywnego wynosiła $\sim \phi = 100 \mu\text{m}$. Przekraczanie ustalonych maksymalnych wartości parametrów sterujących powodowały negatywne efekty w postaci uszkodzeń mechanicznych próbek szkła ELG (Rys. 6). Mechaniczne uszkodzenia struktury szkła powstawały na skutek absorpcji promieniowania pompującego o zbyt dużych wartościach mocy i gwałtownym punktowym wydzielaniu się ciepła powodującym indukowanie naprężeń wewnętrznych.

W wyniku przeprowadzonych eksperymentów w laboratoryjnym układzie laserowym pokazanym na Rys. 5, uzyskana została generacja promieniowania $\lambda = 1,54 \mu\text{m}$. Charakterystykę mocy wyjściowej w funkcji śred-

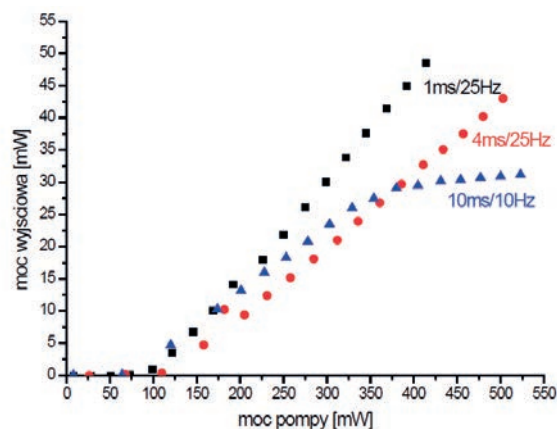
niej mocy lasera pompującego przedstawiono na Rys. 7.

Dla optymalnej długości fali lasera promieniowania pompującego $\lambda = 973 \text{ nm}$ przeprowadzono pomiary mocy wyjściowej dla trzech przypadków różniących się czasami trwania i częstotliwością repetycji impulsów pompujących. Pomiar mocy wyjściowej dla sygnałów sterujących: $t_i = 1 \text{ ms} / f = 25 \text{ Hz}$, $t_i = 4 \text{ ms} / f = 25 \text{ Hz}$ oraz $t_i = 10 \text{ ms} / f = 10 \text{ Hz}$. Maksymalną moc wyjściową zarejestrowano przy mocy pompy 414 mW o wartości 48,5 mW, dla przypadku sygnałów o czasie trwania $t_i = 1 \text{ ms}$ i repetycji 25 Hz. Uzyskana sprawność różniczkowa dla tego przypadku wyniosła $\eta_{różn.} = 14,3\%$, która określona została na podstawie zależności

$$P_{wyj.} = \eta_{różn.} (P_{pompy} - P_{prog.}),$$

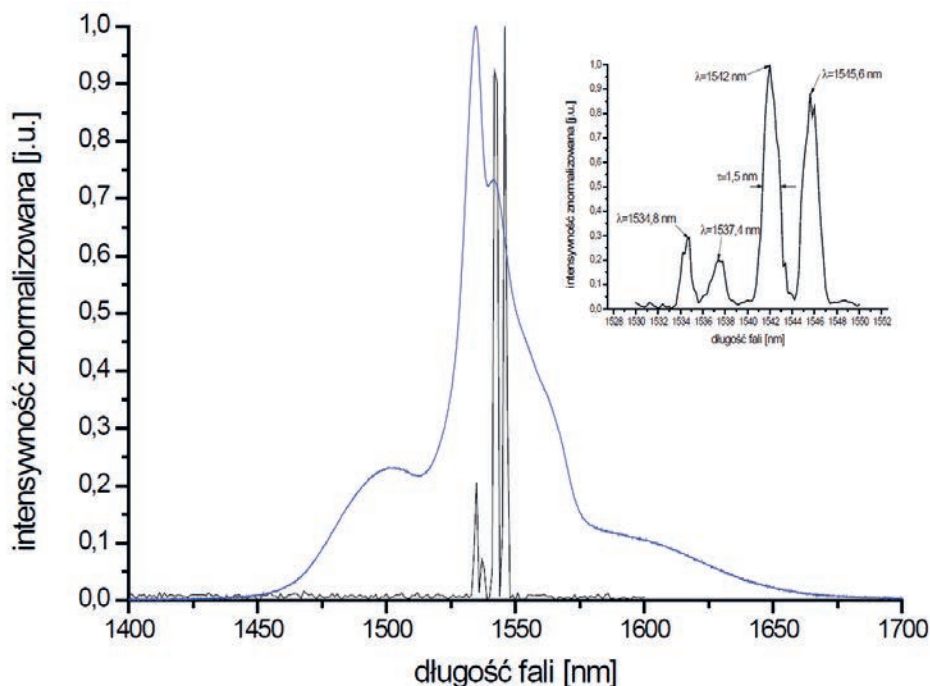
gdzie: $P_{wyj.}$ - jest maksymalną wartością mocy wyjściowej, P_{pompy} - jest maksymalną mocą lasera pompy, $P_{prog.}$ - jest wartością progową powodującą uzyskanie akcji laserowej.

W przypadku sterowania lasera pompującego impulsami $t_i = 4 \text{ ms} / f = 25 \text{ Hz}$ sprawność wynosiła $\eta_{różn.} = 10,8\%$, natomiast dla sterowania impulsami $t_i = 10 \text{ ms} / f = 10 \text{ Hz}$ sprawność wynosiła $\eta_{różn.} = 6,88\%$. W ostatnim przypadku, dla wartości mocy pompy przekraczającej $P > 350 \text{ mW}$,



Rys. 7. Moc wyjściowa w funkcji mocy pompy ($\lambda = 973 \text{ nm}$) w zależności od parametrów czasowych i częstotliwościowych impulsów sterujących.

Fig. 7. The output power versus the pump power ($\lambda = 973 \text{ nm}$) depending on the timing and frequency of the control pulses.



Rys. 8. Charakterystyka widmowa generacji promieniowania lasera w zakresie bliskim $\lambda = 1540$ nm: kolor niebieski - widmo fluorescencji, kolor czarny - widmo generacji.

Fig. 8. The spectral characteristics of the generation of laser radiation in the close range $\lambda = 1540$ nm: blue line - spectrum of fluorescence, black line - generation spectrum.

widoczne jest załamanie charakterystyki. Jest to skutek przekroczenia w materiale aktywnym progu efektów nieliniowych o charakterze termo – optycznym powodującym zmniejszenie sprawności generacji lasera. Prowadzi ono do ograniczenia efektywnego wykorzystania szkła ELG pompowanego impulsami laserowymi $t_i = 10$ ms / $f = 10$ Hz, do wartości mocy absorbowanej równej $P = 325$ mW.

W ramach eksperymentów generacyjnych przeprowadzano kontrolę widma promieniowania wyjściowego. Zarejestrowane charakterystyki widmowe w zakresie spektralnym $\lambda = (1100 \div 2300)$ nm przedstawione zostały na Rys. 8. Pomiar zrealizowany został z rozdzielczością $\Delta\tau = 0,2$ nm.

Uzyskane widmo promieniowania generacji laserowej na szkłe ELG jest silnie zawężone w stosunku do widma fluorescencji. Maksima widma emisyjnego w stosunku do widma fluorescencji przesunięte są w kierunku fal dłuższych o $\Delta\lambda = 5$ nm. Pomiar widma emisyjnego za pomocą spektrometru o wysokiej rozdzielczości wykazał wydzielenie w tym zakresie czterech dominujących pasm ($\lambda = 1534,8$ nm, $\lambda = 1537,4$ nm, $\lambda = 1542$ nm oraz $\lambda = 1545,6$ nm.) o szerokościach połówkowych równych $1,5$ nm z maksimum sygnału dla długości fali $\lambda = 1542$ nm. Jest to efekt wzmocnienia wybranych linii z rozszczepionych poziomów laserowych $^4I_{13/2}$ oraz $^4I_{15/2}$ powodujących pracę wielomodową lasera. W tym przypadku uzyskanie jednej linii możliwe jest za pomocą płytki etalonu wstawionej do układu rezonatora pomiędzy materiał aktywny a zwierciadło wyjściowe [10]. Opis tego typu zjawiska w laserze dużej mocy na ciele stałym przedstawiony jest dokładniej w pracy [11].

5. Podsumowanie

Badane szkło fosforanowe domieszkowane jonami erbu, iterbu oraz chromu wytworzone zostało w ITME z przeznaczeniem do zastosowania w laserach pompowanych lampami błyskowymi. Wytworzona matryca ze szkła fosforanowego potwierdziła prawidłowość przyjętych założeń technicznych oraz poprawną realizację procesu technologicznego wytopu. Zadaniem przeprowadzonych eksperymentów było określenie możliwości zastosowania tego typu materiału aktywnego w układach laserów pompowanych diodami laserowymi. W wyniku podjętych działań uzyskano generację promieniowania laserowego na długości fali w zakresie bliskim $\lambda = 1540$ nm. W układzie rezonatora z zewnętrznymi zwierciadłami i pompowaniem wzdłużnym diodą laserową o mocy średniej $P_{sr} = 414$ mW uzyskano moc wyjściową równą $P_{wy} = 48,5$ mW dającą sprawność różniczkową $\eta_{różn.} = 14,3\%$. Wartość tę otrzymano dla lasera pracującego w reżimie q-cw z impulsami zasilacza o czasie trwania $t_i = 1$ ms i repetycji $f = 25$ Hz.

Podczas eksperymentów generacyjnych zakres zmian mocy promieniowania lasera pompy ograniczony był właściwościami termicznymi badanego szkła ELG. W układach laserów pompowanych lampami błyskowymi efekt domieszkowania szkła tlenkiem chromu powoduje dodatkowe kumulowanie się energii cieplnej indukowanej w materiale aktywnym [12 - 13] co prowadzi do wzrostu jego temperatury zmniejszając jednocześnie wydajność fluorescencji [14]. W przypadku stosowanego pompo-

wania laserowego obserwowany efekt nie miał istotnego znaczenia co należy tłumaczyć wąskim pasmem widmowym lasera pompującego w stosunku do szerokiego pasma widmowego lampy błyskowej. Jednakże istotnym zagadnieniem jest wartość współczynników liniowej rozszerzalności termicznej α matrycy szkieł laserowych w stosunku do powszechnie stosowanych monokryształów. Duże wartości α są bezpośrednią przyczyną słabej odporności matrycy na szoki termiczne, co eliminuje je z zastosowań z dużymi mocami. W procesie technologicznym wytopu szkła ELG uzyskano współczynnik o wartości $\alpha = 89,4 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$, który w stosunku do szkła QE-7s ($\alpha = 124 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$) jest niższy i jest on porównywalny ze współczynnikiem matrycy QX/Er (poniżej $90 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$) [7].

W wyniku przeprowadzenia szeregu eksperymentów o charakterze niszczącym określono maksymalną dopuszczalną moc średnią lasera pompy o wartości $P_{sr} = 550 \text{ mW}$.

Istotnym elementem mogącym wpłynąć na wzrost wartości uzyskanych mocy wyjściowych i sprawności generacji byłoby zastosowanie powłok antyrefleksyjnych na powierzchniach czołowych materiału aktywnego. W efekcie tego występowałyby mniejsze straty w układzie rezonatora na skutek zwielokrotnionych przejść fotonów. Z działania w tym kierunku jednak zrezygnowano ze względu na brak potrzeby optymalizacji układu laserowego. Z tego samego powodu eksperymenty przeprowadzono jedynie ze zwierciadłem wyjściowym o transmitancji $T = 3\%$. Uzyskane parametry wyjściowe promieniowania podczas generacji lasera przy sprawności przekraczającej $\eta_{różn.} = 14\%$ są satysfakcjonujące i porównywalne z wieloma wynikami literaturowymi dla innych szkieł fosforanowych o podobnym stopniu domieszkowania [15 - 18].

Na podstawie uzyskanych wyników można przyjąć, że wytworzone w ITME szkło fosforanowe typu ELG może być stosowane w układach laserów na ciele stałym pompowanych diodami laserowymi w różnych konfiguracjach, np. w postaci mikrolaserów.

6. Literatura

- [1] Snoeks E., Kik P. G., Polman A.: Concentration quenching in erbium implanted alkali silicate glasses, *Optical Materials*, 1995, 5, 159 - 167
- [2] Dai S., Yu Ch., Zhou G., Zhang J., Wang G., Hu L.: Concentration quenching in erbium-doped tellurite glasses; *Journal of Luminescence*, 2006, 117, 39 - 45
- [3] Tao Z., Jie-Ming Q., Da-Yong J., Jing-Wen L., Sheng-Chun X.: Spectroscopic properties in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped fluorophosphates glass; *Chinese Physics B*, 2012, 21, 4, 043302
- [4] Rivera-Lopez F., Babu P., Jyothi L., Rodriguez-Mendoza U., Martin I. R., Jayasankar C. K., Lavin V.: Er^{3+} - Yb^{3+} codoped phosphate glass used for an efficient 1,5 μm broadband gain medium, *Optical Materials*, 2012, 34, 1235 - 1240
- [5] Danger T., Huber G., Denker B. I., Galagan B. I., Sverchkov S. E.: Diode-pumped cw laser around 1.54 μm using Yb, Er-doped silico-boro-phosphate glass. Conference on Lasers and Electro-Optics. *Technical Digest Series, Opt. Soc. America*, 6, 1998, 181
- [6] Laporta P., De Silvestri S., Magni V., Svelto O.: Diode-pumped cw bulk Er:Yb:glass laser; *Optics Letters*, 1991, 16, 24 2015
- [7] www.kigre.com; katalog produktów
- [8] www.schott.com; katalog produktów
- [9] Denken B., Galagan B., Osiko V., Sverchkov S.: Materials and components for miniature diode-pumped 1,5 μm erbium glass lasers, *Laser Physics*, 2002, 12, 4, 697 - 701
- [10] Svelto C., Ferriaro F., Arie A., Arbore M. A., Fejer M. M.: Frequency stabilization of a novel 1,5 μm Er-Yb bulk laser to a 39 K sub-doppler line at 770.1 nm, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 2001, 37, 4
- [11] Ryabtsev G. I., Bezyazychnaya T. V., Parastchuk V. V., Ryabtsev A. G., Bogdanovich M. V., Yenzhyieuski A. I., Teplyashin L. L., Kuznietsova V. V., Petrovich I. P., Krakovskii A. S., Titovez S. N.: Spectral and temporal properties of diode-pumped Er, Yb: glass laser, *Optics Communications*, 2005, 252, 301 - 306
- [12] Lester Ch., Bjarklev A., Rasmussen T., Dinesen P. G.: Modeling of Yb^{3+} -sensitized Er^{3+} -doped silica waveguide amplifiers: *J. Lightwave Technology*, 1995, 13, 740 - 743
- [13] Pedersen B., Bjarklev A., Povlsen J. H., Dybdal K., Larsen C. Ch.: The design of erbium-doped fiber amplifiers, *J. Lightwave Technol.*, 1991, 9, 1105-1112
- [14] Morkel P. R. Modeling erbium/ytterbium-doped fiber amplifiers: *Optical Amplifiers and Their Applications Technical Digest; Opt. Soc. Amer.*, 1992, 17, 206 - 209
- [15] Meng F. Z., Song F., Zhang C. B., Ding X., Shang M. R., Zhang G. Y.: Laser diode pumped 1.54 μm Er:Yb:Phosphate glass continuous wave compact laser, *Chinese Physics Letter*, 2003, 20, 10, 1739
- [16] Laporta P., Longhi S., Taccheo S., Svelto O.: Single-mode cw erbium - ytterbium glass laser at 1.5 μm ; *Optics Letter*, 1993, 18, 1
- [17] Shujing L., Song C., Hong C., Teng L., Zhang X., Zhaohui W., Jianguo T.: Investigation of the roundtrip cavity loss in laser diode pumped erbium: ytterbium - phosphate glass microchip lasers, *Journal of Applied Physics*, 2007, 102, 103101
- [18] Zhuping L., Changhoung Q., Shixun D., Yasi J., lili H.: Spectra and lasing properties of Er^{3+} , Yb^{3+} : phosphate glasses; *Chinese Optics Letters*, 2003, 1, 1

Badanie struktury defektowej w nowych rodzajach scyntylacyjnych monokryształów mieszanych granatów lutetowo-itrowo-glinowych $[\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuYAG) niedomieszkowanych oraz aktywowanych prazeodymem

Agnieszka Malinowska¹, Edyta Wierzbicka¹, Wojciech Wierzchowski¹, Krystyna Mazur¹,
Magdalena Romaniec¹, Jarosław Kisielewski¹, Marek Świrkowicz¹,
Włodzimierz Szyski¹, Winicjusz Drozdowski²

¹ Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa;
e-mail: agnieszka.malinowska@itme.edu.pl

² Zespół Spektroskopii Materiałów Scyntylacyjnych i Fosforów
Instytut Fizyki, Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej
Uniwersytet Mikołaja Kopernika, ul. Grudziądzka 5, 87-100 Toruń

Streszczenie: Przedmiotem pracy jest ujawnienie i charakteryzacja realnej struktury nowych typów scyntylacyjnych monokryształów mieszanych granatów lutetowo-itrowo-glinowych $(\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuYAG) aktywowanych prazeodymem oraz niedomieszkowanych. Badania wykonano przy użyciu konwencjonalnego źródła promieniowania rentgenowskiego metodą rentgenowskiej topografii dwukrystalicznej oraz za pomocą dyfraktometrii wysokorozdzielczej. Wykonano również badania polaryskopowe. Na wybranych próbkach przeprowadzono badanie jednorodności składu chemicznego za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego z przystawką do spektroskopii z dyspersją energii (EDX). Topogramy rentgenowskie przebadanych próbek wskazują na dobrą jakość strukturalną badanych monokryształów. Pewnym problemem strukturalnym zaobserwowanym na wykonanych topogramach dwukrystalicznych są naprężenia sieci, których pierwotną przyczyną są efekty segregacyjne i różne obszary ściankowe.

Słowa kluczowe: dyfrakcyjna topografia rentgenowska, defekty sieci krystalicznej, metoda Czochralskiego, materiały scyntylacyjne, mieszane granaty lutetowo-itrowo-glinowe

Investigation of the defect structure in the new types of undoped and Pr-doped scintillator single crystals of mixed lutetium-yttrium-aluminum garnets $[\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuYAG)

Abstract: The present paper concerns revealing and detailed characterization of the real structure of the new scintillator crystals of mixed lutetium-yttrium-aluminum garnets $(\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuYAG), either undoped or activated by praseodymium. The characterization of the crystals has been performed by means of the following methods, using conventional X-ray sources: double crystal topography and high resolution diffractometry. Polariscopic investigations have also been performed. Moreover, selected samples have been studied by scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectrometer (EDX) attachment, among others to investigate their chemical homogeneity. The topographs of the analyzed samples indicate a good crystallographic quality of the crystals. Some crystallographic imperfections include residual strains, primarily caused by dopant and chemical composition segregation as well as some faceted regions.

Key words: X-ray diffraction topography, crystal lattice defects, Czochralski method, scintillator crystals, mixed lutetium-yttrium-aluminum garnets

1. Wstęp

Jednym z obszarów intensywnych badań w ostatnich latach są materiały scyntylacyjne, które mogą być szeroko wykorzystywane w fizyce jądrowej i fizyce wysokich energii, astronomii, chemii oraz diagnostyce medycznej. Materiały scyntylacyjne stosowane są między innymi w urządzeniach przeznaczonych do detekcji różnego rodzaju cząstek (produktów zderzeń w akceleratorach i zderzaczach, kwantów, cząstek jonizujących, promieniowania kosmicznego, czy neutronów słonecznych), w systemach bezpieczeństwa i kontroli ładunku w transporcie lotniczym,

w systemach kontroli jakości produktów przemysłowych oraz w diagnostyce medycznej: w rentgenowskiej tomografii komputerowej (CT), tomografii pozytonowej (PET) oraz w emisyjnej mammografii pozytonowej (PEM) [1 – 21]. Na szczególną uwagę zasługują ostatnie z wymienionych zastosowań. Techniki PET i PEM są rezultatem badań nad opracowaniem metody umożliwiającej wcześniejsze wykrywanie zmian nowotworowych w gruczołach piersi niwelujących ograniczenia popularnych do tej pory metod mammografii rentgenowskiej oraz rezonansu magnetycznego (MRI). Dedykowana tylko do badania gruczołów piersiowych metoda PEM ma wyższą

rozdzielczość niż PET-CT i umożliwia obrazowanie raka piersi na poziomie metabolicznym.

Najbardziej obiecującą grupą materiałów scyntylacyjnych są scyntylatory wykorzystujące kryształy tlenkowe [2 – 28], w szczególności aktywowane prazeodymem. Wykazują one lepsze w porównaniu np. z halogenkami właściwości mechaniczne, takie jak niehigroskopijność, mniejsza łupliwość, czy łatwiejsza obróbka. Domieszka prazeodymu w tej samej matrycy zapewnia szybszą emisję w stosunku do wcześniej stosowanego ceru. Należy tu wyróżnić granaty glinowe: itrowy $Y_3Al_5O_{12}:Pr$ (YAG:Pr) oraz wprowadzony później ze względu na trudności w otrzymywaniu dobrej jakości monokryształów granat lutetowy $Lu_3Al_5O_{12}:Pr$ (LuAG:Pr), przewidywany do zastosowania m.in. w tomografii i mammografii pozytronowej oraz misjach międzyplanetarnych. Najnowszy aparat PEM opracowany w Japonii oparty jest właśnie na kryształach LuAG:Pr, który z sukcesem zastąpił kryształ $Lu_2SiO_5:Ce$ (Ce:LSO). LuAG:Pr charakteryzuje się przede wszystkim szybką scyntylacją oraz znakomitą zdolnością rozdzielczą [10]. Do słabszych jego stron należy natomiast mała wydajność scyntylacji, która jest jednak porównywalna z wydajnością Ce:LSO [7 – 8]. Trudności w otrzymywaniu LuAG sprawia wysoki punkt topnienia oraz cena wysokiej jakości materiałów wsadowych (szczególnie Lu_2O_3). Przeprowadzone badania wskazują, iż zwiększenie wydajności scyntylacji oraz częściowe uniknięcie pozostałych trudności można uzyskać w granatach mieszanych lutetowo-itrowo-glinowych $[Lu_xY_{1-x}]_3Al_5O_{12}:Pr$ (LuYAG:Pr).

W przeciwieństwie do dość licznych prac dotyczących otrzymywania i właściwości (zwłaszcza scyntylacyjnych) kryształów YAG i LuAG [2 – 6, 8 – 19, 21] domieszkowanych różnymi jonami ziem rzadkich, niewiele prac dotyczy kryształów mieszanych LuYAG [7, 20]. Wynika to najprawdopodobniej z faktu, że niewiele laboratoriów było w stanie opracować technologię otrzymywania wysokiej jakości monokryształów LuYAG. Istotne sukcesy w opracowaniu technologii otrzymywania monokryształów LuAG i LuYAG osiągnięto w ostatnim czasie w Zakładzie Technologii Monokryształów Tlenkowych (Z-18) ITME. Zakład ten stał się wcześniej jednym z dwóch laboratoriów na świecie, które opanowały umiejętność otrzymywania dużych kryształów scyntylacyjnych $LuAlO_3:Ce$ (LuAP:Ce).

Optymalizacja warunków wzrostu monokryształów metodą Czochralskiego wymaga przeprowadzenia wielu prób i systematycznej kontroli jakości kryształów. Monokryształy zawierają defekty powstające w wyniku różnego rodzaju zaburzeń i fluktuacji podczas procesu krystalizacji oraz procesu chłodzenia. Defekty te znacznie ograniczają możliwości zastosowań [10]. Ujawnianie i identyfikacja defektów rozciągniętych pozwala na uzyskanie informacji nie tylko o jakości kryształu, ale także o procesach i mechanizmach prowadzących do powstawania ewentualnej struktury defektowej.

Znane autorom publikacje dotyczące defektów rozciągniętych powstających podczas procesu krystalizacji i chł-

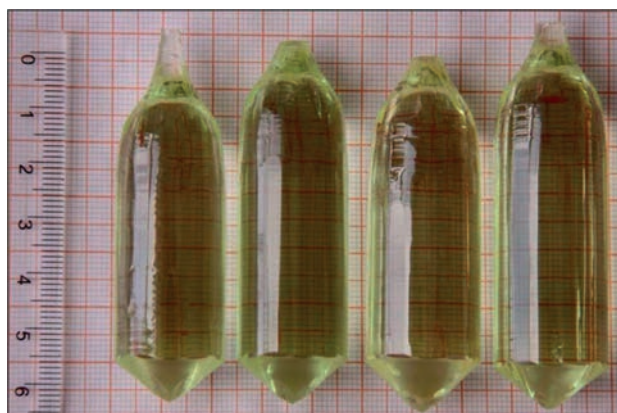
dzenia tej grupy kryształów opisują wyniki dla monokryształów YAG, YbAG, LuAG oraz GGG niedomieszkowanych lub domieszkowanych Nd, Er [22 – 28]. Zaobserwowano w nich pasma segregacyjne i zanalizowano ich przebieg wzdłuż całego kryształu, ujawniono też rdzeń w centrum kryształu utworzony z jednego lub kilku obszarów ściankowanych. W części początkowej kryształu zaobserwowano defekty *solute trails* będące rurkowatymi obszarami opóźnionej krystalizacji za zanieczyszczeniami powodującymi lokalne zjawisko przechłodzenia stężeniowego. Podjęto próbę określenia zależności występowania gazowych jamek od wybranych parametrów wzrostu. Wszystkie te defekty znacznie zmniejszają możliwości aplikacyjne tych monokryształów, gdyż są przyczyną np. niejednorodności rozkładu domieszki, a tym samym niekorzystnie wpływają na jednorodność optyczną materiału. Zgodnie z wiedzą autorów w literaturze brakuje prac opisujących strukturę defektową monokryształów mieszanych LuYAG.

W pracy scharakteryzowano i porównano strukturę defektową wybranych monokryształów mieszanych LuYAG, ze szczególnym uwzględnieniem kryształów o podstawowych składach: YAG oraz LuAG - niedomieszkowanych oraz domieszkowanych prazeodymem. Badania zostały przeprowadzone głównie metodą rentgenowskiej topografii dyfrakcyjnej, bardzo czulej na zmianę nachylenia płaszczyzn sieciowych względem wiązki padającej oraz zmianę odległości międzypłaszczyznowych. Dla wybranych przypadków badania uzupełniono wynikami uzyskanymi za pomocą wysokorozdzielczej dyfraktometrii rentgenowskiej oraz skaningowej mikroskopii elektronowej.

2. Badane materiały

Wszystkie badane monokryształy zostały otrzymane metodą Czochralskiego w Zakładzie Technologii Materiałów Tlenkowych (Z-18) w ITME. Badania warunków krystalizacji mieszanych kryształów granatu LuYAG domieszkowanych prazeodymem prowadzono na aparaturze Oxypuller 20 - 04 firmy Cyberstar (Francja) z grzaniem indukcyjnym. Ze względu na wysoką temperaturę topnienia kryształu LuAG (wynoszącą około 2040°C) i współczynnik przewodzenia ciepła wynoszący 8,3 Wm⁻¹°C, zaprojektowano i wykonano specjalny układ cieplny do monokrystalizacji. Zapewniło to w ramach określonej przestrzeni dla tygla z cieczą i rosnącego kryształu uzyskanie właściwego kształtu frontu krystalizacji, a zatem optymalnych warunków wzrostu dla danego materiału.

Jako materiał wyjściowy do krystalizacji zastosowano mieszaninę o składzie stechiometrycznym następujących tlenków: itru, glinu i lutetu o czystości 4,5 N oraz domieszkę tlenku prazeodymu o czystości 5 N. Z powodu pojawiających się problemów z krystalizacją w kierunku [111] po wnikliwej analizie literatury zdecydowano o wyciąganiu kryształów LuAG w kierunku [100]. Orientacja ta pozwala na uzyskanie kryształów z mniejszym rdzeniem.



Rys. 1. Przykłady monokryształów LuYAG otrzymanych metodą Czochralskiego w Zakładzie Technologii Materiałów Tlenkowych (Z-18) w ITME.

Fig. 1. Examples of LuYAG single crystals grown by the Czochralski method at the Department of Oxide Single Crystals Technology at the Institute of Electronic Materials Technology.

Kryształy te były otrzymywane zarówno w atmosferze azotu, jak i argonu. Zachowując ustalone doświadczalnie: warunki cieplne, szybkość wzrostu 1 - 1,5 mm/h, szybkość obrotową 15 - 20 obr./min, kierunek wzrostu [100], czas studzenia po procesie wzrostu 24 godz. - otrzymano kryształy, które charakteryzowały się dużą przezroczystością, jasnozielonym kolorem, regularnymi kształtami i brakiem zauważalnych defektów strukturalnych (Rys. 1). Przygotowując wsady do krystalizacji, domieszkę prazeodymu podstawiono w miejsce itru lub lutetu w granatach podstawowych lub sumarycznie w miejsce itru i lutetu w granatach mieszanych. Współczynnik segregacji Pr w $[(\text{Lu}, \text{Y})_{1-x}\text{Pr}_x]\text{Al}_5\text{O}_{12}$ przyjęto jako $k = 0,08$.

W pracy przedstawiono wyniki badań dla monokryształów mieszanych granatów lutetowo-itrowo-glinowych $[\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}]\text{Al}_5\text{O}_{12}$ o następujących zróżnicowanych składach (dla $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0$):

- niedomieszkowane:
 - $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG),
 - $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuAG);
- domieszkowane 0,2% at. prazeodymu:
 - YAG:0,2% at. Pr,
 - LuAG:0,2% at. Pr,
 - $[\text{Lu}_{0,25}\text{Y}_{0,75}]\text{Al}_5\text{O}_{12}$:0,2% at. Pr (LuYAG-25:0,2% Pr),
 - $[\text{Lu}_{0,5}\text{Y}_{0,5}]\text{Al}_5\text{O}_{12}$:0,2% at. Pr (LuYAG-50:0,2% Pr),
 - $[\text{Lu}_{0,75}\text{Y}_{0,25}]\text{Al}_5\text{O}_{12}$:0,2% at. Pr (LuYAG-75:0,2% Pr).

Do badań rentgenowskich wykorzystano następujące próbki: wycięte i wypolerowane chemicznie płytki o grubości 1 mm i wymiarach 5 x 5 mm² (z początkowej i środkowej części kryształu) oraz płytki o grubości ~ 200 μm zawierające cały przekrój poprzeczny kryształu.

3. Metody badawcze

3.1. Rentgenowska topografia dyfrakcyjna

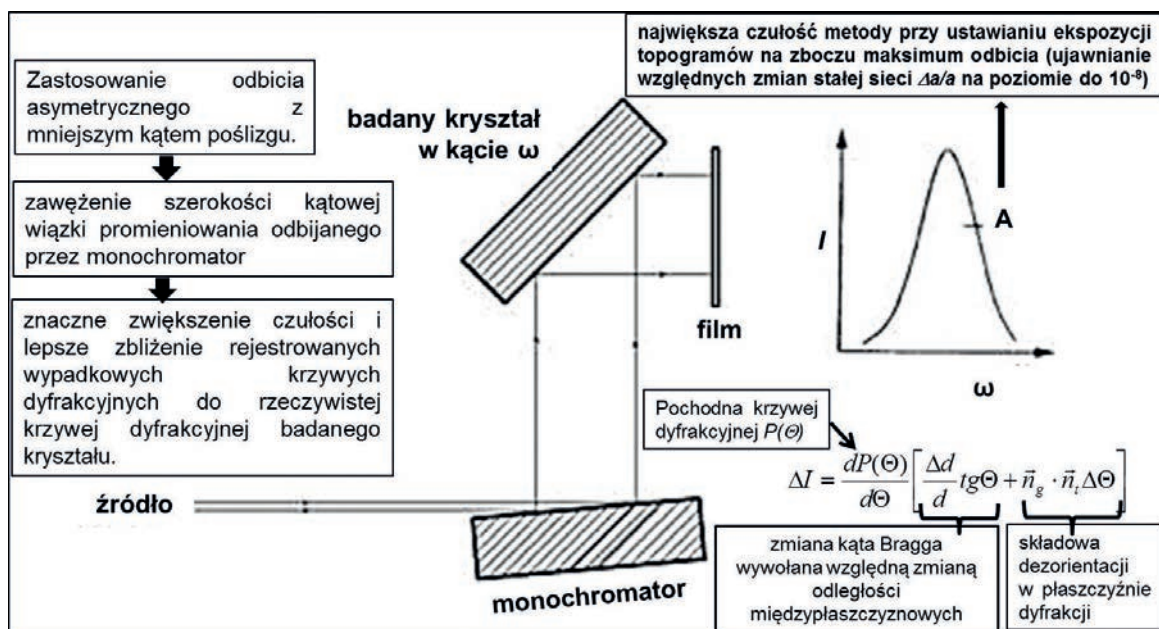
Badania realnej struktury monokryształów $[\text{Lu}_{(1-x)}\text{Y}_x]\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuYAG) przeprowadzono głównie za pomocą metody rentgenowskiej topografii dwukrystalicznej, będącej obok metody Langa jedną z dwóch głównych metod rentgenowskiej topografii dyfrakcyjnej. Rentgenowska topografia dyfrakcyjna jest niezwykle użyteczna do charakteryzacji defektów powstających na skutek niestabilności podczas procesu krystalizacji i chłodzenia kryształu dzięki ujawnieniu deformacji sieci towarzyszącej tym defektom. Metoda topografii dwukrystalicznej charakteryzuje się jeszcze większą niż metoda Langa czułością na zmiany nachylenia płaszczyzn odbijających i zmiany odległości międzypłaszczyznowych.

Ze względu na zbyt dużą absorpcję badanych próbek monokryształów LuYAG i konieczne długie czasy ekspozycji (~ 60 h przy grubościach płytek poniżej 200 μm przy użyciu promieniowania konwencjonalnego $\text{MoK}\alpha_1$) zastosowanie transmisyjnej topografii Langa było bardzo utrudnione i w dotychczasowych badaniach zastosowano głównie metodę odbiciowej topografii dwukrystalicznej. Technika ta dzięki dużej czułości umożliwia ujawnienie szczegółów pól naprężeń dyslokacji, wydzieleni i słabych efektów segregacyjnych, przy stosunkowo krótkich czasach ekspozycji (~ 2 h w przypadku emulsji jądrowej Ilford L4). Słabszą jej stroną jest to, że otrzymuje się informację jedynie z warstwy przypowierzchniowej badanego materiału (w aktualnym przypadku, w zależności od punktu ekspozycji na krzywej odbicia, od około mikrona do kilkunastu μm).

Metoda topografii dwukrystalicznej przypisywana jest zwyczajowo U. Bonsemu i F. Kapplerowi [29 – 30], którzy jako pierwsi uzyskali odwzorowania ujęć dyslokacji na powierzchnię w monokryształach krzemu i germanu, lecz pionierami tej metody byli Bond i Andrus [31].

W topografii dwukrystalicznej wykorzystuje się tzw. układy równoległe lub quasi-równoległe, w których płaszczyzny odbijające się w monochromatorze i próbce mają zbliżone do siebie odległości międzypłaszczyznowe. W stosowanych aktualnie układach zgodność odległości międzypłaszczyznowych była na poziomie poniżej 5% i odpowiadała nierównoległości wiązki padającej i odbitej od drugiego kryształu rzędu 5°. W układach równoległych eliminowana jest dyspersja widmowa na obydwu kryształach, dzięki czemu uzyskuje się bardzo wąskie krzywe odbicia, zapewniając wysoką czułość metody.

Istotnym udoskonaleniem metody topografii dwukrystalicznej jest wykorzystanie monochromatora z refleksem asymetrycznym. Asymetrycznie cięty kryształ monochromatora zastosowali już jako pierwsi Bond i Andrus [31], uzyskując tą metodą ilościowe wyniki dotyczące deformacji, a następnie Renninger [32]. Schemat takiego



Rys. 2. Metoda topografii dwukrystalicznej realizowana w układzie Renningera z silnie asymetrycznym odbiciem na monochromatorze [31].

Fig. 2. Double crystal method realized in the Renninger system with strongly asymmetric reflection on the monochromator [31].

układu eksperymentalnego przedstawiony jest na Rys. 2.

Zastosowanie odbicia asymetrycznego z mniejszym kątem poślizgu (tzn. kątem nachylenia promieniowania padającego do powierzchni) ($\Theta - \varphi$) (Θ – kąt Bragga, φ – kąt asymetrii) powoduje zawężenie szerokości kątowej wiązki promieniowania odbijanego przez monochromator (i jednocześnie zwiększenie przekroju poprzecznego wiązki) proporcjonalnie do czynnika $\sqrt{\sin(\Theta - \varphi) / \sin(\Theta + \varphi)}$, zapewniając lepsze zbliżenie rejestrowanych wypadkowych krzywych dyfrakcyjnych do rzeczywistej krzywej dyfrakcyjnej badanego kryształu. Dzięki zastosowaniu asymetrycznego monochromatora krzywe stają się znacznie węższe i mają bardziej stromo nachylone zbocza, co zapewnia znaczne zwiększenie czułości.

Przy zastosowaniu ogniska punktowego uzyskuje się również możliwość separacji składowej $K\alpha_2$. Wiązka padająca na badany kryształ może być z dużym przybliżeniem traktowana jako fala płaska. Kontrast w topografii dwukrystalicznej można z dużą dokładnością interpretować jako wynik lokalnych przesunięć maksimum odbicia wywołanych przez deformację sieci [30 – 32]:

$$\Delta I = \frac{dP(\Theta)}{d\Theta} \left[\frac{\Delta d}{d} \operatorname{tg} \Theta + \vec{n}_g \cdot \vec{n}_t \Delta \Theta \right]. \quad (1)$$

Pierwszy człon w nawiasie opisuje zmianę kąta Bragga wywołaną względną zmianą odległości międzypłaszczyznowych, a drugi składową dezorientacji w płaszczyźnie dyfrakcji. Wektory jednostkowe $\vec{n}_g$ i $\vec{n}_t$ są równoległe odpowiednio do wektora dyfrakcji i osi skręcenia $\Theta\Delta$. Pochodna krzywej dyfrakcyjnej $P(\Theta)$ brana jest w punkcie krzywej dyfrakcyjnej, w którym ustawiony jest spektrometr dla ekspozycji topogramu. Ze wzoru (1) wynika, że największą czułość metody uzyskuje przy ustawianiu

ekspozycji topogramów na zboczu maksimum odbicia, zapewniającą ujawnianie względnych zmian stałej sieci $\Delta a/a$ na poziomie do 10^{-8} . Mamy również do czynienia z istotnym spadkiem kontrastu w samym wierzchołku krzywej dyfrakcyjnej i odwróceniem się kontrastu po drugiej stronie maksimum odbicia.

Topogramy dwukrystaliczne LuYAG otrzymywano za pomocą spektrometru dwukrystalicznego wzorowanego na opisanym przez Bubákovą [33 – 34], wykorzystującym precyzyjne teodolity WILD T3A. Zastosowano promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$ i układy zbliżone do układu Renningera z dość silnie asymetrycznym refleksem 511 na monochromatorze germanowym (z kątem Bragga $\sim 45^\circ$ i kątem wejścia $\sim 9^\circ$) i refleksem o możliwie niewielkiej asymetrii na badanym kryształach. Eliminacja składowej $\text{CuK}\alpha_2$ była możliwa dzięki szczelinie kolimującej przed monochromatorem.

Przy badaniach kryształów o silnych wygięciach zastosowano technikę topogramów typu zebra [35] (zebra pattern) – nałożone (naświetlone) na jednym filmie topogramy przy zmieniających skokowo ustawieniach próbki – zwiększając w ten sposób możliwość odwzorowania całej powierzchni próbki.

Wszystkie zamieszczone topogramy rentgenowskie są kopiami bezpośrednimi (posiadającymi taki sam kontrast jak topogramy naświetlone) wykonanymi za pomocą skanera.

3.2. Metody uzupełniające

W celu sprawdzenia jakości powierzchni płytek monokrystalicznych przeprowadzono pomiary na znajdującym się w wyposażeniu Zakładu Badań Mikrostrukturalnych

ITME wysokorozdzielczym dyfraktometrze z konwencjonalną lampą rentgenowską (promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$, $\lambda = 0,154 \text{ nm}$) zaadaptowanym do wykonywania pomiarów wysokokątowych, jak i reflektometrycznych. W zastosowanym układzie wykorzystano pionowo położone ognisko liniowe, którego szerokość wynosiła $0,05 \text{ mm}$ (jest to również szerokość wiązki padającej na kryształ), a wysokość była funkcją szczeliny ograniczającej i wynosiła minimum 3 mm . W prezentowanej pracy badania wykonano w skanie $\theta/2\theta$, podczas którego próbka i detektor zmieniają pozycję w sposób sprzężony.

Dodatkowych informacji na temat jakości powierzchni oraz jednorodności składu dostarczyły autorom badania przeprowadzone za pomocą wysokorozdzielczej skaningowej mikroskopii elektronowej na mikroskopie Carl Zeiss AURIGA CrossBeam® Workstation w Zakładzie Badań Mikrostrukturalnych ITME.

Przeprowadzono również badania za pomocą uproszczonej mikroskopii polaryzacyjnej – makrofotografii cyfrowej przy zastosowaniu skrzyżowanych polaryzatorów liniowych (próbka umieszczana jest między dwoma polaryzatorami). Do badań zastosowano obiektyw Sigma 2.8/50 makro i aparat Olympus EPM2.

4. Wyniki

Poniżej przedstawiono wyniki dla wybranych próbek monokryształów $[\text{Lu}_{(1-x)}\text{Y}_x]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuYAG). Topogramy rentgenowskie przebadanych płytek wskazują na dobrą jakość krystaliczną badanych monokryształów. Pewnym problemem strukturalnym zaobserwowanym na wykonanych topogramach dwukrystalicznych są naprężenia sieci. Ich pierwotną przyczyną są efekty segregacyjne, obszary ściankowane i *solute trails*, ale zasięg ujawnianych naprężeń jest dość znaczny i obejmuje również obszary pozbawione ww. defektów. Topogramy dwukrystaliczne wykazują w obszarach ściankowanych zmianę (w stosunku do reszty kryształu) parametrów sieciowych na poziomie $5 \cdot 10^{-5}$. Zmiana ta jest najprawdopodobniej związana z nieznacznymi zmianami składu chemicznego.

Na podstawie dotychczasowych badań za pomocą rentgenowskiej topografii dyfrakcyjnej zaobserwowano pewne różnice w strukturze defektowej pomiędzy grupami YAG, LuAG, LuYAG, jednakże obserwacje te wymagają dalszej weryfikacji.

Najlepszą doskonałość krystaliczną wykazują monokryształy YAG (Rys. 3), których topogramy nie ujawniły kontrastów związanych z prążkami segregacyjnymi czy wydzieleniami, mogących wskazywać na niejednorodność chemiczną. Zaobserwowano natomiast zmiany zaczerpnięcia pewnych obszarów na topogramach kryształów YAG, co wskazuje na pewne wygięcie próbek (obszary wykazujące na topogramach dwukrystalicznych takie samo zaczerpnięcie odpowiadają obszarom kryształu o takiej samej efektywnej zmianie kąta Bragga, będącej łącznym wynikiem zmiany nachylenia płaszczyzn odbijających

oraz zmiany odległości międzypłaszczyznowych).

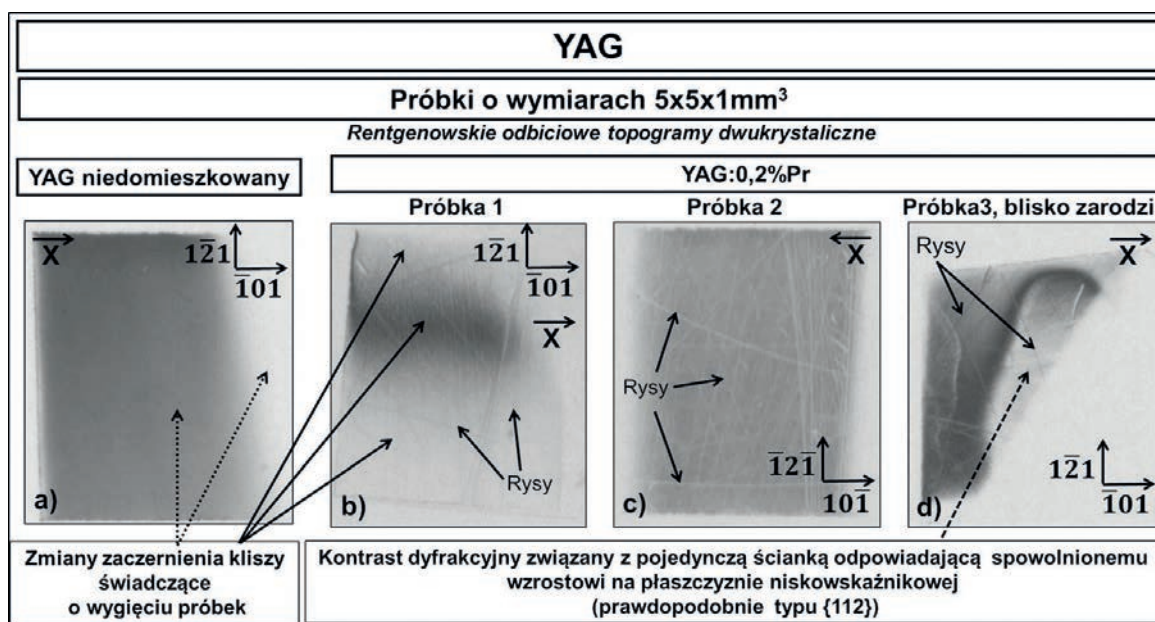
W przypadku większych odstępstw od równoległości układów stosowanych w metodzie topografii dwukrystalicznej na topogramach może pojawić się pewien udział kontrastu bezpośredniego powstającego dzięki dyspersji widmowej. Kontrast ten jest jednak w obecnie badanych kryształach, analogicznie jak w YAG [24], bardzo słaby i pojawiać się może jedynie w obszarach bardzo silnych deformacji na granicach obszarów ściankowanych i *solute trails*.

Topogram próbki YAG wyciętej blisko zarodki kryształu ujawnił kontrast dyfrakcyjny związany z obszarem ściankowanym (*faceted region*) odpowiadającym spowolnionemu wzrostowi na płaszczyznach niskowskaźnikowych (Rys. 3d).

Topogramy płytek wyciętych z niedomieszkowanego monokryształu LuAG (Rys. 4) ujawniły regularne kontrasty związane z prążkami segregacyjnymi odzwierciedlającymi układ powierzchni krystalizacji oraz – szczególnie w próbkach wyciętych z początku kryształu (Rys. 4b, c) – kontrasty związane z obszarami ściankowanymi w okolicy rdzenia. Podobny wynik dają topogramy próbek wyciętych z kryształów LuAG domieszkowanych prazeodymem (Rys. 5). W tym wypadku jednak zaobserwowano dodatkowo grupy kontrastów związanych z defektami objętościowymi typu wydzielenia lub *solute trails* (rurkowatymi obszarami opóźnionej krystalizacji pojawiającymi się za wtarceniami zanieczyszczeń), ale nie można wykluczyć również obecności dyslokacji. Defekty te występują zarówno w okolicy rdzenia, jak również blisko brzegu kryształu (Rys. 5b, c).

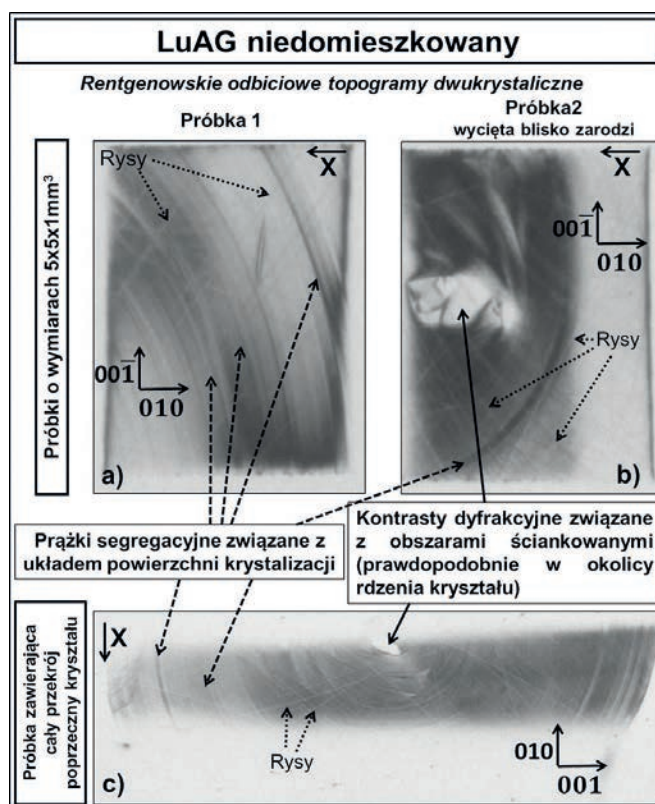
W monokryształach mieszanych LuYAG (Rys. 6 – 13) o trzech różnych składach ujawniono, podobnie jak w przypadku kryształów LuAG, prążki segregacyjne odzwierciedlające kolejne położenia powierzchni wzrostu. Charakterystyczny jest tutaj natomiast ściankowany rdzeń z symetrią zbliżoną do czterokrotnej. Kontrasty dyfrakcyjne związane z tymi obszarami ściankowanymi (*faceted regions*) odpowiadają spowolnionemu wzrostowi na płaszczyznach niskowskaźnikowych (prawdopodobnie typu $\{112\}$). Zaobserwowano również kontrast dyfrakcyjny związany z efektami segregacyjnymi związanymi z płaszczyznami, na których następuje wzrost wewnątrz obszaru ściankowanego, inaczej mówiąc segregacje obserwowane wewnątrz tych obszarów są związane z ich przecięciem z kolejnymi położeniami powierzchni wzrostu. Struktura defektowa ujawniona w monokryształach LuYAG wykazuje cechy podobieństwa ze strukturą defektową monokryształów granatów YAG oraz $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YbAG) opisaną w pracach [23 – 25]. Dotychczas nie zaobserwowano w strukturze defektowej LuYAG znaczących różnic związanych ze zmianą składu (proporcji między atomami Lu i Y). W kryształach LuYAG zaobserwowano największe naprężenia.

Wszystkie topogramy ujawniają niestety obecność rys wskazujących na pewne niedoskonałości zastosowanego procesu polerowania.



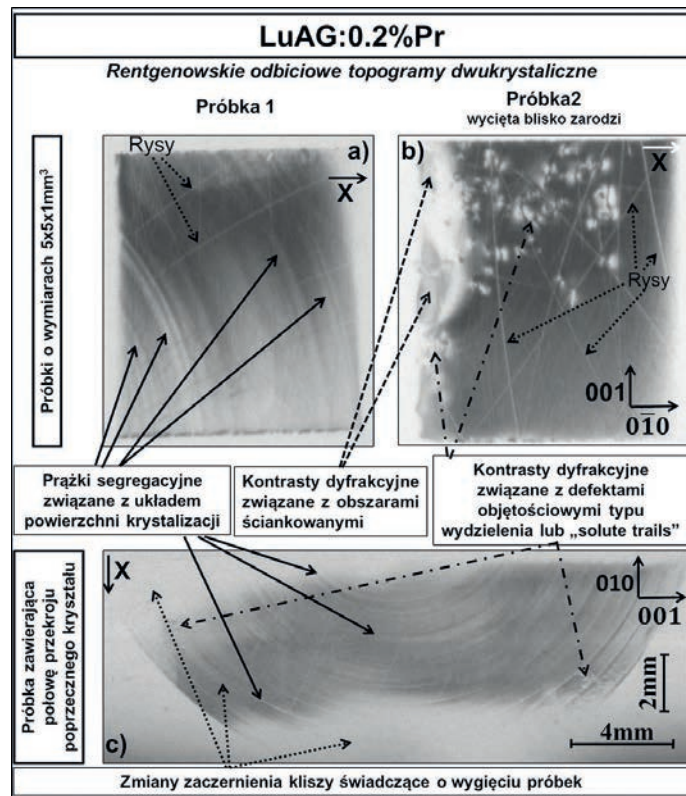
Rys. 3. Rentgenowskie odbiciowe topogramy dwukrystaliczne próbek wyciętych z monokryształu $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG); promieniowanie $CuK\alpha_1$ ($\lambda = 0,154$ nm), refleks 642. Topogramy odpowiadają odwzorowaniu obszarów o wymiarach 5×5 mm² (pełny wymiar próbki). X oznacza rzut kierunku wiązki padającej na płaszczyznę rysunku.

Fig. 3. X-ray back-reflection double-crystal topographs of the samples cut out from a $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) single crystal; $CuK\alpha_1$ radiation ($\lambda = 0.154$ nm), 642 reflection. The topographs correspond to the projection of the whole near-surface regions of the samples with dimensions of 5×5 mm². X denotes a projection of the X-ray beam direction on the film.



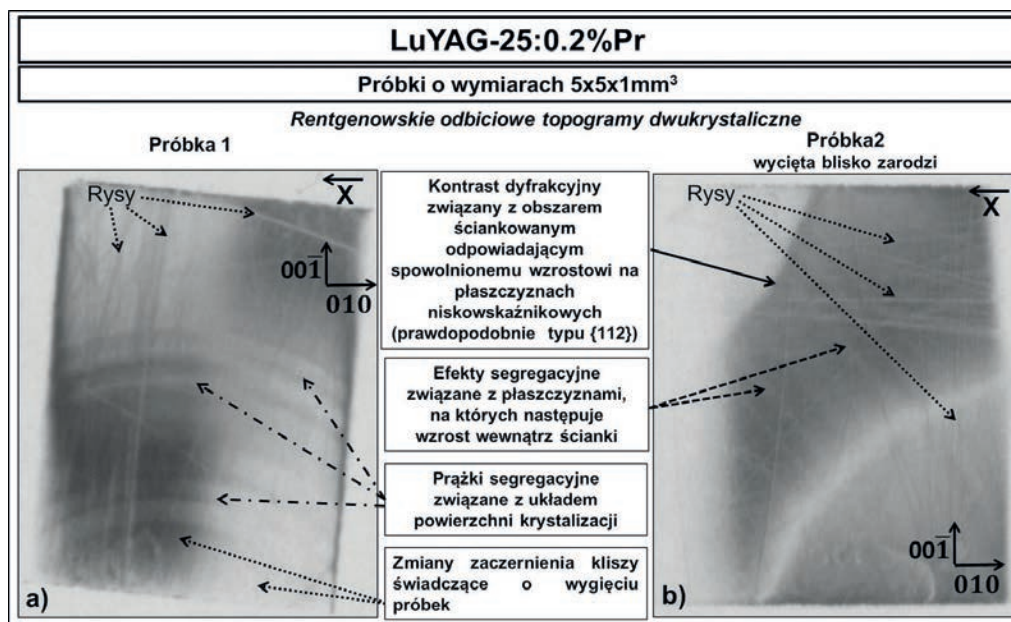
Rys. 4. Rentgenowskie odbiciowe topogramy dwukrystaliczne próbek wyciętych z niedomieszkowanego monokryształu $Lu_3Al_5O_{12}$ (LuAG); promieniowanie $CuK\alpha_1$ ($\lambda = 0,154$ nm), refleks 840. Topogramy (a) – (b) odpowiadają odwzorowaniu obszarów o wymiarach 5×5 mm² (pełny wymiar próbki). X oznacza rzut kierunku wiązki padającej na płaszczyznę rysunku.

Fig. 4. X-ray back-reflection double-crystal topographs of the samples cut out from an undoped $Lu_3Al_5O_{12}$ (LuAG) single crystal; $CuK\alpha_1$ radiation ($\lambda = 0.154$ nm), 840 reflection. The topographs (a) – (b) correspond to the projection of the whole near-surface regions of the samples with dimensions of 5×5 mm². X denotes the projection of the X-ray beam direction on the film.



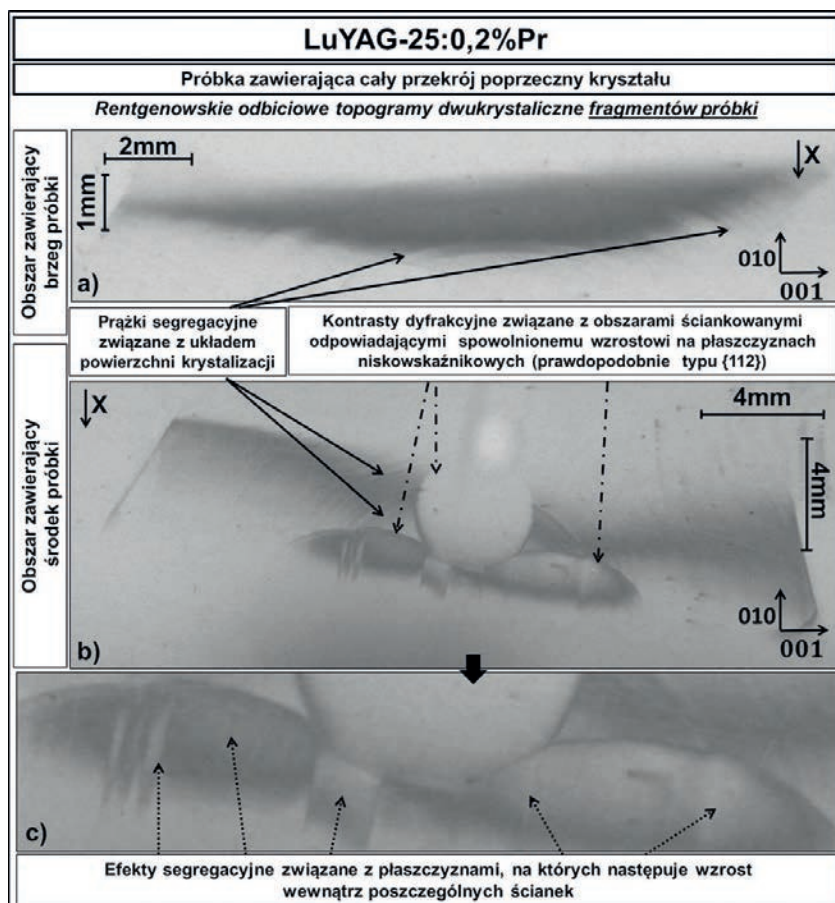
Rys. 5. Rentgenowskie odbiciowe topogramy dwukrystaliczne próbek wyciętych z monokryształu $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.2\%$ at. Pr (LuAG:0.2% at. Pr); promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 0.154$ nm), refleks 840. Topogramy (a) – (b) odpowiadają odwzorowaniu obszarów o wymiarach 5×5 mm² (pełny wymiar próbki). X oznacza rzut kierunku wiązki padającej na płaszczyznę rysunku.

Fig. 5. X-ray back-reflection double-crystal topographs of the samples cut out from a $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.2\%$ at. % Pr (LuAG:0.2 at.% Pr) single crystal; $\text{CuK}\alpha_1$ radiation ($\lambda = 0.154$ nm), 840 reflection. The topographs (a) – (b) correspond to the projection of the whole near-surface regions of the samples with dimensions of 5×5 mm². X denotes the projection of the X-ray beam direction on the film.



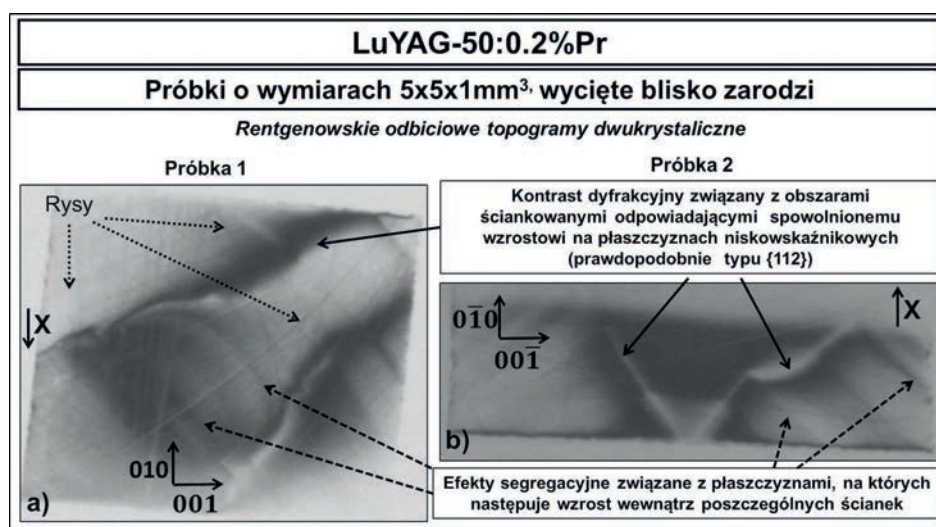
Rys. 6. Rentgenowskie odbiciowe topogramy dwukrystaliczne próbek wyciętych z monokryształu $[\text{Lu}_{0.25}\text{Y}_{0.75}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.2\%$ at. Pr (LuYAG-25:0.2%Pr); promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 0.154$ nm), refleks 840. Topogramy odpowiadają odwzorowaniu obszarów o wymiarach 5×5 mm² (pełny wymiar próbki). X oznacza rzut kierunku wiązki padającej na płaszczyznę rysunku.

Fig. 6. X-ray back-reflection double-crystal topographs of the samples cut out from a $[\text{Lu}_{0.25}\text{Y}_{0.75}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.2\%$ at. % Pr (LuYAG-25:0.2%Pr) single crystal; $\text{CuK}\alpha_1$ radiation ($\lambda = 0.154$ nm), 840 reflection. The topographs correspond to the projection of the whole near-surface regions of the samples with dimensions of 5×5 mm². X denotes the projection of the X-ray beam direction on the film.



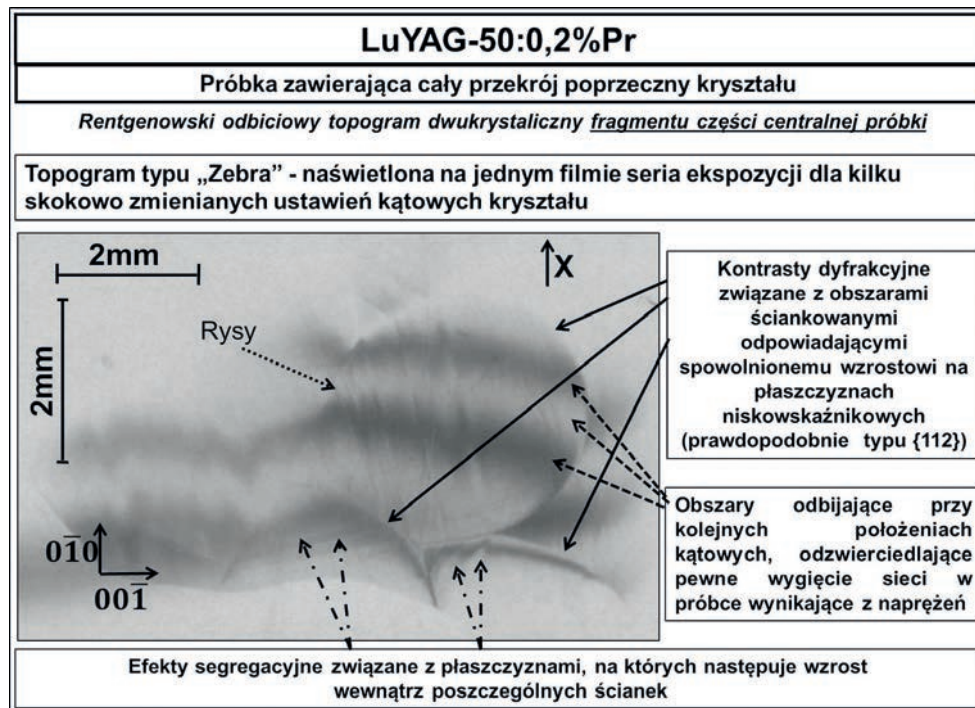
Rys. 7. Rentgenowskie odbiciowe topogramy dwukrystaliczne próbki wyciętej z monokryształu $[\text{Lu}_{0,25}\text{Y}_{0,75}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0,2\%$ at. Pr (LuYAG-25:0,2%Pr); promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 0,154$ nm), refleks 840. X oznacza rzut kierunku wiązki padającej na płaszczyznę rysunku.

Fig. 7. X-ray back-reflection double-crystal topographs of the sample cut out from a $[\text{Lu}_{0,25}\text{Y}_{0,75}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0,2$ at. %Pr (LuYAG-25:0,2%Pr) single crystal; $\text{CuK}\alpha_1$ radiation ($\lambda = 0.154$ nm), 840 reflection. X denotes the projection of the X-ray beam direction on the film.



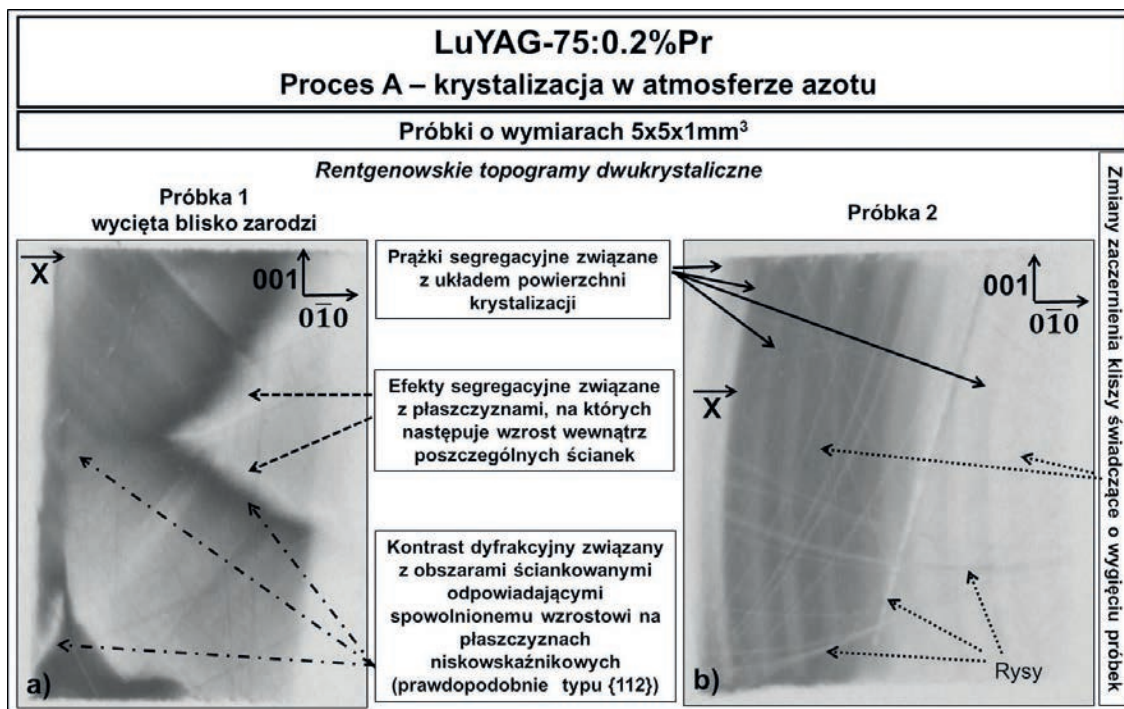
Rys. 8. Rentgenowskie odbiciowe topogramy dwukrystaliczne próbek wyciętych z monokryształu $[\text{Lu}_{0,5}\text{Y}_{0,5}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0,2\%$ at. Pr (LuYAG-50:0,2%Pr); promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 0,154$ nm), refleks 840. Topogramy odpowiadają odwzorowaniu obszarów o wymiarach $5 \times 5 \text{ mm}^2$ (pełny wymiar próbki). X oznacza rzut kierunku wiązki padającej na płaszczyznę rysunku.

Fig. 8. X-ray back-reflection double-crystal topographs of the samples cut out from a $[\text{Lu}_{0,5}\text{Y}_{0,5}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0,2$ at. %Pr (LuYAG-50:0,2%Pr) single crystal; $\text{CuK}\alpha_1$ radiation ($\lambda = 0.154$ nm), 840 reflection. The topographs correspond to the projection of the whole near-surface regions of the samples with dimensions of $5 \times 5 \text{ mm}^2$. X denotes the projection of the X-ray beam direction on the film.



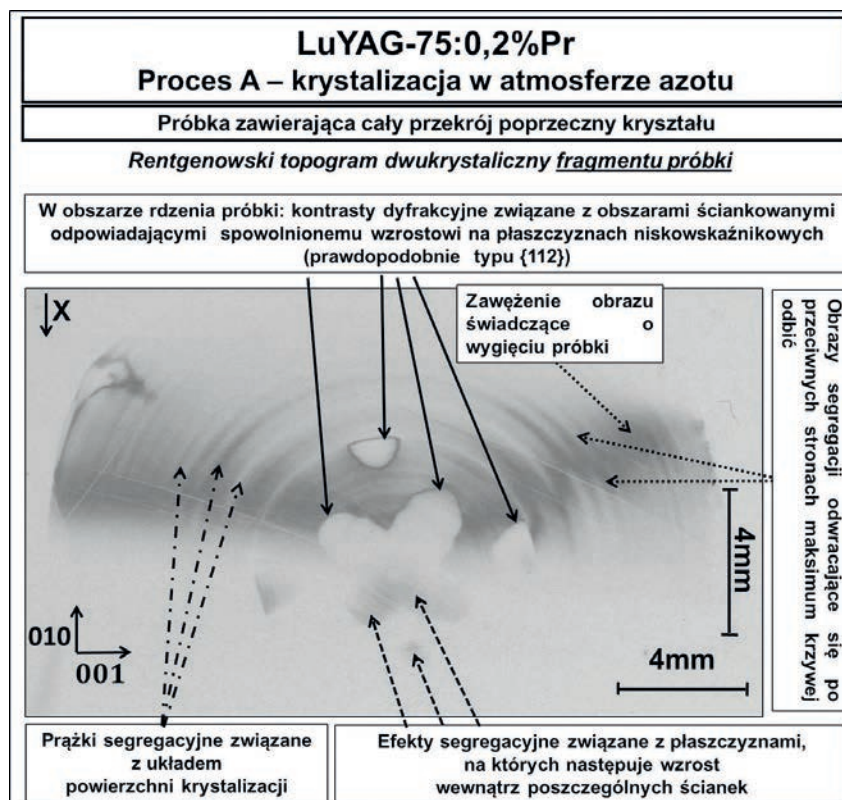
Rys. 9. Rentgenowski odbiciowy topogram dwukrystaliczny typu zebra wykonany dla próbki wyciętej z monokryształu $[\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.2\% \text{ Pr}$ (LuYAG-50:0,2%Pr); promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$), refleks 840. X oznacza rzut kierunku wiązki padającej na płaszczyznę rysunku.

Fig. 9. X-ray back-reflection double-crystal “zebra pattern” topograph of the sample cut out from a $[\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.2 \text{ at.}\% \text{ Pr}$ (LuYAG-50:0.2%Pr) single crystal; $\text{CuK}\alpha_1$ radiation ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$), 840 reflection. X denotes the projection of the X-ray beam direction on the film.



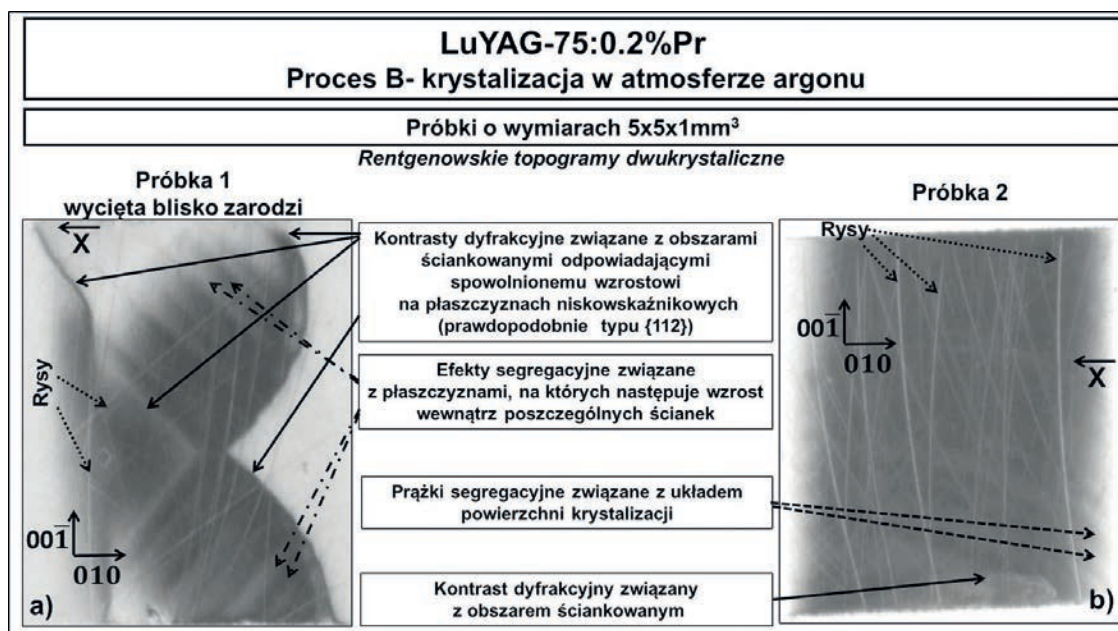
Rys. 10. Rentgenowskie odbiciowe topogramy dwukrystaliczne próbek wyciętych z monokryształu $[\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.2\% \text{ at.}\% \text{ Pr}$ (LuYAG-75:0,2%Pr); promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$), refleks 840. Topogramy odpowiadają odwzorowaniu obszarów o wymiarach $5 \times 5 \text{ mm}^2$ (pełny wymiar próbki). X oznacza rzut kierunku wiązki padającej na płaszczyznę rysunku.

Fig. 10. X-ray back-reflection double-crystal topographs of the samples cut out from a $[\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.2 \text{ at.}\% \text{ Pr}$ (LuYAG-75:0.2%Pr) single crystal; $\text{CuK}\alpha_1$ radiation ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$), 840 reflection. The topographs correspond to the projection of the whole near-surface regions of the samples with dimensions of $5 \times 5 \text{ mm}^2$. X denotes the projection of the X-ray beam direction on the film.



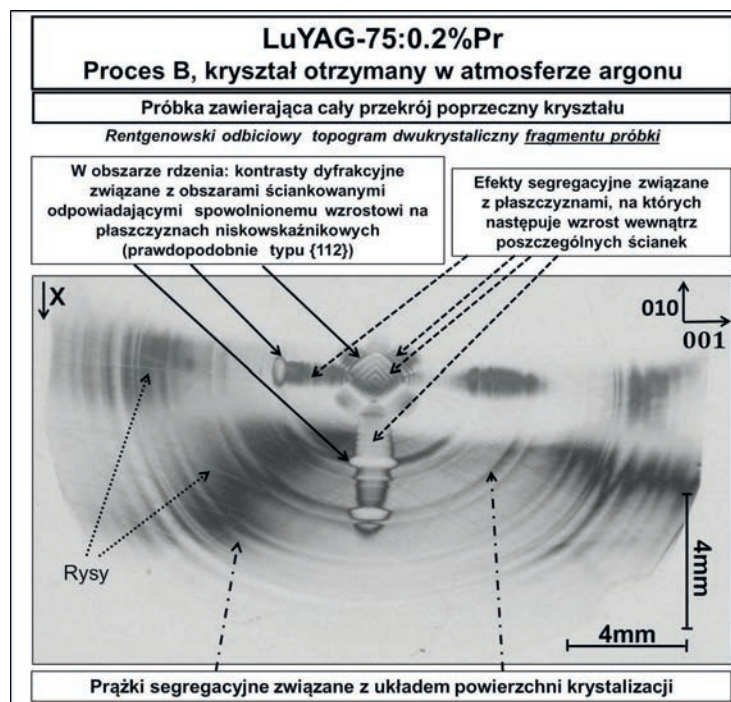
Rys. 11. Rentgenowski odbiciowy topogram dwukrystaliczny próbki wyciętej z monokryształu $[\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.2\% \text{ Pr}$ (LuYAG-75:0,2%Pr); promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$), refleks 840. X oznacza rzut kierunku wiązki padającej na płaszczyznę rysunku.

Fig. 11. X-ray back-reflection double-crystal topograph of the sample cut out from a $[\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.2 \text{ at.}\% \text{ Pr}$ (LuYAG-75:0.2%Pr) single crystal; $\text{CuK}\alpha_1$ radiation ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$), 840 reflection. X denotes the projection of the X-ray beam direction on the film.



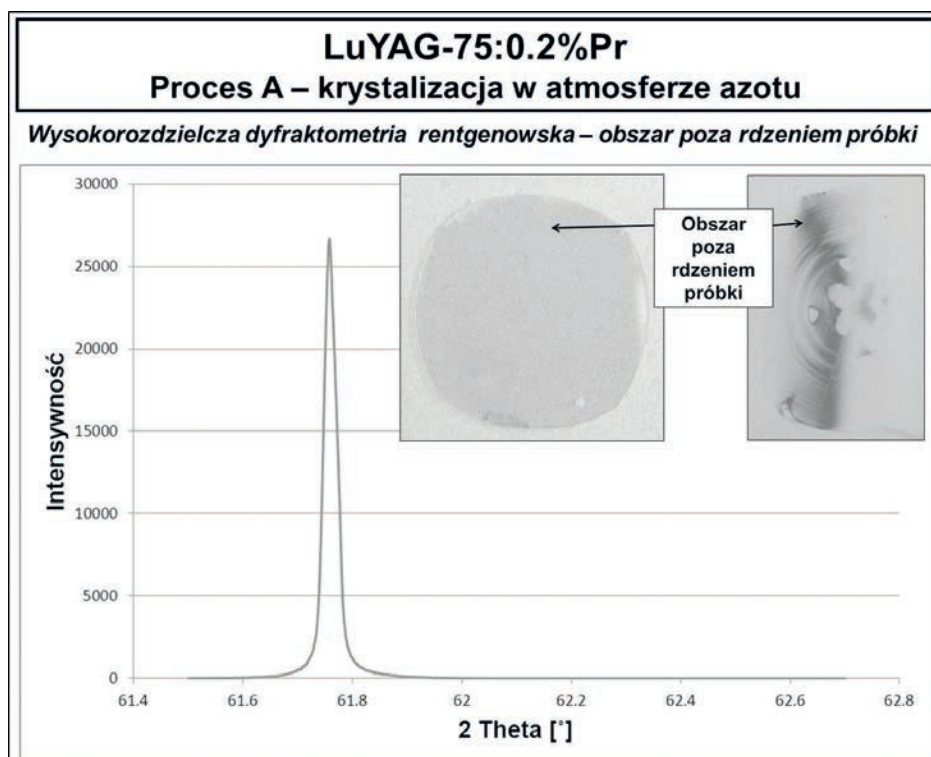
Rys. 12. Rentgenowskie odbiciowe topogramy dwukrystaliczne próbek wyciętych z monokryształu $[\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.2\% \text{ Pr}$ (LuYAG-75:0,2%Pr); promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$), refleks 840. Topogramy odpowiadają odwzorowaniu obszarów o wymiarach $5 \times 5 \text{ mm}^2$ (pełny wymiar próbki). X oznacza rzut kierunku wiązki padającej na płaszczyznę rysunku.

Fig. 12. X-ray back-reflection double-crystal topographs of the samples cut out from a $[\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.2 \text{ at.}\% \text{ Pr}$ (LuYAG-75:0.2%Pr) single crystal; $\text{CuK}\alpha_1$ radiation ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$), 840 reflection. The topographs correspond to the projection of the whole near-surface regions of the samples with dimensions of $5 \times 5 \text{ mm}^2$. X denotes the projection of the X-ray beam direction on the film.



Rys. 13. Rentgenowski odbiciowy topogram dwukrystaliczny próbki wyciętej z monokryształu $[\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.2\% \text{ Pr}$ (LuYAG-75:0.2%Pr); promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$), refleks 840. X oznacza rzut kierunku wiązki padającej na płaszczyznę rysunku.

Fig. 13. X-ray back-reflection double-crystal topograph of the sample cut out from a $[\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.2 \text{ at. \% Pr}$ (LuYAG-75:0.2%Pr) single crystal; $\text{CuK}\alpha_1$ radiation ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$), 840 reflection. X denotes the projection of the X-ray beam direction on the film.



Rys. 14. Krzywa dyfraktometryczna wykonana w skanie $\theta/2\theta$ dla obszaru poza rdzeniem próbki $[\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.2\% \text{ Pr}$ (LuYAG-75:0.2%Pr); promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$), refleks 800; szerokość połówkowa (FWHM) krzywej: $(\Delta 2\theta) \cong 100$ sekund kątowych.

Fig. 14. Diffractometric curve in a $\theta/2\theta$ scan for the area outside the core of the $[\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.2 \text{ at. \% Pr}$ (LuYAG-75:0.2%Pr) sample; $\text{CuK}\alpha_1$ radiation ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$), 800 reflection; the full width at half maximum (FWHM): $(\Delta 2\theta) \cong 100$ arcsec.

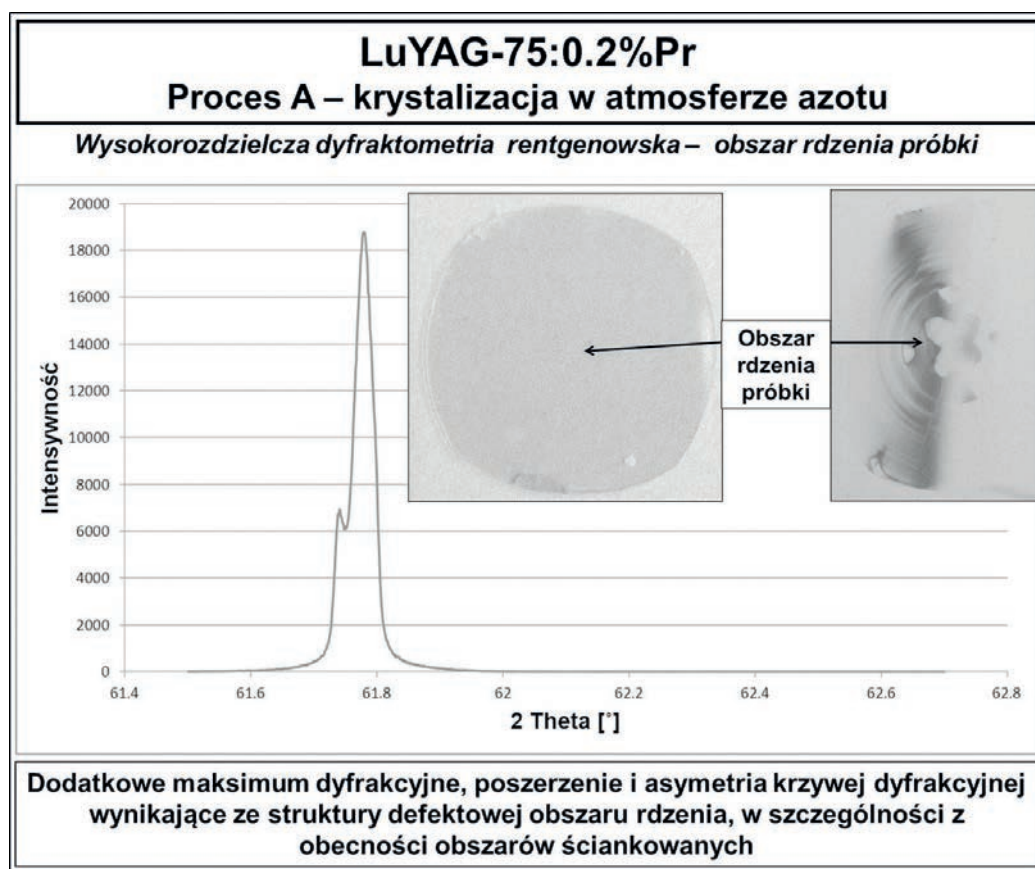
Dla wybranych na podstawie wyników topograficznych próbek wykonano badania na wysokorozdzielczym dyfraktometrze rentgenowskim. Wyniki dla próbki LuYAG-75 domieszkowanej 0,2% at. Pr przedstawiono na Rys. 14 – 15. Pomiaru wykonano dla jednakowych warunków napięciowo - prądowych przy użyciu promieniowania $\text{CuK}\alpha_1$, dla refleksu symetrycznego (800), dla dwóch różnych miejsc próbki: obszaru rdzenia i obszaru poza rdzeniem.

Szerokości połówkowe głównego maksimum (FWHM) wynoszą odpowiednio $(\Delta 2\theta) \cong 100$ sekund kątowych dla pomiaru wykonanego poza rdzeniem (Rys. 14) oraz $(\Delta 2\theta) \cong 133$ sekund w rdzeniu próbki (Rys. 15). Dla krzywej dyfraktometrycznej wykonanej dla obszaru rdzenia (Rys. 15) zaznacza się dodatkowe maksimum dyfrakcyjne związane najprawdopodobniej z obecnością obszarów ściankowanych.

Badania serii próbek za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (wybrane wyniki przedstawiono na Rys. 16) nie ujawniły defektów obserwowanych na topogramach rentgenowskich, co wskazywałoby na bardziej objętościowy charakter tych defektów. Mikroanaliza rentgenowska EDX nie wykazała żadnych zmian składu chemicznego w badanych próbkach.

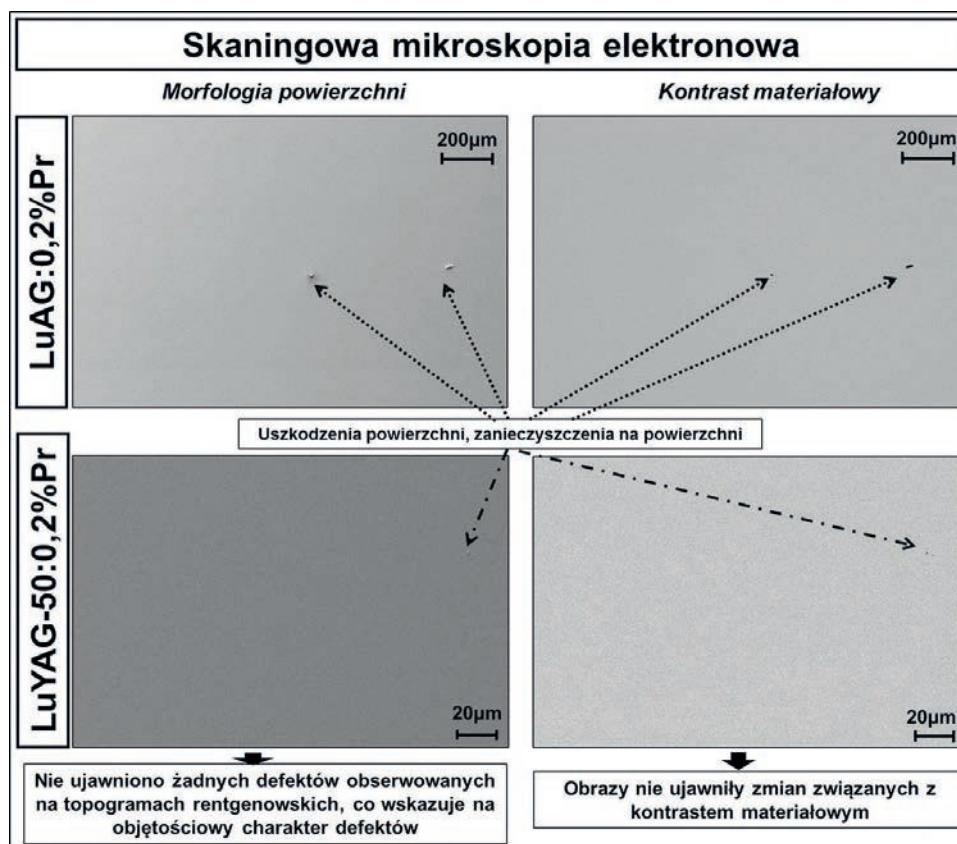
Dla wszystkich próbek przeprowadzono również bada-

nia za pomocą uproszczonej mikroskopii polaryzacyjnej, która polegała na wykonywaniu zdjęć makroskopowych o dużej rozdzielczości dla próbek umieszczonych między skrzyżowanymi polaryzatorami liniowymi. Dużą rozdzielczość i odpowiednią skalę powiększenia uzyskano dzięki zastosowaniu dobrej klasy obiektywu dedykowanego do makrofotografii oraz aparatu cyfrowego o dużej rozdzielczości. Zdjęcia wykonywano przy położeniu analizatora pod próbką i skrzyżowanego z nim prostopadle analizatora nad próbką. Kontrast obserwowany na zdjęciach polaryskopowych pozwolił na ujawnienie elementów struktury defektowej obserwowanych wcześniej na topogramach rentgenowskich (Rys. 17 – 23). Szczególnie należy zwrócić uwagę na naprężenia związane z obecnością obszarów ściankowanych w okolicy rdzenia (Rys. 18 – 21), mniej wyraźne jedynie dla kryształów LuYAG-75 (Rys. 22 – 23), oraz naprężenia od defektów objętościowych typu wydzielania (o przekroju kołowym) lub *solute trails* ujawnionych szczególnie wyraźnie w próbce LuAG domieszkowanej prazeodymem (Rys. 17). Bardzo słabo jest natomiast zaznaczony kontrast od pasm segregacyjnych związanych z układem powierzchni krystalizacji (widocznych bardzo dobrze na topogramie rentgenowskim). Dla porównania obok fotografii polaryskopowej na rysunkach zamieszczono odpowiadający danej próbce topogram rentgenowski.

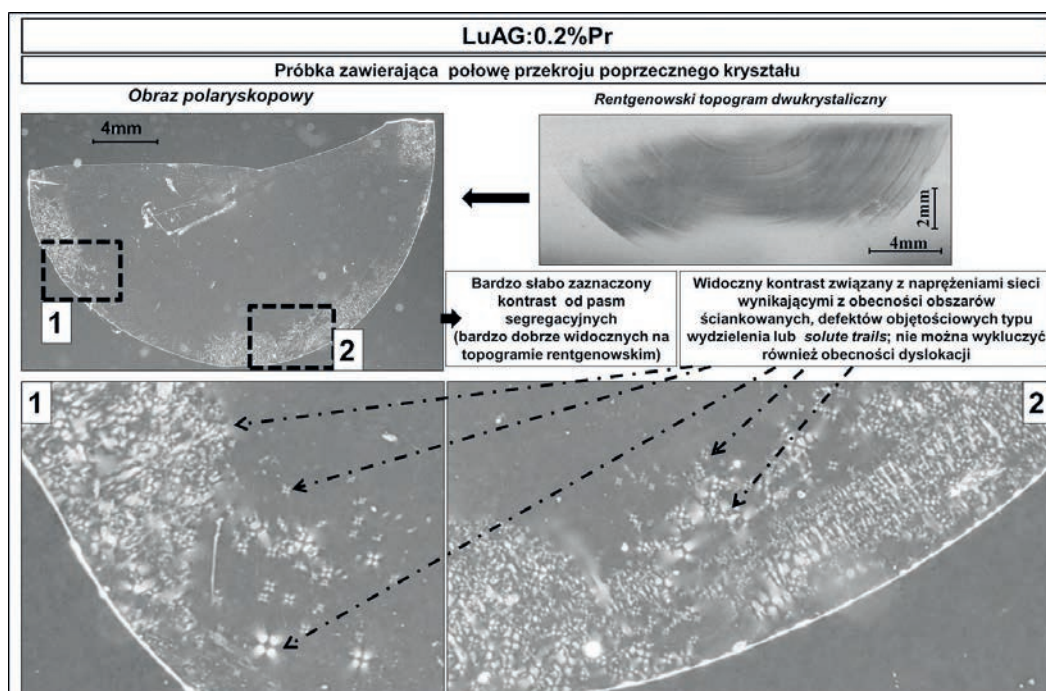


Rys. 15. Krzywa dyfraktometryczna wykonana w skanie $\theta/2\theta$ dla obszaru rdzenia próbki $[\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.2\%$ at. Pr (LuYAG-75:0,2%Pr); promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 0,154$ nm), refleks 800.

Fig. 15. Diffractometric curve in a $\theta/2\theta$ scan for the core region of the $[\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.2$ at.%Pr (LuYAG-75:0.2%Pr) sample; $\text{CuK}\alpha_1$ radiation ($\lambda = 0,154$ nm), 800 reflection.

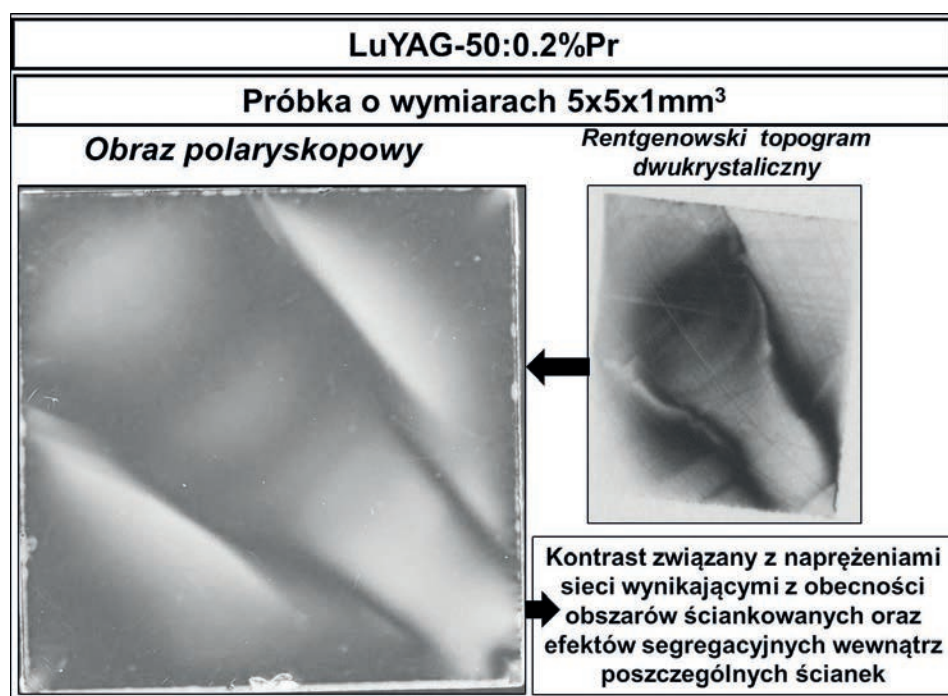


Rys. 16. Obrazy SEM dla wybranych obszarów z części centralnej próbek wyciętych z monokryształów $[\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}$.
Fig. 16. SEM images of the representative central regions of the samples cut out from $[\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}$ single crystals.



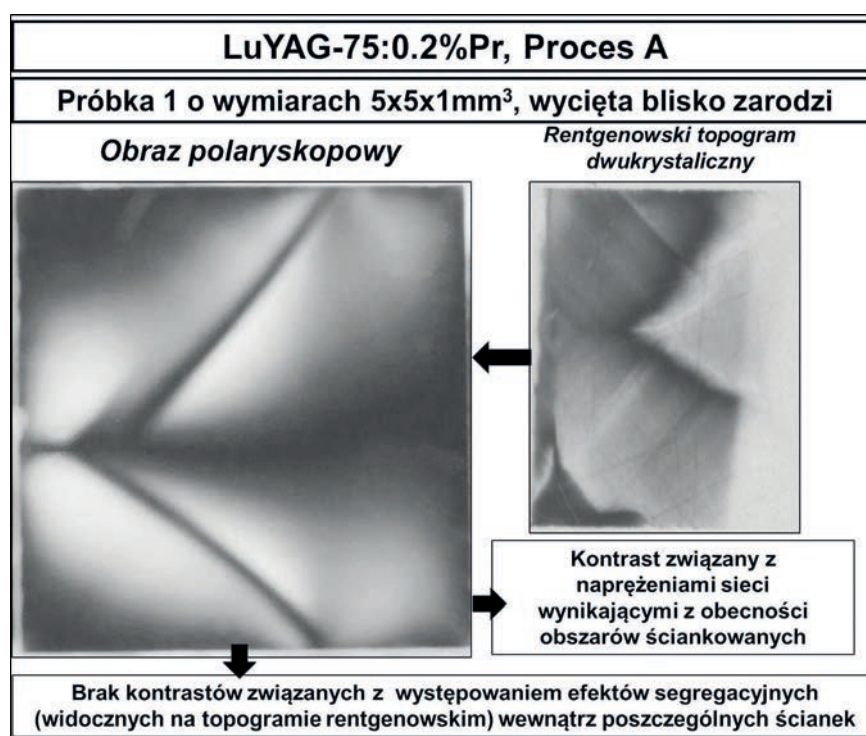
Rys. 17. Obrazy polaryskopowe próbki wyciętej z monokryształu $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.2\% \text{ at. Pr}$ (LuAG:0.2%Pr) wykonane w skrzyżowanych polaryzatorach liniowych. Dla porównania obok obrazu polaryskopowego zamieszczono odpowiadający danej próbce topogram rentgenowski.

Fig. 17. Polariscopic micrographs of the sample cut out from a $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.2\% \text{ at. Pr}$ (LuAG:0.2%Pr) single crystal; micrographs taken in crossed polarizers. For comparison the corresponding X-ray topograph is presented next to the polariscopic micrograph.



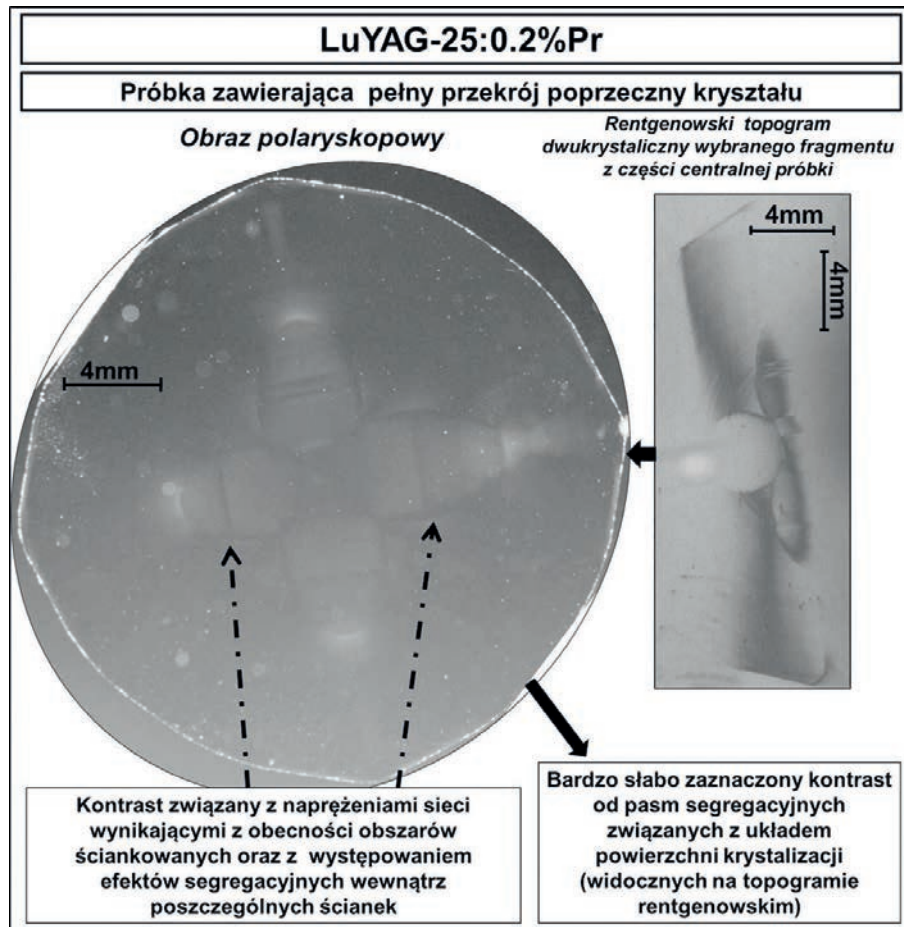
Rys. 18. Obraz polaryskopowy próbki wyciętej z monokryształu $[\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.2 \text{ at.}\% \text{ Pr}$ (LuYAG-50:0.2%Pr) wykonany w skrzyżowanych polaryzatorach liniowych. Obrazy odpowiadają odwzorowaniu obszarów o wymiarach 5 x 5 mm² (pełny wymiar próbki). Dla porównania obok obrazu polaryskopowego zamieszczono odpowiadający danej próbce topogram rentgenowski.

Fig. 18. Polariscopic micrograph of the sample cut out from a $[\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.2 \text{ at.}\% \text{ Pr}$ (LuYAG-50:0.2%Pr) single crystal; the micrograph taken in crossed polarizers. The images correspond to the projection of the whole samples with dimensions of 5 x 5 mm². For comparison the corresponding X-ray topograph is presented next to the polariscopic micrograph.



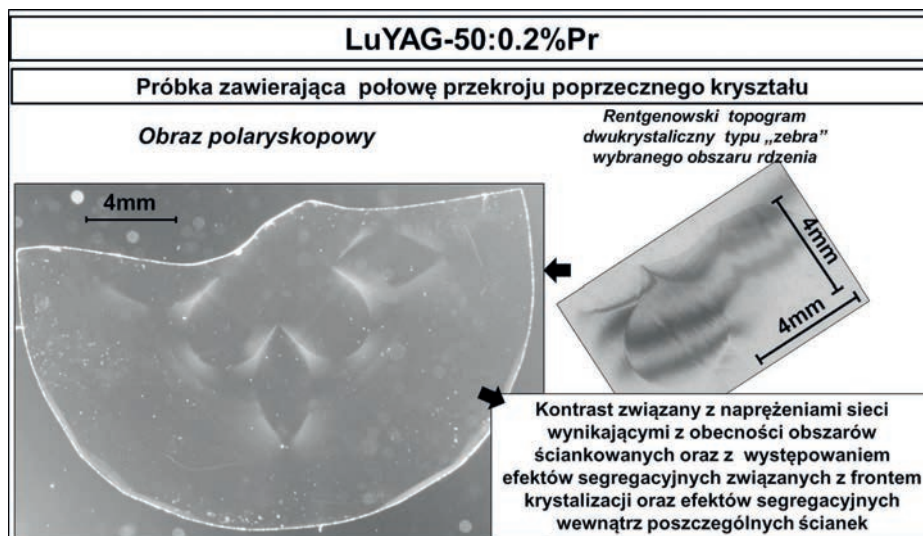
Rys. 19. Obraz polaryskopowy próbki wyciętej z monokryształu $[\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.2 \text{ at.}\% \text{ Pr}$ (LuYAG-75:0.2%Pr) wykonany w skrzyżowanych polaryzatorach liniowych. Obrazy odpowiadają odwzorowaniu obszarów o wymiarach 5 x 5 mm² (pełny wymiar próbki). Dla porównania obok obrazu polaryskopowego zamieszczono odpowiadający danej próbce topogram rentgenowski.

Fig. 19. Polariscopic micrograph of the sample cut out from a $[\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.2 \text{ at.}\% \text{ Pr}$ (LuYAG-75:0.2%Pr) single crystal; the micrograph taken in crossed polarizers. The images correspond to the projection of the whole samples with dimensions of 5 x 5 mm². For comparison the corresponding X-ray topograph is presented next to the polariscopic micrograph.



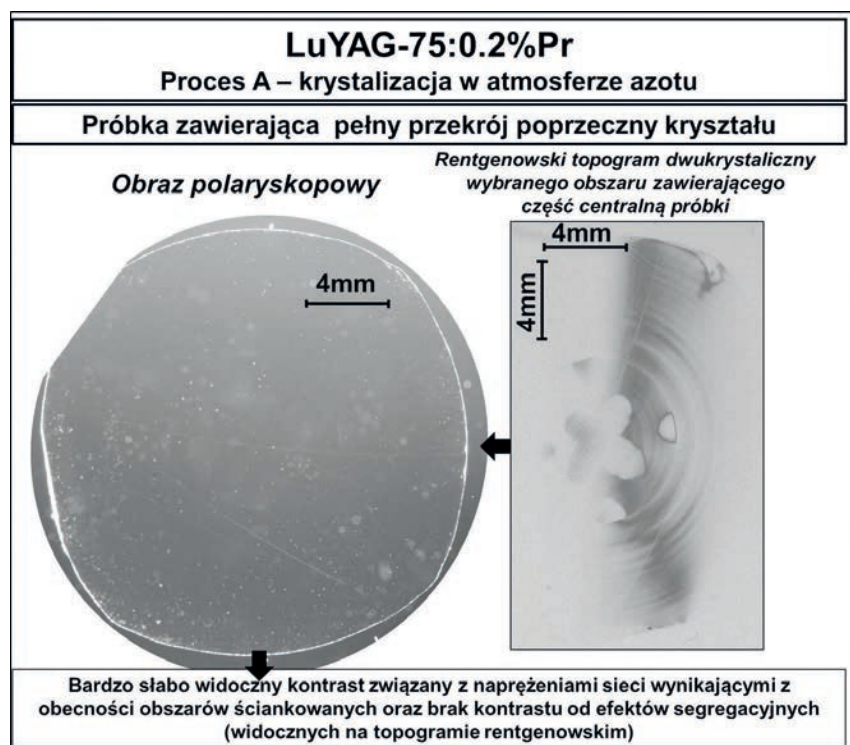
Rys. 20. Obraz polaryskopowy próbki wyciętej z monokryształu $[\text{Lu}_{0.25}\text{Y}_{0.75}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.2 \text{ at.}\% \text{ Pr}$ (LuYAG-25:0,2%Pr) wykonany w skrzyżowanych polaryzatorach liniowych. Dla porównania obok obrazu polaryskopowego zamieszczono odpowiadający danej próbce topogram rentgenowski.

Fig. 20. Polariscope micrograph of the sample cut out from a $[\text{Lu}_{0.25}\text{Y}_{0.75}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.2 \text{ at.}\% \text{ Pr}$ (LuYAG-25:0.2%Pr) single crystal; the micrograph taken in crossed polarizers. For comparison the corresponding X-ray topograph is presented next to the polariscopic micrograph.



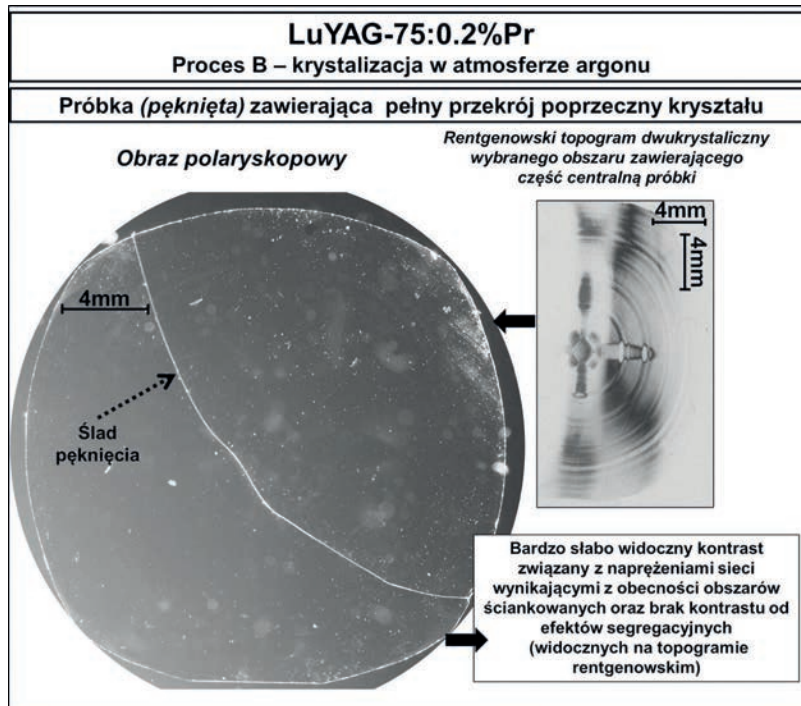
Rys. 21. Obraz polaryskopowy próbki wyciętej z monokryształu $[\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.2 \text{ at.}\% \text{ Pr}$ (LuYAG-50:0,2%Pr) wykonany w skrzyżowanych polaryzatorach liniowych. Dla porównania obok obrazu polaryskopowego zamieszczono odpowiadający danej próbce topogram rentgenowski.

Fig. 21. Polariscope micrograph of the sample cut out from a $[\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.2 \text{ at.}\% \text{ Pr}$ (LuYAG-50:0.2%Pr) single crystal; the micrograph taken in crossed polarizers. For comparison the corresponding X-ray topograph is presented next to the polariscopic micrograph.



Rys. 22. Obraz polaryskopowy próbki wyciętej z monokryształu $[\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.2 \text{ at.}\% \text{ Pr}$ (LuYAG-75:0.2%Pr) wykonany w skrzyżowanych polaryzatorach liniowych. Dla porównania obok obrazu polaryskopowego zamieszczono odpowiadający danej próbce topogram rentgenowski.

Fig. 22. Polariscopic micrograph of the sample cut out from a $[\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.2 \text{ at.}\% \text{ Pr}$ (LuYAG-75:0.2%Pr) single crystal; the micrograph taken in crossed polarizers. For comparison the corresponding X-ray topograph is presented next to the polariscopic micrograph.



Rys. 23. Obraz polaryskopowy próbki wyciętej z monokryształu $[\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.2 \text{ at.}\% \text{ Pr}$ (LuYAG-75:0.2%Pr) wykonany w skrzyżowanych polaryzatorach liniowych. Dla porównania obok obrazu polaryskopowego zamieszczono odpowiadający danej próbce topogram rentgenowski.

Fig. 23. Polariscopic micrograph of the sample cut out from a $[\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.2 \text{ at.}\% \text{ Pr}$ (LuYAG-75:0.2%Pr) single crystal; the micrograph taken in crossed polarizers. For comparison the corresponding X-ray topograph is presented next to the polariscopic micrograph.

5. Podsumowanie

W pracy scharakteryzowano strukturę defektową nowej grupy monokryształów scyntylacyjnych - mieszanych granatów lutetowo-itytowo-glinowych $[\text{Lu}_{(1-x)}\text{Y}_x]\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuYAG) przewidywanych między innymi do zastosowania w tomografii i mammografii pozytronowej. Badania wykonano głównie przy użyciu konwencjonalnego źródła promieniowania rentgenowskiego metodą rentgenowskiej topografii dwukrystalicznej, a uzupełniono je wynikami uzyskanymi metodami rentgenowskiej dyfraktometrii wysokorozdzielczej, uproszczonej mikroskopii polaryzacyjnej, skaningowej mikroskopii elektronowej oraz mikroanalizy rentgenowskiej EDX.

Metodą rentgenowskiej topografii dyfrakcyjnej wykazano dobrą doskonałość krystaliczną badanych monokryształów. Na podstawie badań topograficznych określono i scharakteryzowano strukturę defektową poszczególnych grup YAG, LuAG, LuYAG oraz określono różnice w tej strukturze pomiędzy tymi grupami.

Najlepszą doskonałość krystaliczną wykazano dla monokryształów YAG, w których nie zaobserwowano efektów segregacyjnych ani wydzielenia mogących wskazywać na niejednorodność chemiczną. Ujawniono jednak pewien efekt wygięcia próbek.

W monokryształach LuAG oraz LuYAG zaobserwowano prążki segregacyjne odzwierciedlające kolejne położenia powierzchni wzrostu oraz obszary ścianowane występujące głównie w okolicy rdzenia kryształu. Szczególnie ciekawy okazał się ujawniony w monokryształach LuYAG ścianowany rdzeń z symetrią zbliżoną do czterokrotnej, który jest skutkiem występowania zjawiska spowolnionego wzrostu na płaszczyznach niskowskazywanych (prawdopodobnie typu $\{112\}$). Ujawnione silniejsze niż w innych miejscach kryształu efekty segregacyjne wewnątrz poszczególnych obszarów ścianowanych związane są z przecięciem danego obszaru z kolejnymi położeniami powierzchni wzrostu (z płaszczyznami, na których następuje wzrost wewnątrz obszaru ścianowanego).

W monokryształach LuAG domieszkowanych prazeodymem zaobserwowano liczne grupy kontrastów związanych z defektami objętościowymi typu wydzielania lub *solute trails*, będącymi rurkowymi obszarami opóźnionej krystalizacji pojawiającymi się za wtargnięciami zanieczyszczeń. Szczegóły naprężeń związanych z tymi defektami oraz z wybranymi przypadkami ścianowanego rdzenia ujawniono za pomocą makrofotografii polaryzacyjnej, która jednak nie dawała żadnego kontrastu związanego z obserwowanymi na topogramach efektami segregacyjnymi.

Brak kontrastów na obrazach SEM potwierdziło bardziej objętościowy niż powierzchniowy charakter ujawnionych defektów.

Mikroanaliza rentgenowska EDX nie potwierdziła żadnych zmian składu chemicznego w badanych próbkach. Topogramy dwukrystaliczne wykazują jednak w obszarach ścianowanych zmiany (w stosunku do reszty kryształu)

parametrów sieciowych na poziomie $5 \cdot 10^{-5}$, co może być związane z nieznacznymi wahaniem składu.

W najbliższej przyszłości są planowane bardziej szczegółowe badania ujawnionej struktury defektowej monokryształów LuYAG.

6. Podziękowanie

Badania zostały wykonane w ramach tematów statutowych realizowanych w ITME w latach 2014 - 2015. Badane kryształy otrzymano w ramach projektu pt. „Badanie wpływu rozkładu pułapek elektronowych na wydajność transferu energii sieć - jon w kryształach scyntylacyjnych (Lu,Y)AG:Pr(Mo)” (OPUS, nr 2012/05/B/ST5/00324) finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

7. Literatura

- [1] Ehrentraut D., Yoshikawa A., Fukuda T.: Challenges in growth of high-performance scintillator crystals, *J. Optoelect. Adv. Mater.*, 2007, 9(5), 1198 – 1205
- [2] Nikl M., Ogino H., Krasnikov A., Beitelrova A., Yoshikawa A., Fukuda T.: Photo- and radioluminescence of Pr-doped $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ single crystal, *Phys. Status Solidi A*, 2005, 202(1), R4 – R6
- [3] Yoshikawa A., Yanagida T., Kamada K., Yokota Y., Pejchal J., Yamaji A., Usuki Y., Yamamoto S., Miyake M., Kumagai K., Sasaki K., dos Santos T. R., Baba M., Ito M., Takeda M., Ohuchi N., Nikl M.: Positron emission mammography using Pr:LuAG scintillator – fusion of optical material study and systems engineering, *Opt. Mater.*, 2010, 32(10), 1294 – 1297
- [4] Kato J., Kataoka J., Nakamori T., Miura T., Matsuda H., Sato K., Ishikawa Y., Yamamura K., Kawabata N., Ikeda H., Sato G., Kamada K.: Development of a large-area monolithic 4 x 4 MPPC array for a future PET scanner employing pixelized Ce:LYSO and Pr:LuAG crystals, *Nucl. Instr. Meth. A*, 2011, 638(1), 83 – 91
- [5] Wojtowicz A. J., Głodo J., Drozdowski W., Przeglętko K. R.: Electron traps and scintillation mechanism in $\text{YAlO}_3\text{:Ce}$ and $\text{LuAlO}_3\text{:Ce}$ scintillators, *J. Lumin.*, 1998, 79, 275 – 291
- [6] Wojtowicz A. J., Drozdowski W., Wiśniewski D., Wiśniewski K., Przeglętko K. R., Oczkowski H. L., Pitera T. M.: Thermoluminescence and scintillation of $\text{LuAlO}_3\text{:Ce}$, *Radiat. Meas.*, 1998, 29(3 – 4), 323 – 326
- [7] Drozdowski W., Brylew K., Wojtowicz A. J., Kisielewski J., Świrkowicz M., Łukasiewicz T., de Haas J. T. M., Dorenbos P.: 33000 photons per MeV from mixed $(\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25})\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Pr}$ scintillator crystals, *Opt. Mater. Express*, 2014, 4(6), 1207 – 1212
- [8] Drozdowski W., Brylew K., Chruścińska A., Kamada K., Yanagida T., Yoshikawa A.: Scintillation yield

- enhancement in LuAG:Pr crystals following thermal annealing, *Opt. Mater.*, 2012, 34, 1975 – 1978
- [9] Brylew K., Drozdowski W., Witkowski M. E., Kamada K., Yanagida T., Yoshikawa A.: Effect of thermal annealing in air on scintillation properties of LuAG and LuAG:Pr, *Centr. Europ. J. Phys.*, 2013, 11(1), 138 – 142
- [10] Drozdowski W., Dorenbos P., de Haas J. T. M., Drozdowska R., Owens A., Kamada K., Tsutsumi K., Usuki Y., Yanagida T., Yoshikawa A.: Scintillation properties of praseodymium activated $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ single crystals, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 2008, 55(4), 2420 – 2424
- [11] Kamada K., Yanagida T., Endo T., Tsutsumi K., Yoshino M., Kataoka J., Usuki Y., Fujimoto Y., Fukabori A., Yoshikawa A.: Large size single crystal growth of $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$:Pr and their uniformity of scintillation properties, *J. Cryst. Growth*, 2012, 352, 91 – 94
- [12] Derdzian M. V., Ovanesyan K. L., Petrosyan A. G., Belsky A., Dujardin C., Pedrini C., Auffray E., Lecoq P., Lucchini M., Pauwels K.: Radiation hardness of LuAG:Ce and LuAG:Pr scintillator crystals, *J. Cryst. Growth*, 2012, 361, 212 – 216
- [13] Sugiyama M., Fujimoto Y., Yanagida T., Totsuka D., Chani V., Yokota Y., Yoshikawa A.: Nd-doped $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ single-crystal scintillator for X-ray imaging, *Radiat. Meas.*, 2013, 55, 103 – 107
- [14] Ogino H., Yoshikawa A., Lee J.-H., Nikl M., Solovieva N., Fukuda T.: Growth and scintillation properties of Yb-doped $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ crystals, *J. Cryst. Growth*, 2003, 253, 314 – 318
- [15] Zhuravleva M., Yang K., Spurrier-Koschan M., Szupryczynski P., Yoshikawa A., Melcher C. L.: Crystal growth and characterization of LuAG:Ce:Tb scintillator, *J. Cryst. Growth*, 2010, 312, 1244 – 1248
- [16] Touš J., Horváth M., Pina L., Blažek K., Sopko B.: High-resolution application of YAG:Ce and LuAG:Ce imaging detectors with a CCD X-ray camera, *Nucl. Instr. Meth. A*, 2008, 591, 264 – 267
- [17] Sugiyama M., Fujimoto Y., Yanagida T., Yamaji A., Yokota Y., Yoshikawa A.: Growth and scintillation properties of Nd-doped $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ single crystals by Czochralski and micro-pulling-down methods, *J. Cryst. Growth*, 2013, 362, 178 – 181
- [18] Yanagida T., Kamada K., Kawaguchi N., Fujimoto Y., Fukuda K., Yokota Y., Chani V., Yoshikawa A.: Basic study of single crystal fibers of Pr: $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ scintillator for gamma-ray imaging applications, *Nucl. Instr. Meth. A*, 2011, 652, 256 – 259
- [19] Chewpraditkul W., Sreebunpeng K., Nikl M., Mares J. A., Nejezchleb K., Phunpueok A., Wanarak L. Ch.: Comparison of $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$:Pr and $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ scintillators for gamma-ray detection, *Radiat. Meas.*, 2012, 47, 1 – 5
- [20] Kuwano Y., Suda K., Ishizawa N., Yamada T.: Crystal growth and properties of $(\text{Lu},\text{Y})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, *J. Cryst. Growth*, 2004, 260, 159 – 165
- [21] Jiang S., Chen J., Long Y., Lu T.: Atomic structure, electronic structure, and optical properties of YAG (110) twin grain boundary, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2012, 95 (12), 3894 – 3900
- [22] Pawlak D. A., Woźniak K., Frukacz Z.: Correlation between structural parameters of garnet and garnet-like structures, *Acta Cryst.*, 1999, B55, 736 – 744
- [23] Basterfield J., Prescott M. J., Cockayne B.: An X-ray diffraction topographic study of single crystals of melt-grown yttrium aluminium garnet, *J. Mater. Sci.*, 1968, 3, 33 – 40
- [24] Mazur K., Wierchowski W.: X-ray topographic investigation of growth defects and lattice parameter measurements with in crystals of heavily neodymium doped yttrium aluminium garnet, *J. Cryst. Growth*, 1995, 148, 345 – 354
- [25] Kołodziejek K., Wierchowski W., Wieteska K., Malinowski M., Graeff W., Łukasiewicz T.: Investigation of structural perfection and faceting in highly Er-doped $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ crystals, *Cryst. Res. Technol.*, 2008, 43(4), 396 – 373
- [26] Yadegari M., Asadian M., Saeedi H., Khodaei Y., Mirzaei N.: Formation of gaseous cavity defect during growth of Nd:YAG single crystals, *J. Cryst. Growth*, 2013, 367, 57 – 61
- [27] Eakins D. E., Held M., Norton M. G., Bahr D. F.: A study of fracture and defects in single crystal YAG, *J. Cryst. Growth*, 2004, 267, 502 – 509
- [28] Mazur K., Sarnecki J., Borysiuk J., Wierchowski W., Wieteska K., Turos A.: X-ray study of gadolinium gallium garnet epitaxial layers containing divalent Co ions, *Thin Solid Films*, 2011, 519, 2111 – 2115
- [29] Bonse U., Kappler E.: Röntgenographisches Abbildung des Verzerrungsfeldeseinzelner Versetzungen in Germanium-Einkristallen, *Z. Naturforsch.*, 1958, 13A, 348 – 349
- [30] Bonse U.: Zurröntgenographischen Bestimmung des Types einzelner Versetzungen in Germanium-Einkristallen, *Z. Physik*, 1958, 153, 278 – 296
- [31] Bond W. L., Andrus J.: Structural imperfections in quartz crystals, *Am. Mineralogist*, 1952, 37, 622 – 632
- [32] Renninger M., *Z. Naturforsch.* (a), 1964, 19, 783 – 787
- [33] Bubakova R.: Exact adjustment of monocrystals on many-crystal X-ray equipment, *Czech. J. Phys. B* 1958, 12, 695 – 702
- [34] Szmid Z., Ler B., Deluga A., Bubakova R., Drahokoupil J., Fingerland A.: Precision triple crystal X-ray spectrometer, *Electron Technol.*, 1973, 6, 31 – 37
- [35] Renninger M.: Beiträge zur doppel diffraktometrische Kristall-Topographie mit Röntgenstrahlen, *Z. Angew. Phys.*, 1965, 19, 20 – 33

Rentgenowska topografia dyfrakcyjna defektów sieci krystalicznej w monokryształach MgAl_2O_4 i ScAlMgO_4 otrzymywanych w różnych warunkach technologicznych

Edyta Wierzbicka, Agnieszka Malinowska, Wojciech Wierzchowski, Jarosław Kisielewski,
Marek Świrkwicz, Włodzimierz Szyski, Magdalena Romaniec, Krystyna Mazur

Institut Technologii Materiałów Elektronicznych
ul. Wólczyńska 133, 01 - 919 Warszawa;
e-mail: edyta.wierzbicka@itme.edu.pl

Streszczenie: Za pomocą konwencjonalnej rentgenowskiej topografii dyfrakcyjnej scharakteryzowana została realna struktura monokryształów spinelu magnezowego MgAl_2O_4 i monokryształów ScAlMgO_4 (SCAM). Badania uzupełniające prowadzono za pomocą dyfraktometrii wysokorozdzielczej, skaningowej mikroskopii elektronowej, mikroanalizy rentgenowskiej oraz metod polaryskopowych. Topogramy MgAl_2O_4 wskazują na jakość kryształów pozwalającą na przeprowadzenie szczegółowych badań realnej struktury metodami rentgenowskiej topografii dyfrakcyjnej. W żadnej z badanych próbek nie zaobserwowano kontrastów pochodzących od pasm segregacyjnych. Topogramy badanych kryształów ujawniają obecność rdzenia w centralnej części próbek, często z wyraźnie zaznaczonymi obszarami ściankowymi odpowiadającymi wzrostowi na niskowskaźnikowych płaszczyznach krystalograficznych. W zewnętrznej części rdzenia zaobserwowano liczne kontrasty dyfrakcyjne związane najprawdopodobniej z defektami objętościowymi typu *solute trails* oraz wyraźne kontrasty związane z grupą dyslokacji. Za pomocą topografii dwukrystalicznej ujawniono naprężenia związane z rdzeniem oraz defektami objętościowymi *solute trails*. Ze względu na tendencję do rozwarstwiania się kryształu ScAlMgO_4 badania przeprowadzono na wybranych próbkach otrzymanych przez mechaniczne rozdzielanie materiału. Topogramy dwukrystaliczne ujawniły kontrast dyfrakcyjny odzwierciedlający poszczególne warstwy materiału. Szczegóły rozdzielania się warstw ujawniły obserwacje SEM.

Słowa kluczowe: topografia rentgenowska, MgAl_2O_4 , ScAlMgO_4 , defekty krystaliczne, metoda Czochralskiego

X-ray diffraction topography of lattice defects in MgAl_2O_4 and ScAlMgO_4 crystals grown under different technological conditions

Abstract: Conventional X-ray diffraction topography was used for characterization of the real structure of MgAl_2O_4 and ScAlMgO_4 (SCAM) single crystals. Complementary investigations were performed by means of high resolution X-ray diffractometry, scanning electron microscopy and polariscopic methods. The obtained topographs indicated a good crystallographic quality of the examined MgAl_2O_4 crystals. In all investigated crystals no segregation fringes were observed. A distinct core region was revealed in all samples, often including three or more faceted regions. Some contrast connected with solute trails and groups of dislocations were observed in the region outside the core. The double-crystal topographs indicated the presence of distinct residual strains connected with the core and other defects. In view of the tendency for ScAlMgO_4 to split into layers, the investigations were performed using the samples obtained by mechanical cleavage. The double-crystal topographs revealed diffraction contrast corresponding to consecutive "layers" of the material. The details of splitting were shown by SEM investigation, which also confirmed the homogeneity of the crystal.

Key words: X-ray diffraction topography, MgAl_2O_4 , ScAlMgO_4 , crystal lattice defects, Czochralski method

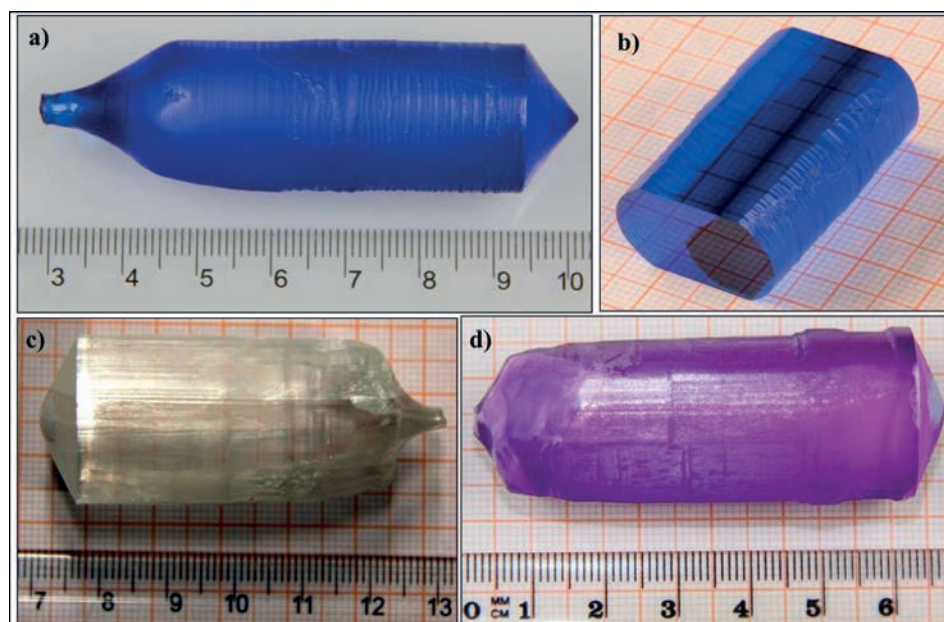
1. Wstęp

Praca poświęcona jest badaniom monokryształów dwóch materiałów. Jeden z nich to spinel magnezowo - glinowy MgAl_2O_4 domieszkowany kobaltom o strukturze regularnej. MgAl_2O_4 może być wykorzystywany jako pasywny modulator dobroci (Q – switch) i w połączeniu ze szkłem fosforanowym domieszkowanym Er i Yb stanowić układ mikrolasera do urządzeń dalmierzowych [1 - 2]. Drugi z badanych monokryształów ScAlMgO_4 pomimo podobnego składu chemicznego, ma strukturę trygonalną należącą do grupy przestrzennej $R\bar{3}mH$. Wiele publikacji dotyczy zastosowania obydwu monokryształów jako materiałów podłożowych do nanoszenia warstw

epitaksjalnych tlenku cynku oraz azotku galu. Materiały te są stosowane również jako elementy urządzeń akustooptycznych i elektrooptycznych, laserów krystalicznych, ultradźwiękowych linii opóźniających, przetworników częstotliwości, rezonatorów oraz detektorów promieniowania jonizującego [3 – 10].

Dla wymienionych wyżej zastosowań MgAl_2O_4 i ScAlMgO_4 istotne znaczenie ma dobra doskonałość krystalograficzna – niska koncentracja dyslokacji i wytrąceń, jednorodność składu chemicznego oraz brak naprężeń i innych bardziej złożonych defektów.

Naturalne i wytwarzane sztucznie monokryształy spinelu MgAl_2O_4 były przedmiotem badań topograficznych w pracach [11 – 13]. Autorzy nie znaleźli publikacji opisujących zastosowania topografii dyfrakcyjnej



Rys. 1. Przykłady monokryształów $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{:Co}$ (a, b), ScAlMgO_4 (c) oraz $\text{ScAlMgO}_4\text{:Co}$ (d) otrzymanych metodą Czochralskiego w Zakładzie Technologii Materiałów Tlenkowych Z-18 w ITME.

Fig. 1. Examples of $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{:Co}$ (a, b), ScAlMgO_4 (c) and $\text{ScAlMgO}_4\text{:Co}$ (d) single crystals grown by the Czochralski method at the Department of Oxide Single Crystals Technology at the Institute of Electronic Materials Technology.

do monokryształów ScAlMgO_4 , ale na podstawie wielu wcześniejszych zastosowań metod topograficznych do badań monokryształów tlenkowych [14, 17 - 18] liczono na dużą efektywność tych metod.

W niniejszej pracy przeprowadzono badania metodami rentgenowskiej topografii dyfrakcyjnej. Badania uzupełniające przeprowadzono za pomocą dyfraktometrii wysokorozdzielczej, skaningowej mikroskopii elektronowej, mikroanalizy rentgenowskiej oraz metod polaryskopowych.

2. Opis przeprowadzonych badań

Monokryształy obydwu materiałów uzyskano metodą Czochralskiego. Zastosowano w nich układ cieplny z tygłem irydowym o średnicy wewnętrznej 50 mm i wysokości 50 mm, umieszczonym w krystalicznej zasypce ZrO_2 firmy Zircar. W przypadku spinelu MgAl_2O_4 (temperatura topnienia $\sim 2140^\circ\text{C}$) stosowano czynny dogrzewacz irydowy umieszczony bezpośrednio na tyglu, a w przypadku ScAlMgO_4 – irydowy dogrzewacz bierny umieszczony na zasypce cyrkonowej poza tygłem. Wokół dogrzewacza umieszczano zestaw trzech osłon z porowatej ceramiki ZrO_2 firmy Zircoa, a na górze trzy płytki wykonane z tej samej ceramiki.

Wsad wyjściowy do krystalizacji przygotowywano jako mieszaninę o składzie stechiometrycznym z odpowiednich tlenków. Stosowano tlenki magnezu (MgO), glinu (Al_2O_3) i skandu (Sc_2O_3) o czystości 4,5 N oraz tlenek kobaltu (Co_3O_4) o czystości 4 N. Wszystkie tlenki pochodziły z firmy Auer - Remy. W przypadku

obydwu materiałów kobalt podstawiano za magnez. Podane koncentracje kobaltu dotyczą jego zawartości we wsadach wyjściowych.

Do wzrostu monokryształów stosowano urządzenie Oxypuller 20 - 04 firmy Cyberstar (Francja). Parametry wzrostu były następujące:

- dla MgAl_2O_4 : szybkość wzrostu 1,5 – 2 mm/h; szybkość obrotowa 15 – 20 obr./min;
- dla ScAlMgO_4 : szybkość wzrostu 1,2 – 2 mm/h; szybkość obrotowa 6 – 20 obr./min.

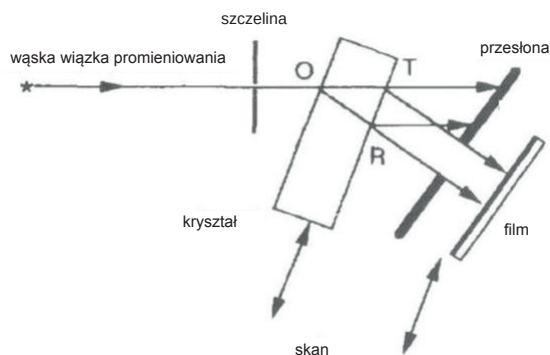
Atmosferę ochronną stanowił czysty azot.

Przykładowe fotografie otrzymanych monokryształów przedstawiono na Rys. 1.

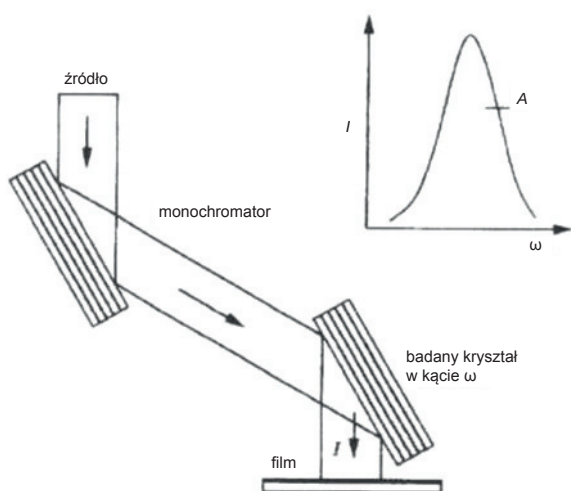
Przeznaczone do badań próbki zostały wycięte prostopadłe do osi wzrostu $\langle 111 \rangle$ i zawierały pełny przekrój poprzeczny kryształu. Płytki przygotowano do badań rentgenowskich przez obustronne mechaniczno-chemiczne polerowanie. Przebadano próbki z następujących monokryształów domieszkowanych kobaltem:

- MgAl_2O_4 : 0,135% at. Co;
- MgAl_2O_4 : 0,285% at. Co;
- MgAl_2O_4 : 0,6% at. Co.

W monokryształach ScAlMgO_4 występowało zjawisko rozdzielania się materiału wynikające z warstwowego charakteru jego struktury (analogicznie jak w przypadku miki i grafitu). Zjawisko to było bezpośrednią przyczyną trudności z przygotowaniem płasko-równoległych wypolerowanych płytek, które byłyby odpowiednie dla rentgenowskich badań topograficznych. Prezentowane badania przeprowadzono na próbkach otrzymanych przez mechaniczne rozdzielanie materiału.



Rys. 2. Schemat rentgenowskiej topografii transmisyjnej Langa.
Fig. 2. Schematic diagram of the X-ray Lang transmission topography technique.



Rys. 3. Schemat metody topografii dwukrystalicznej w geometrii odbiciowej.

Fig. 3. Schematic diagram of the double-crystal method.

Badania realnej struktury monokryształów MgAl_2O_4 i ScAlMgO_4 przeprowadzono głównie metodami rentgenowskiej topografii dyfrakcyjnej metodą Langa oraz metodą dwukrystaliczną. Metody te charakteryzują się wysoką czułością na zmianę nachylenia odbijających płaszczyzn sieciowych względem kierunku promieni padających i/lub zmianę odległości międzypłaszczyznowych, dzięki czemu możliwe jest ujawnienie deformacji sieci towarzyszącej defektom.

W metodzie rentgenowskiej topografii dyfrakcyjnej Langa (Rys. 2) badaną próbkę ustawia się w położeniu spełniającym warunek dyfrakcji Bragga, a następnie rejestruje się wiązkę ugiętą na emulsji fotograficznej. W przypadku topografii transmisyjnej uzyskujemy informację z całej objętości kryształu, natomiast w topografii odbiciowej odwzorowana jest warstwa przypowierzchniowa. Obszary idealne dają jednolity obraz, natomiast w obszarach zdeformowanych następuje silne zaburzenie propagacji fal (nie są tam spełnione warunki dyfrakcji lub też natężenia wiązek ugiętych promieni X znacznie się różnią od natężeń wiązek ugiętych na obszarach o niezaburzonej budowie). Efektem tego jest ujawnienie

kontrastu między obszarami idealnymi a zdeformowanymi w rejestrowanym obrazie. Wyniki z topografii Langa zostały uzyskane przy użyciu konwencjonalnego źródła promieniowania rentgenowskiego $\text{MoK}\alpha_1$ ($\lambda = 0,0709 \text{ nm}$). Na przedstawianych zdjęciach duże zaczernienie kliszy oznacza duże natężenie wiązki ugiętej i na odwrót.

W topografii dwukrystalicznej (Rys. 3) wykorzystuje się tzw. układy równoległe lub quasi równoległe, w których płaszczyzny odbijające w monochromatorze i próbce mają zbliżone do siebie odległości międzypłaszczyznowe. W ten sposób eliminuje się dyspersję widmową na obydwu kryształach i uzyskuje się bardzo wąskie krzywe odbicia, co zapewnia wysoką czułość metody, a odwzorowania ujawniają szczegóły pól naprężeń dyslokacji i słabe efekty segregacyjne [15 – 21].

Topogramy dwukrystaliczne spineli i innych monokryształów otrzymywano za pomocą spektrometru dwukrystalicznego wzorowanego na opisanym przez Bubákovą [22 – 23] i wykorzystującym precyzyjne teodolity WILD T3A. Zastosowano promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$) i układy z silnie asymetrycznym refleksem na monochromatorze oraz refleksem o możliwie niewielkiej asymetrii na badanym kryształzie [17 – 18]. Do badań zastosowano monochromator germanowy z refleksem 511 (z kątem Bragga $\sim 45^\circ$ i kątem wejścia $\sim 9^\circ$). Eliminacja składowej $\text{CuK}\alpha_2$ była możliwa dzięki szczelinie kolimującej przed monochromatorem.

W badaniach kryształów o silnych wygięciach zastosowano technikę topogramów typu zebra (*zebra pattern*) [24] polegającą na naświetleniu na jednym filmie wielu ekspozycji przy zmienianych skokowo ustawieniach próbki.

Badania uzupełniono pomiarami na znajdującym się w wyposażeniu Zakładu Badań Mikrostrukturalnych ITME wysokorozdzielczym dyfraktometrze z konwencjonalną lampą rentgenowską (promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$). W zastosowanym układzie wykorzystano pionowo położone ognisko liniowe, którego szerokość wynosiła $0,05 \text{ mm}$ (jest to również szerokość wiązki padającej na kryształ), a wysokość była funkcją szczeliny ograniczającej i wynosiła minimum 3 mm . Badania wykonano za pomocą skanów $\theta/2\theta$, podczas których próbka i detektor zmieniają pozycję w sposób sprzężony.

Dodatkowe informacje dotyczące jakości powierzchni oraz jednorodności składu uzyskano za pomocą wysokorozdzielczej skaningowej mikroskopii elektronowej na mikroskopie Carl Zeiss AURIGA CrossBeam® Workstation w Zakładzie Badań Mikrostrukturalnych ITME.

3. Wyniki

3.1 Monokryształy MgAl_2O_4 domieszkowane kobaltom

Wszystkie otrzymane topogramy wskazują na jakość kryształów MgAl_2O_4 zapewniającą efektywność badań topograficznych. W żadnej z badanych próbek

nie zaobserwowano kontrastów pochodzących od pasm segregacyjnych.

Topogramy badanych kryształów ujawniają istnienie rdzenia w centralnej części próbek (Rys. 4 – 9). W MgAl_2O_4 domieszkowanym 0,135% at. Co oraz 0,6% at. Co ujawniono rdzeń z wyraźnie zaznaczonymi w swojej centralnej części obszarami ściankowymi, które odpowiadają spowolnionemu wzrostowi na płaszczyznach z niskimi wskaźnikami Millera. W zewnętrznej części rdzenia zaobserwowano liczne kontrasty dyfrakcyjne związane najprawdopodobniej z defektami objętościowymi, takimi jak wydzielania, mikrowtrącenia lub *solute trails* – obszary rurkowate, w których następuje opóźnienie krystalizacji, tworzące się najczęściej za wtrąceniem pochodzącym z zanieczyszczeń materiału wsadowego (Rys. 4, 7 – 9). Rdzeń monokryształu MgAl_2O_4 :0,285% at. Co (Rys. 5 – 6) wykazuje słabiej rozwinięte ścianki i w zasadzie brak charakterystycznych kontrastów związanych z defektami objętościowymi. Topogramy tego obszaru ujawniają wyraźne kontrasty związane z grupami dyslokacji. Ślady obszarów ściankowanych w rdzeniu tego kryształu i związane z nimi naprężenia sieci bardzo dobrze ujawniają rentgenowskie odbiciowe topogramy dwukrystaliczne (Rys. 6).

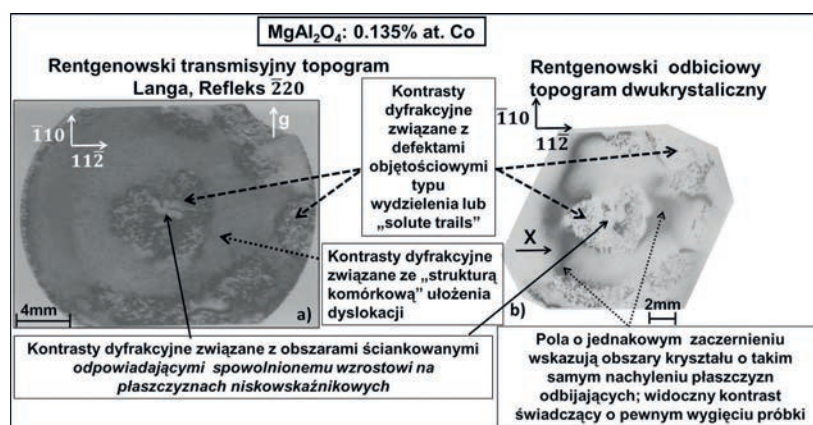
Topogramy transmisyjne Langa wszystkich próbek (Rys. 4 – 5, 7, 9, a szczególnie Rys. 5) w obszarze poza rdzeniem ujawniają kontrasty dyfrakcyjne związane z tzw. „strukturą komórkową” ułożenia dyslokacji, podobną do obserwowanej w kryształach GaAs o niskim poziomie domieszkowania [25 – 28]. W pracy [25] wykazano za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej, że istotnym elementem budowy ścian komórek są oprócz dyslokacji wytrącenia. Również w przypadku badanych przez autorów próbek monokryształów MgAl_2O_4 na liniach dyslokacyjnych tworzących poszczególne „komórki” można zaobserwować punktowe kontrasty związane najprawdopodobniej z wytrąceniami. Oprócz „struktury komórkowej” ułożenia dyslokacji w obszarach poza

rdzeniem zaobserwowano jedynie blisko brzegu próbki wyciętej z monokryształu MgAl_2O_4 : 0.135% at. Co grupy kontrastów związanych najprawdopodobniej z defektami objętościowymi typu wydzielania, mikrowtrącenia lub defekty *solute trails* (Rys. 4). Również blisko brzegu próbki wyciętej z monokryształu MgAl_2O_4 :0.285% at. Co (Rys. 5) ujawniono pojedyncze bloki krystaliczne z widocznymi dodatkowymi kontrastami związanymi najprawdopodobniej z pasmami poślizgu.

Deformację i naprężenia sieci w obszarze zaobserwowanych defektów bardzo dobrze ujawniają obrazy uzyskane za pomocą metody topografii dwukrystalicznej – czulej na względne zmiany parametru sieciowego i lokalne zmiany orientacji płaszczyzn odbijających (Rys. 4b, 6, 8 – 9). Topografia dwukrystaliczna bardzo wyraźnie ujawnia wygięcia próbek. Na topogramach uwidacznia się to poprzez występowanie białych kontrastów odpowiadającym obszarom wychodzącym z zakresu odbicia i zawężeniom obszaru odbijającego (Rys. 4b, 6, 8 – 9). Pola o jednakowym zaczerwienieniu wskazują na obszary kryształu o takiej samej wartości efektywnej dezorientacji, a więc takim samym lokalnym kącie Bragga.

W aktualnym przypadku układów quasi równoległych możliwy jest pewien udział kontrastu bezpośredniego powstającego wskutek dyspersji widmowej. Będzie on jednak prawdopodobnie niewielki, gdyż odstępstwo od równoległości jest niewielkie (na poziomie ~ 5%), a kontrast bezpośredni podobnych kryształów w promieniowaniu miedziowym jest słaby i dotyczy obszarów o bardzo dużej deformacji, jak np. granice wytrąceń i obszarów ściankowanych.

Przy badaniach kryształów o silnych wygięciach, co dotyczyło szczególnie próbek cieńszych niż 500 μm , stosowano technikę topogramów typu zebra [24]. Seria ekspozycji naświetlona na jednym filmie dla kilku skokowo zmienianych ustawień kątowych kryształu daje możliwość uzyskania obrazu od większego obszaru niż na pojedynczym topogramie dwukrystalicznym. Technika



Rys. 4. Rentgenowskie topogramy próbki wyciętej z monokryształu MgAl_2O_4 :0,135% at. Co: (a) transmisyjny topogram Langa, promieniowanie $\text{MoK}\alpha_1$ ($\lambda = 0,0709$ nm), refleks $\bar{2}20$; (b) odbiciowy topogram dwukrystaliczny, promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 0,154$ nm), refleks 335.

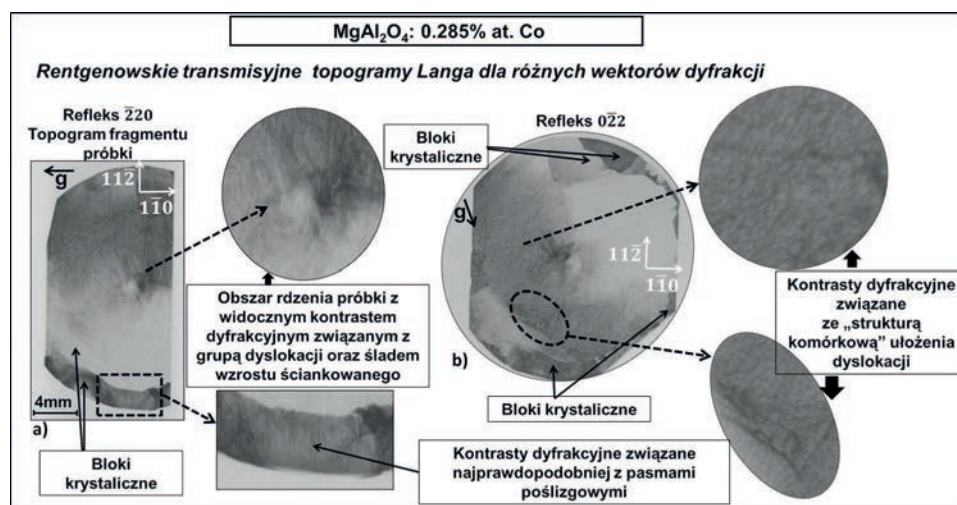
Fig. 4. X-ray topographs of the sample cut out from a MgAl_2O_4 :0.135 at.% Co single crystal: (a) Lang transmission topograph, $\text{MoK}\alpha_1$ radiation ($\lambda = 0.0709$ nm), $\bar{2}20$ reflection; (b) double-crystal reflection topograph, $\text{CuK}\alpha_1$ radiation ($\lambda = 0.154$ nm), 335 reflection.

ta jest korzystna dla próbek z pewnym wygięciem lub/i z dużą ilością płaskich defektów oraz związanych z nimi odkształceniami sieci.

Dla wybranych próbek MgAl_2O_4 wykonano badania na wysokorozdzielczym dyfraktometrze rentgenowskim. Wykonano krzywe dyfrakcyjne (skan $\theta/2\theta$) dla obszaru poza rdzeniem (Rys. 10) oraz dla obszaru rdzenia (Rys. 11). W pierwszym przypadku (Rys. 10) otrzymano pojedyncze maksimum o szerokości połówkowej FWHM (*full width at half maximum*) równej 82 sekundy kątowe. Poszerzenie krzywej dyfrakcyjnej wynika najprawdopodobniej z obecności „struktury komórkowej” ułożenia

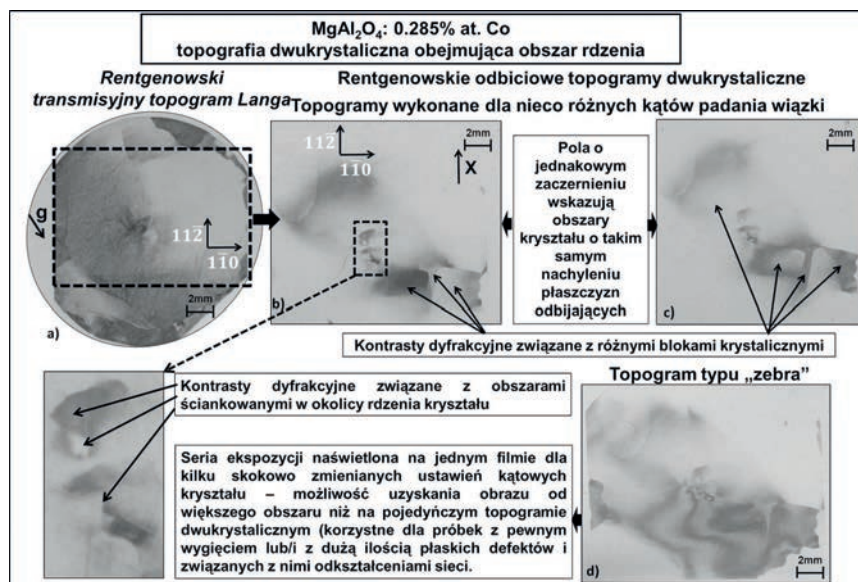
dyslokacji, która została ujawniona na topogramach. W obszarze rdzenia (Rys. 11), oprócz poszerzenia krzywej dyfrakcyjnej, zaobserwowano jej asymetrię oraz dodatkowe maksima. Wynik ten jest prawdopodobnie związany z obszarami ściankowanymi oraz defektami objętościowymi, które ujawniono na topogramach.

Wykonano również zdjęcia fotograficzne przy skrzyżowanych polaryzatorach, jednakże, podobnie jak w pracy [28], otrzymane obrazy w zasadzie nie ujawniły naprężeń związanych z defektami ujawnionymi na topogramach (Rys. 12).



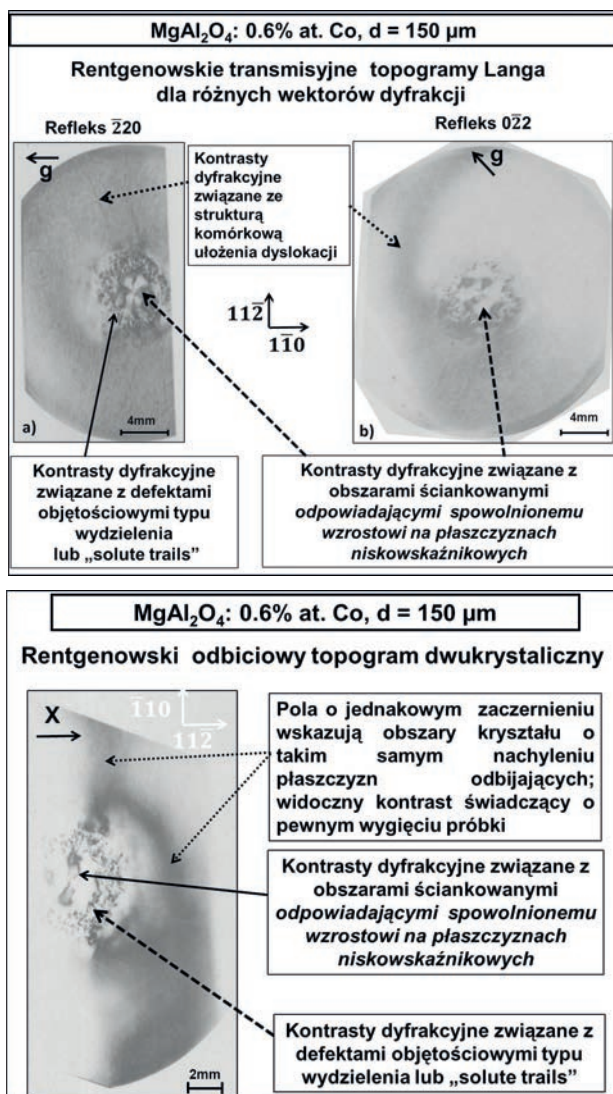
Rys. 5. Rentgenowskie transmisyjne topogramy Langa próbki MgAl_2O_4 :0,285% at. Co, promieniowanie $\text{MoK}\alpha_1$ ($\lambda = 0,0709$ nm): (a) refleks 220, (b) refleks 022.

Fig. 5. X-ray Lang transmission topographs of the sample cut out from a MgAl_2O_4 :0.285 at.% Co single crystal, $\text{MoK}\alpha_1$ radiation ($\lambda = 0.0709$ nm): (a) 220 reflection, (b) 022 reflection.



Rys. 6. Rentgenowskie topogramy próbki wyciętej z monokryształu MgAl_2O_4 :0,285% at. Co: (a) transmisyjny topogram Langa, promieniowanie $\text{MoK}\alpha_1$ ($\lambda = 0,0709$ nm), refleks 022; (b) – (c) odbiciowe topogramy dwukrystaliczne wykonane dla różnych kątów padania wiązki, promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 0,154$ nm), refleks 335 (d) odbiciowy topogram dwukrystaliczny typu „zebra”.

Fig. 6. X-ray topographs of the sample cut out from a MgAl_2O_4 :0.285 at.% Co single crystal: (a) Lang transmission topograph, $\text{MoK}\alpha_1$ radiation ($\lambda = 0.0709$ nm), 022 reflection; (b) – (c) double-crystal reflection topograph taken with slightly different angles of an incident beam, $\text{CuK}\alpha_1$ radiation ($\lambda = 0.154$ nm), 335 reflection; (d) “zebra pattern” topograph.

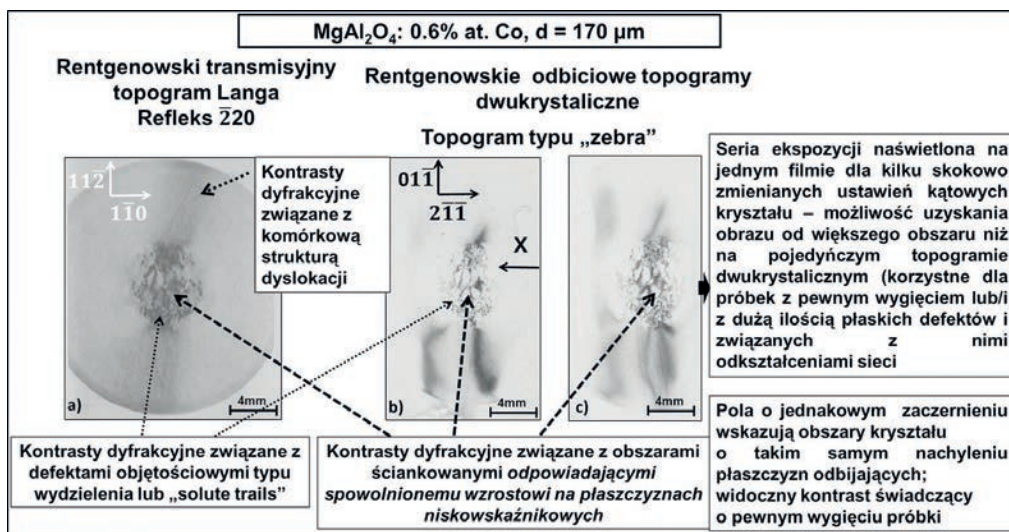


Rys. 7. Rentgenowskie transmisyjne topogramy Langa próbki wyciętej z monokryształu MgAl_2O_4 :0,6% at. Co, promieniowanie $\text{MoK}\alpha_1$ ($\lambda = 0,0709$ nm).

Fig. 7. X-ray Lang transmission topographs of the sample cut out from a MgAl_2O_4 :0.6 at. % Co single crystal, $\text{MoK}\alpha_1$ radiation ($\lambda = 0.0709$ nm).

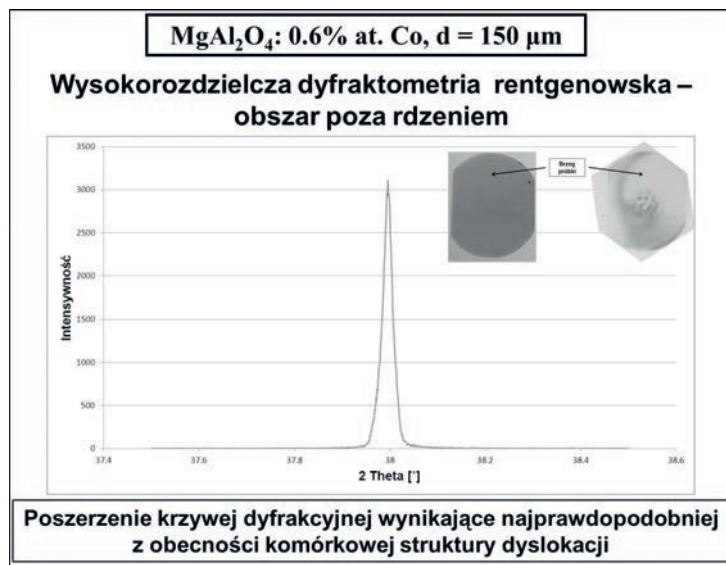
Rys. 8. Rentgenowski odbiciowy topogram dwukrystaliczny próbki wyciętej z monokryształu MgAl_2O_4 :0,6% at. Co, promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 0,154$ nm), refleks 335.

Fig. 8. X-ray reflection double-crystal topograph of the sample cut out from a MgAl_2O_4 :0.6 at. % Co single crystal, $\text{CuK}\alpha_1$ radiation ($\lambda = 0.154$ nm), 335 reflection.



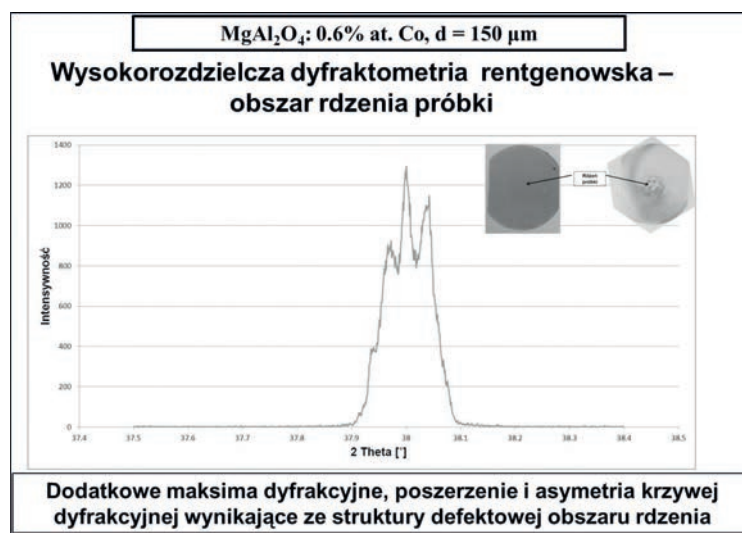
Rys. 9. Rentgenowskie topogramy próbki wyciętej z monokryształu MgAl_2O_4 :0,6% at. Co: (a) transmisyjny topogram Langa, promieniowanie $\text{MoK}\alpha_1$ ($\lambda = 0,0709$ nm); (b) odbiciowy topogram dwukrystaliczny, promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 0,154$ nm), refleks 533; (c) topogram typu „zebra”.

Fig. 9. X-ray topographs of the sample cut out from a MgAl_2O_4 :0.6 at. % Co single crystal: (a) Lang transmission topograph, $\text{MoK}\alpha_1$ radiation ($\lambda = 0.0709$ nm); (b) double-crystal reflection topograph, $\text{CuK}\alpha_1$ radiation ($\lambda = 0.154$ nm), 533 reflection; (c) “zebra pattern” topograph.



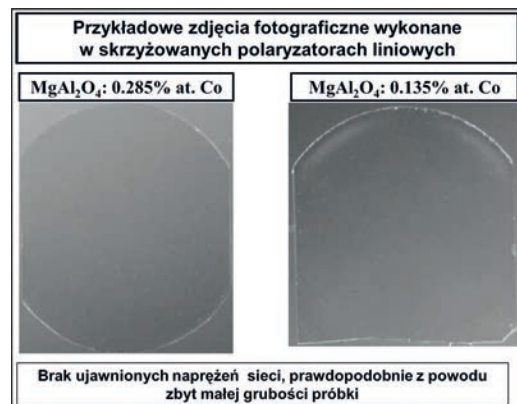
Rys. 10. Krzywa dyfrakcyjna otrzymana metodą wysokorozdzielczej dyfraktometrii rentgenowskiej wykonana w skanie $\theta/2\theta$ dla obszaru poza rdzeniem próbki wyciętej z monokryształu MgAl₂O₄:0,6% at. Co, promieniowanie CuK α_1 ($\lambda = 0,154$ nm), refleks 222, FWHM = 82".

Fig. 10. Diffractometric curve in a $\theta/2\theta$ scan for the area outside the core of the sample cut out from a MgAl₂O₄:0.6 at. % Co single crystal, CuK α_1 radiation ($\lambda = 0.154$ nm), 222 reflection, FWHM = 82".



Rys. 11. Krzywa dyfrakcyjna otrzymana metodą wysokorozdzielczej dyfraktometrii rentgenowskiej wykonana w skanie $\theta/2\theta$ dla obszaru rdzenia próbki wyciętej z monokryształu MgAl₂O₄:0,6% at. Co, promieniowanie CuK α_1 ($\lambda = 0,154$ nm), refleks 222.

Fig. 11. Diffractometric curve in a $\theta/2\theta$ scan for the core region of the sample cut out from a MgAl₂O₄:0.6 at. % Co single crystal; CuK α_1 radiation ($\lambda = 0.154$ nm), 222 reflection.



Rys. 12. Obrazy polaryskopowe próbek wyciętych z monokryształów MgAl₂O₄:Co wykonane w skrzyżowanych polaryzatorach liniowych.

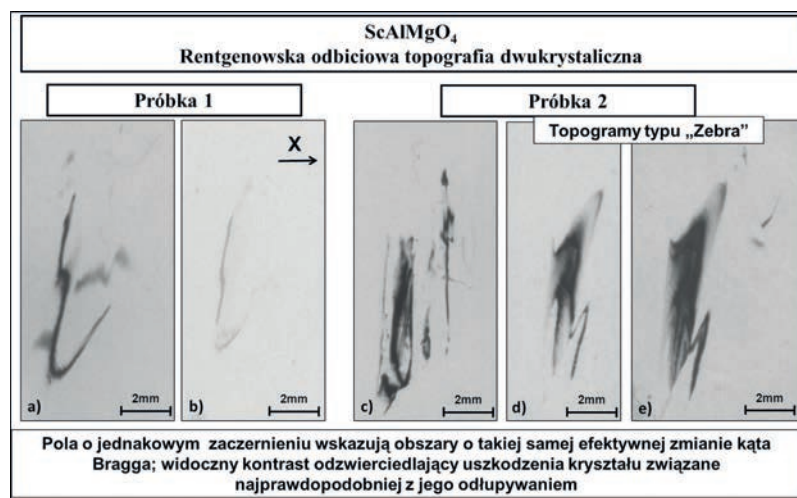
Fig. 12. Polariscopic micrographs of the samples cut out from MgAl₂O₄:Co single crystals; taken in crossed polarizers.

3.2 Monokryształy ScAlMgO_4

Badania monokryształów ScAlMgO_4 przeprowadzono na wybranych próbkach otrzymanych przez mechaniczne rozdzielanie materiału. Otrzymane próbki były ponadto znacznej grubości (~ 1 mm) co uniemożliwiało ustawienie reflektów transmisyjnych dla wykonania rentgenowskiej topografii transmisyjnej Langa.

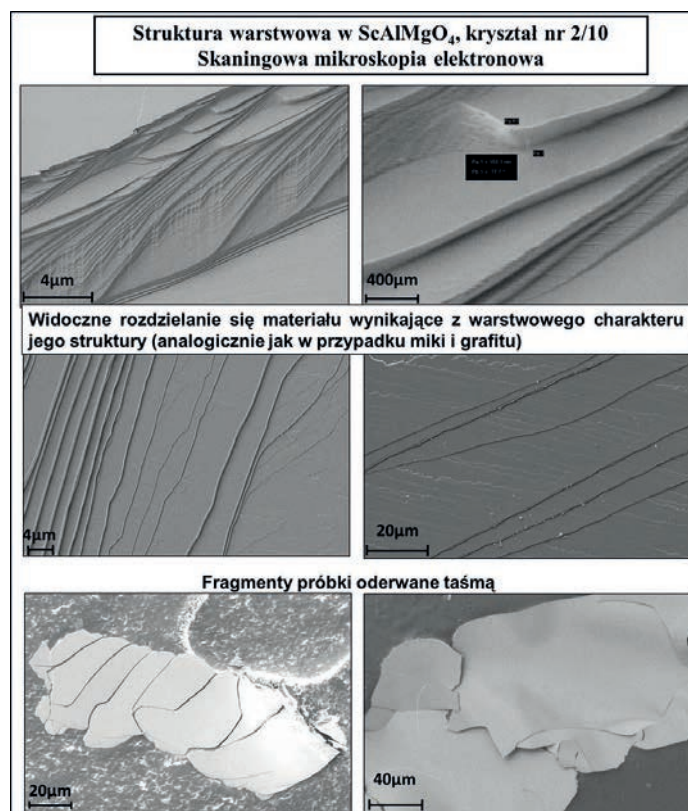
Topogramy dwukrystaliczne próbek ScAlMgO_4 (Rys. 13) ujawniają kontrast dyfrakcyjny odzwierciedlający uszkodzenia kryształu związane najprawdopodobniej z jego odlupywaniem. Pola o jednakowym zacernieniu wskazują obszary kryształu o takiej samej efektywnej zmianie kąta Bragga.

Dla wybranych próbek ScAlMgO_4 wykonano badania na skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM) przedstawione na Rys. 14. Na obrazach SEM widoczne jest rozdzielanie się materiału wynikające z warstwowego charakteru jego struktury. W celu wykrycia ewentualnych niejednorodności składu przeprowadzono badania za pomocą mikroanalizy rentgenowskiej EDX. Mikroanaliza rentgenowska nie ujawniła żadnych innych pierwiastków oprócz tych wchodzących w skład ScAlMgO_4 (Rys. 15). Mapy rozkładu poszczególnych pierwiastków wykonane w różnych obszarach próbki nie wykazały żadnych zmian składu chemicznego w badanych kryształach (wybrane wyniki przedstawiono na Rys. 16).



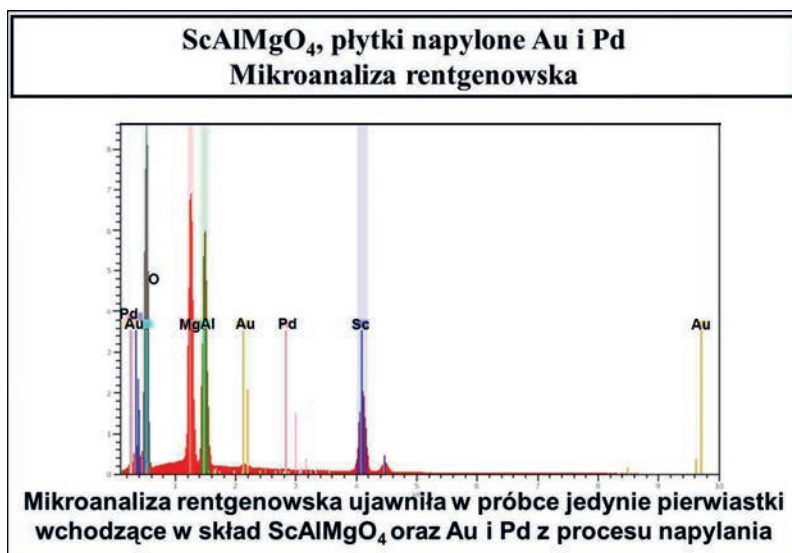
Rys. 13. Rentgenowskie odbiciowe topogramy dwukrystaliczne próbki ScAlMgO_4 , promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 0,154$ nm).

Fig. 13. X-ray reflection double-crystal topographs of the samples cut out from a ScAlMgO_4 single crystal, $\text{CuK}\alpha_1$ radiation ($\lambda = 0.154$ nm).

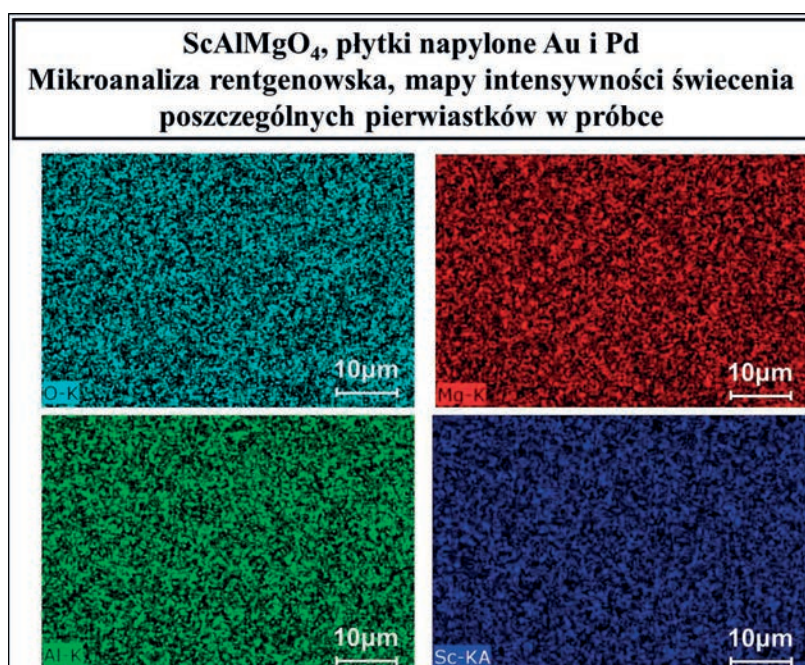


Rys. 14. Skaningowa mikroskopia elektronowa próbek wyciętych z kryształu ScAlMgO_4 .

Fig. 14. Scanning electron microscopy measurements of the samples cut out from a ScAlMgO_4 crystal.



Rys. 15. Mikroanaliza rentgenowska próbki wyciętej z kryształu ScAlMgO₄.
Fig. 15. X-ray microanalysis of the sample cut out from a ScAlMgO₄ crystal.



Rys. 16. Mikroanaliza rentgenowska: mapy intensywności świecenia poszczególnych pierwiastków w wybranym obszarze próbki wyciętej z kryształu ScAlMgO₄.
Fig. 16. X-ray microanalysis: maps of the fluorescence intensity of particular elements in the selected area of the sample cut out from a ScAlMgO₄ crystal.

4. Podsumowanie

W pracy przeprowadzono badania realnej struktury monokryształów MgAl₂O₄ i ScAlMgO₄ otrzymywanych metodą Czochralskiego. Jakość kryształów MgAl₂O₄ pozwoliła na uzyskanie poprawnych topogramów rentgenowskich.

W żadnej z badanych próbek MgAl₂O₄ nie zaobserwowano kontrastów pochodzących od pasm segregacyjnych. Wprowadzona domieszka nie powoduje

istotnych zmian parametru sieciowego i nie jest źródłem lokalnych naprężeń. Może to wynikać z łatwości wbudowywania się atomów kobaltu w odpowiednie pozycje w sieci krystalicznej.

Dotychczasowe wyniki nie pozwalają jednoznacznie powiązać struktury defektowej z poziomem domieszkania MgAl₂O₄ kobaltom, jednakże struktura defektowa kryształów MgAl₂O₄:0,135% at. Co i MgAl₂O₄:0,6% at. Co wykazuje pewne różnice w stosunku do struktury defektowej MgAl₂O₄:0,285% at. Co. Topogramy próbek

z dwóch pierwszych kryształów ujawniają istnienie rdzenia w centralnej części próbek z wyraźnie zaznaczonymi obszarami ściankowymi, które odpowiadają spowolnionemu wzrostowi na płaszczyznach z niskimi wskaźnikami Millera. Układ obszarów ściankowanych jest zdeterminowany przez kształt powierzchni krystalizacji, mocno zależnej od obrotów kryształu w trakcie wyciągania. W zewnętrznej części rdzenia zaobserwowano liczne kontrasty dyfrakcyjne związane najprawdopodobniej z defektami objętościowymi - mikrowtrąceniami oraz „solute trails”.

Topogramy centralnej części monokryształu MgAl_2O_4 : 0,285% at. Co wykazują słabiej rozwinięte obszary ściankowane oraz brak charakterystycznych kontrastów wskazujących na obecność defektów objętościowych. Zaobserwowano natomiast wystąpienie dużych bloków krystalicznych i wyraźne kontrasty związane z grupami dyslokacji. Powodem powstawania struktury blokowej są zbyt duże naprężenia termiczne powstające podczas nierównomiernego studzenia kryształu, już w trakcie narastania jego końcowych partii. Zaburzenia takie mogą powstać w wyniku różnych zmian parametrów wyciągania, czy też przypadkowych zaburzeń geometrycznych, jak np. wzrost boczny. Przy krytycznym ustawieniu parametrów wzrostu może to być nawet wynikiem różnego kształtu powierzchni wzrostu i związanym z tym układem obszarów ściankowanych, który ma wpływ na sumaryczną wielkość naprężeń. Podanie szczegółowej przyczyny byłoby łatwiejsze po przebadaniu większej liczby próbek wyciętych z różnych miejsc kryształu, reprezentujących kolejne etapy krystalizacji.

Na obrazach wszystkich badanych próbek ujawniono w obszarze poza rdzeniem charakterystyczne kontrasty dyfrakcyjne odpowiadające tzw. „strukturze komórkowej” ułożenia dyslokacji. Na liniach dyslokacyjnych tworzących poszczególne „komórki” zaobserwowano punktowe kontrasty związane najprawdopodobniej z wytrąceniami.

Ze względu na tendencję do rozwarstwiania się kryształu ScAlMgO_4 badania przeprowadzono na wybranych próbkach otrzymanych przez mechaniczne rozdzielanie materiału, co wiązało się z wprowadzeniem dodatkowych defektów i uniemożliwiło pełne wykorzystanie dostępnych metod. Topogramy dwukrystaliczne ujawniły kontrast dyfrakcyjny odzwierciedlający uszkodzenia próbki przy jej przygotowaniu przez odłupanie sąsiednich części wzdłuż rozwarstwiających się płaszczyzn.

Szczegóły rozdzielania się warstw ujawniły obserwacje SEM. Warstwowy charakter kryształu i łupliwość wzdłuż płaszczyzn typu (001) jest najprawdopodobniej związana ze specyficzną budową komórki elementarnej ScAlMgO_4 , a w szczególności ze stosunkowo dużym parametrem sieciowym wzdłuż osi c.

5. Podziękowania

Badania zostały wykonane w ramach tematu statutowego realizowanego w 2014 roku w ITME. Kryształy zostały otrzymane w ramach projektu, pt.: *Opracowanie warunków wytwarzania spinelu magnezowego MgAl_2O_4 , skandowo-magnezowego ScMgAlO_4 , oraz szkła Er, Yb, do zastosowania w mikrolaserach dalmierzowych* (PBS1/B5/16/2012) finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

6. Literatura

- [1] Hamlin S. J., Alan D. Hays, C. Ward Trussell, Vernon King: Eyesafe erbium glass microlaser, *Proc. SPIE* 5332, Solid State Lasers XIII: Technology and Devices, 97 (July 8, 2004)
- [2] Micro-Laser Range Finder Development: Using the Monolithic Approach. Raport US ARMY CECOM RDEC NVESD Fort Belvoir, VA 00021999
- [3] Tamura K., Ohtomo A., Saikusa K., Osaka Y., Makino T., Segawa Y., Sumiya M., Fuke S., Koinuma S., Kawasaki M.: Epitaxial growth of ZnO film on lattice matched ScAlMgO_4 substrates, *J. Cryst. Growth*, 2000, 214/215, 59 – 42
- [4] Schmidt-Mende L., McManus-Driscoll J.: ZnO-nanostructures, defects, and devices, *Materials Today*, 2007, 10, 40 – 48
- [5] Wessler B., Steinecker A., Mader W.: Epitaxial growth of ZnO thin films on ScAlMgO_4 (0001) by chemical solution deposition, *J. Cryst. Growth*, 2002, 242, 283 – 292
- [6] Katase T., Nomura K., Ohta H., Yanagi H., Kamiya T., Hirano M., Hosono H.: Fabrication of ScAlMgO_4 epitaxial thin films using $\text{ScGaO}_3(\text{ZnO})_m$ buffer layers and its application to lattice-matched buffer layer for ZnO epitaxial growth, *Thin Solid Films*, 2008, 516, 5842 – 5846
- [7] Koyama T., Fouda A. N., Shibata N., Chichibu S. F.: Effects of the high - temperature - annealed self - buffer layer on the improved properties of ZnO epilayers grown by helicon - wave - excited - plasma sputtering epitaxy on a-plane sapphire substrates, *J. Appl. Phys.*, 2007, 102, 073505
- [8] Katase T., Nomura K., Ohta H., Yanagi H., Kamiya T., Hirano M., Hosono H.: Large domain growth of GaN epitaxial films on lattice-matched buffer layer ScAlMgO_4 , *Mater. Sci. Eng. B-Adv.*, 2009, 161, 66 – 70
- [9] Tang H., Xua J., Dong Y., Lin H., Wu F.: Study on growth and characterization of ScAlMgO_4 substrate crystal, *J. Alloys and Comp.*, 2009, 471, L43 – L46
- [10] Obata T., Takahashi R., Ohkubo I., Oshima M., Na-

- kajima K. et al.: Epitaxial ScAlMgO_4 (0001) films grown on sapphire substrates by fluxmediated epitaxy, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89, 191910
- [11] Fregola R. A., Scandale E., De Lorenzo G.: XRDT study of spinel magnesium aluminate natural crystals growth dislocations, *Mater. Chem. Phys.*, 2000, 66, 149 – 154
- [12] McFarlane S. H., Wang C. C.: Lang topographic studies of III-V heteroepitaxial films grown on sapphire and spinel, *J. Appl. Phys.*, 1972, 43, 1724
- [13] Klapper H., Hahn Th.: The application of eigen symmetries of face forms to X-ray diffraction intensities of crystals twinned by 'reticular merohedry', *Acta Crystallogr. A*, 2012, A68, 82 – 109
- [14] Wierzchowski W., Wieteska K., Malinowska A., Wierzbicka E., Lefeld-Sosnowska M., Świrkowicz M., Łukasiewicz T., Pajęczkowska A., Paulmann C.: Synchrotron diffraction topography in studying of the defect structure in crystals grown by the Czochralski method, *Acta Phys. Pol. A*, 2013, 124, 350 – 359
- [15] Bonse U., Kappler E.: Röntgenographisches Abbildung des Verzerrungsfeldes einzelner Versetzungen in Germanium - Einkristallen, *Z. Naturforsch.*, 1958, 13A, 348 - 349
- [16] Bonse U.: Zur röntgenographischen Bestimmung des Types einzelner Versetzungen in Germanium - Einkristallen, *Z. Physik*, 1958, 153, 278 – 296
- [17] Bond W. L., Andrus J.: Structural imperfections in quartz crystals, *Am. Mineralogist*, 1952, 37, 622 – 632
- [18] Renninger M.: Doppeldiffraktometrische Transmissions-Topographie, *Z. Naturforsch.* (a) 1964, 19, 783 – 787
- [19] Bedyńska T.: Contrast of dislocation image in the Bragg case, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1973, 18, 147
- [20] Gronkowski J.: X-Ray diffraction contrast of the dislocation image in the Bragg case, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1980, 57, 105
- [21] Wierzchowski W., Mazur K., Wieteska K.: Numerical simulation of Bragg - case topographic images of dislocations and precipitates in GaAs epitaxial layers, *J. Phys. D.* 1995, 28, A33
- [22] Bubakova R.: Exact adjustment of monocrystals on many-crystal X-ray equipment, *Czech. J. Phys. B*, 1958, 12, 695 – 702
- [23] Szmid Z., Ler B., Deluga A., Bubakova R., Draho-koupil J., Fingerland A., *Electron Technology*, 1973, 6, 31 – 37
- [24] Renninger M.: Beiträge zur doppeldiffraktometrische Kristall-Topographie mit Röntgenstrahlen, *Z. Angew. Phys.*, 1965, 19, 20 – 33
- [25] Chabli A., Molva E., George A., Bertin F., Bunod B., Bletty J.: Photoluminescence studies near residual dislocations in In-alloyed GaAs. E-Î/IRS, Strasbourg, June 1986, 27
- [26] Ponce F. A., Wang F. C., Hiskes R.: Structure of defects in semi-insulating LEC GaAs crystals. Semi - Insulating III-V materials, Kah-nee-ta OR-USA 24 – 26 April 1984, Shiva publishing 1984, 68
- [27] Kitano T., Ishikawa T., Matsui J.: Contrast formation around the cell walls in equi-lattice-spacing mapping X-ray topographs for an undoped GaAs crystal, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1989, 115, 383
- [28] Adamkiewicz G., Bajor A., Wierzchowski W.: Photoelastic and X-ray topographic studies of residual stress and lattice deformation in GaAs single crystals, *Cryst. Res. Techn.* 1988, 23, 901 – 909



**INNOWACYJNA
GOSPODARKA**
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO



Program Operacyjny Innowacyjna Gospodarka

Poddziałanie 1.3.2.

DOTACJE NA INNOWACJE

Tytuł projektu: Wsparcie ochrony praw własności przemysłowej dla wynalazku w zakresie technologii krystalizacji warstw materiałów eutektycznych

Autorzy: prof. dr hab. Dorota A. Pawlak, dr Andrzej Kłos, Wojciech Łobodziński,
Andrzej Stefański, Paweł Osewski

Celem Projektu jest uzyskanie ochrony prawnej dla wynalazku w zakresie wytwarzania cienkowarstwowych kompozytów eutektycznych na terenie Rzeczypospolitej Polskiej i wybranych państw Unii Europejskiej. **Projekt pokrywa w 100% koszty** związane z przygotowaniem i złożeniem zgłoszeń patentowych do **Urzędu Patentowego Rzeczypospolitej Polskiej (UPRP)** oraz do **Europejskiego Urzędu Patentowego (The European Patent Office; EPO)**. Projekt finansuje również pierwszy - trzyletni okres ochrony w UPRP i EPO. Otrzymane patenty w sposób prawny zagwarantują ochronę praw własności przemysłowej.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania cienkowarstwowych kompozytów eutektycznych mających zastosowanie zwłaszcza w fotonice, fotoelektrochemii i fotowoltaice. Obecnie jedną z dziedzin na których skupia się inżynieria materiałowa jest grupa materiałów kompozytowych. Z drugiej strony naukowców szczególnie interesują materiały o obniżonej wymiarowości oraz materiały cienkowarstwowe. Podejście, które prezentujemy pozwala na otrzymanie cienkowarstwowych materiałów kompozytowych na bazie eutektyków. W wyniku prac badawczych powstało urządzenie pozwalające otrzymać, przy pomocy przejścia fazowego ciało stałe – ciecz – ciało stałe, ukierunkowane struktury eutektyczne metal-dielektryk i dielektryk-dielektryk w postaci cienkich warstw o homogenicznej mikro- lub nanostrukturze, przy wykorzystaniu mechanizmu kierunkowej krystalizacji. Urządzenie dzięki swej charakterystyce zapewnia płaski front krystalizacji na stosunkowo dużej powierzchni oraz duży prostopadły do frontu krystalizacji gradient temperatury.



Nazwa beneficjenta: Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych

Wartość projektu: 165 000, 00 PLN

Udział Unii Europejskiej: 140 250,00 PLN

Okres realizacji: 01.07.2011 - 30.06.2015

**PROJEKT WSPÓŁFINANSOWANY PRZEZ UNIĘ EUROPEJSKĄ
Z EUROPEJSKIEGO FUNDUSZU ROZWOJU REGIONALNEGO**



**INNOWACYJNA
GOSPODARKA**
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO



UDZIELENIE PATENTU

Program Operacyjny Innowacyjna Gospodarka

Poddziałania 1.3.2.

DOTACJA NA INNOWACJE

W wyniku realizacji projektu:

**Wsparcie ochrony praw własności przemysłowej dla wynalazku
w zakresie technologii krystalizacji warstw materiałów eutektycznych**

Autorzy: prof. dr hab. Dorota A. Pawlak, dr Andrzej Kłos,
Wojciech Łobodziński, Andrzej Stefański, Paweł Osewski

Europejskie Biuro Patentowe (EPO) udzieliło na rzecz ITME patentu

Nr EP 2639343 :

**A method of manufacturing thin layers
of eutectic composites**

Dzięki finansowaniu z **Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka** pokrywającego w 100% koszty związane z przygotowaniem i złożeniem zgłoszeń patentowych do **Urzędu Patentowego Rzeczypospolitej Polskiej (UPRP)** oraz do Europejskiego Urzędu Patentowego (The European Patent Office; EPO) otrzymano udzielenie patentu w Europejskim Biurze Patentowym (EPO). Projekt finansuje także pierwszy - trzyletni okres ochrony w UPRP i EPO.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania cienkowarstwowych kompozytów eutektycznych mających zastosowanie zwłaszcza w fotonice, fotoelektrochemii i fotowoltaice. Wynalazek pozwala na otrzymanie cienkowarstwowych materiałów kompozytowych na bazie eutektyków. W wyniku prac badawczych powstało urządzenie pozwalające otrzymać, przy pomocy przejścia fazowego ciało stałe – ciecz – ciało stałe, ukierunkowane struktury eutektyczne metal-dielektryk i dielektryk-dielektryk w postaci cienkich warstw o homogenicznej mikro- lub nanostrukturze, przy wykorzystaniu mechanizmu kierunkowej krystalizacji. Urządzenie dzięki swej charakterystyce zapewnia płaski front krystalizacji na stosunkowo dużej powierzchni oraz duży prostopadły do frontu krystalizacji gradient temperatury.



Nazwa beneficjenta: Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
Wartość projektu: 165 000, 00 PLN
Udział Unii Europejskiej: 140 250,00 PLN
Okres realizacji: 01.07.2011 - 30.06.2015

**PROJEKT WSPÓŁFINANSOWANY PRZEZ UNIĘ EUROPEJSKĄ
Z EUROPEJSKIEGO FUNDUSZU ROZWOJU REGIONALNEGO**

STRESZCZENIA WYBRANYCH ARTYKUŁÓW PRACOWNIKÓW ITME

Formation mechanism of graphene buffer layer on SiC(0 0 0 1)

W. Strupinski¹, K. Grodecki^{1,2}, P. Caban¹, P. Ciepielewski¹, I. Jozwik-Biala¹, J. M. Baranowski^{1,2}

¹ Institute of Electronic Materials Technology, 133 Wolczynska Str., 01-919 Warsaw, Poland

² Faculty of Physics, University of Warsaw, Hoza 69, 00-681 Warsaw, Poland

Carbon, January 2015, 81, 63 – 72

The initial stage of the growth of graphene on SiC with the underlying mechanism of carbon layer early stage formation on the single crystal silicon carbide surface was studied using silicon sublimation technique. The obtained buffer layer is organized in a form of carbon regions with 10% of sp^3 defects separated 10–15 Å. Raman spectroscopy was used to assess the degree of the buffer layer's disorder. The intensity of $I(D)$ and $I(G_B)$ buffer peaks was found to be proportional to the number of defects. Although the layer is not fully saturated with carbon atoms, it remains impenetrable. However, sublimation from the steps side walls which are not covered by the buffer layer is possible. It was observed that in the vicinity of the macro-step edges the sublimation is more effective, which leads to the production of additional free C atoms, filling the buffer layer structure, subsequently decreasing sp^3 hybridization, to about 1 – 2%. This healing process which also continues during the graphene layer growth is reflected in a decrease in D line intensity and finally in formation of the well-organized buffer layer.

FDTD analysis of modal dispersive properties of nonlinear photonic crystal fibers

Tomasz Karpisz^{1,3}, Bartłomiej Salski¹, Anna Szumska², Mariusz Klimczak³, Ryszard Buczynski^{2,3}

¹ Radioelectronics, Warsaw University of Technology

² Faculty of Physics, University of Warsaw, Pasteura 7, 02-093 Warsaw, Poland

³ Institute of Electronic Materials Technology

Quant Electron, 2015, 47, 99 – 106

This paper presents a full-wave electromagnetic analysis of soft-glass photonic crystal fibers developed for the generation of supercontinuum based on third-order nonlinearity. It is shown that a two-dimensional finite-difference time-domain method for guided problems pro-

vides results very similar to the measurement data of real fiber structures, enabling the reduction of costly hardware prototyping, thus, opening the way for the application of FDTD to the modeling of nonlinear optical processes.

In vitro and in vivo effects of graphene oxide and reduced graphene oxide on glioblastoma

Slawomir Jaworski¹, Ewa Sawosz¹, Marta Kutwin¹, Mateusz Wierzbicki¹, Mateusz Hinzmann¹, Marta Grodzik¹, Anna Winnicka², Ludwika Lipinska³, Karolina Wlodyga¹, André Chwalibog⁴

¹ Warsaw University of Life Science, Faculty of Animal Science, Division of Biotechnology and Biochemistry of Nutrition,

² Department of Pathology and Veterinary Diagnostics, Faculty of Veterinary Medicine, Warsaw University of Life Sciences,

³ Institute of Electronic Materials Technology, Warsaw, Poland;

⁴ University of Copenhagen, Department of Veterinary Clinical and Animal Sciences, Copenhagen, Denmark

International Journal of Nanomedicine, February 2015, Volume 10, 1585 – 1596

Graphene and its related counterparts are considered the future of advanced nanomaterials owing to their exemplary properties. However, information about their toxicity and biocompatibility is limited. The objective of this study is to evaluate the toxicity of graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO) platelets, using U87 and U118 glioma cell lines for an in vitro model and U87 tumors cultured on chicken embryo chorioallantoic membrane for an in vivo model. The in vitro investigation consisted of structural analysis of GO and rGO platelets using transmission electron microscopy, evaluation of cell morphology and ultrastructure, assessment of cell viability by XTT assay, and investigation of cell proliferation by BrdU assay. Toxicity in U87 glioma tumors was evaluated by calculation of weight and volume of tumors and analyses of ultrastructure, histology, and protein expression. The in vitro results indicate that GO and rGO enter glioma cells and have different cytotoxicity. Both types of platelets reduced cell viability and proliferation with increasing doses, but rGO was more toxic than GO. The mass and volume of tumors were reduced in vivo after injection of GO and rGO. Moreover, the level of apoptotic markers increased in rGO-treated tumors. We show that rGO induces cell death mostly through apoptosis, indicating the potential applicability of graphene in cancer therapy.