

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 Szyrski¹, 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 dwukryształowej 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 dwukryształowych 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 diffraction. 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 niwelującej 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 $[Lu_x Y_{1-x}]_3Al_5O_{12}:Pr$ (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 rozciągłych 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 rozciągłych powstających podczas procesu krystalizacji i chło-

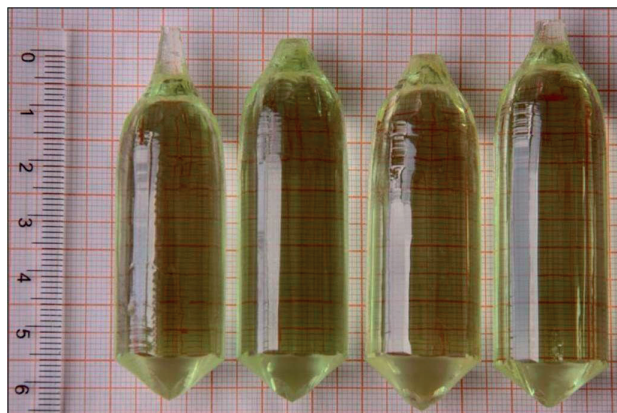
dzenia tej grupy kryształów opisują wyniki dla monokryształów YAG, YbAG, LuAG oraz GGG niedomieszkowanych lub domieszkowanych Nd, Er [22 – 28]. Zaobserwowano w nich pasma segregacyjne i zanalizowano ich przebieg wzdłuż całego kryształu, ujawniono też rdzeń w centrum kryształu utworzony z jednego lub 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 ciecżą 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 wyciągnięciu 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 $[(Lu, Y)_{1-x} Pr_x]_3 Al_5 O_{12}$ przyjęto jako $k = 0,08$.

W pracy przedstawiono wyniki badań dla monokryształów mieszanych granatów lutetowo-itrowo-glinowych $[Lu_x Y_{1-x}]_3 Al_5 O_{12}$ o następujących zróżnicowanych składach (dla $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0$):

- niedomieszkowane:
 - $Y_3 Al_5 O_{12}$ (YAG),
 - $Lu_3 Al_5 O_{12}$ (LuAG);
- domieszkowane 0,2% at. prazeodymu:
 - YAG:0,2% at. Pr,
 - LuAG:0,2% at. Pr,
 - $[Lu_{0,25} Y_{0,75}]_3 Al_5 O_{12}$:0,2% at. Pr (LuYAG-25:0,2% Pr),
 - $[Lu_{0,5} Y_{0,5}]_3 Al_5 O_{12}$:0,2% at. Pr (LuYAG-50:0,2% Pr),
 - $[Lu_{0,75} Y_{0,25}]_3 Al_5 O_{12}$: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

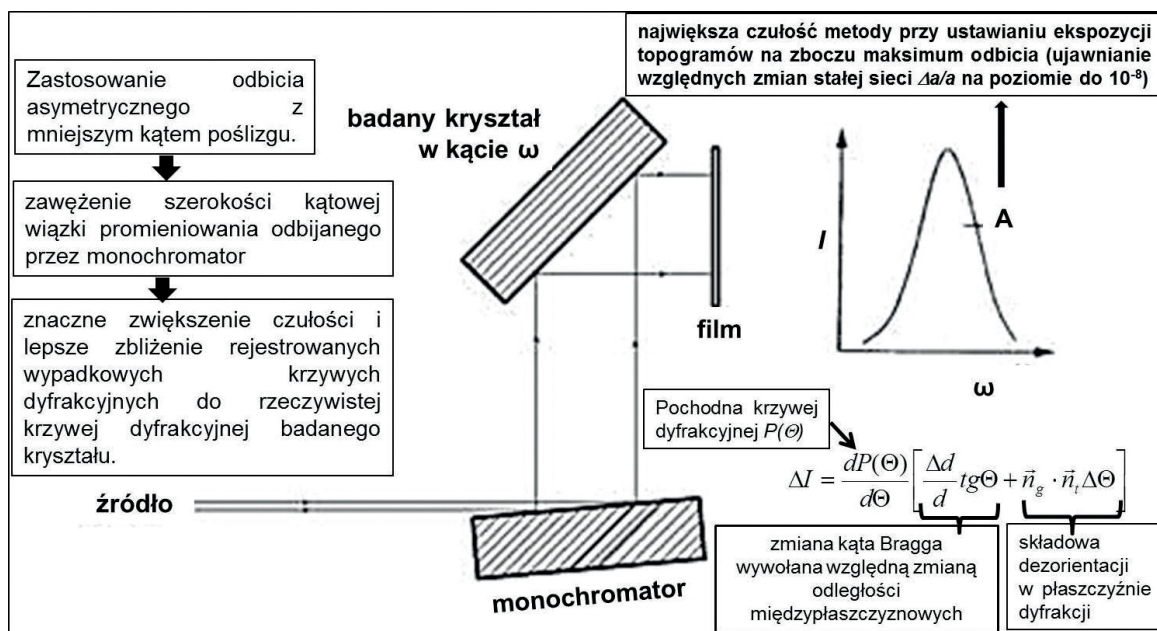
Badania realnej struktury monokryształów $[Lu_{(1-x)} Y_x]_3 Al_5 O_{12}$ (LuYAG) przeprowadzono głównie za pomocą metody rentgenowskiej topografii dwukrystalicznej, będącej obok metody Langa jedną z dwóch głównych metod rentgenowskiej topografii dyfrakcyjnej. Rentgenowska topografia dyfrakcyjna jest 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 $MoK\alpha_1$) 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, a w quasi-równoległych znacznie ograniczana 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 dwukryształowej 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 dwukryształowej 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 zboczach maksimum odbicia, zapewniając 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 dwukryształowe LuYAG otrzymywano za pomocą spektrometru dwukryształowego 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 monokryształowych 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).

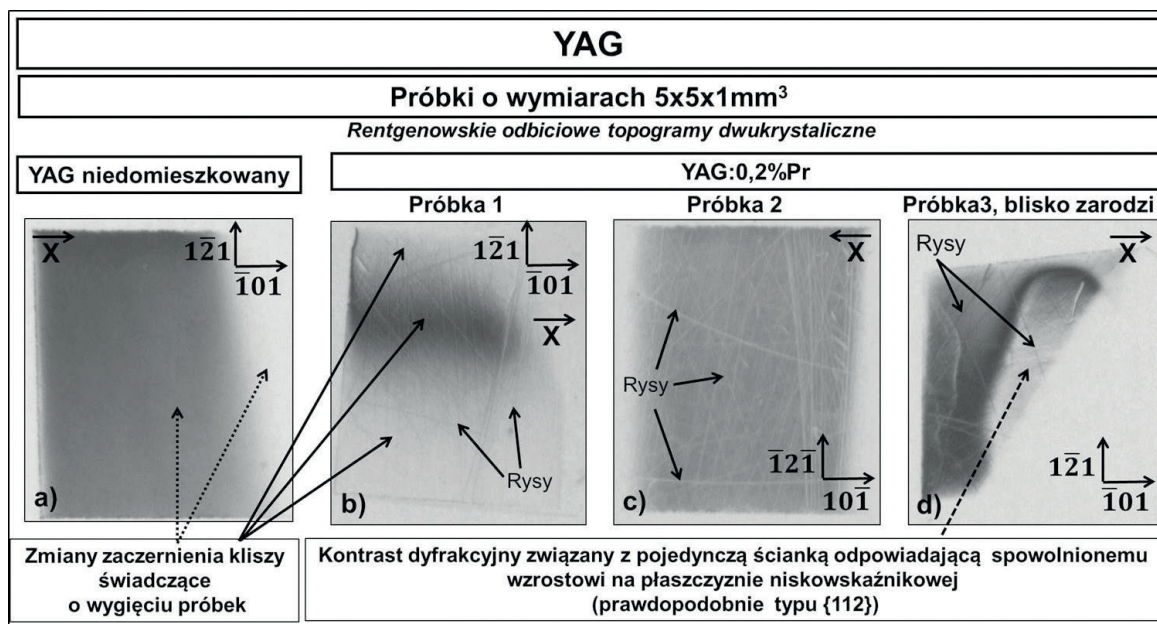
W przypadku większych odstępstw od równoległości układów stosowanych w metodzie topografii dwukrystalicznej na topogramach może pojawić się pewien udział kontrastu bezpośredniego powstającego dzięki dyspersji widmowej. Kontrast ten jest jednak w obecnie badanych kryształach, analogicznie jak w YAG [24], 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 praeodymem (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 wtargnięciami zanieczyszczeń), ale nie można wykluczyć również obecności dyslokacji. Defekty te występują zarówno w okolicy rdzenia, jak również blisko brzegu kryształu (Rys. 5b, c).

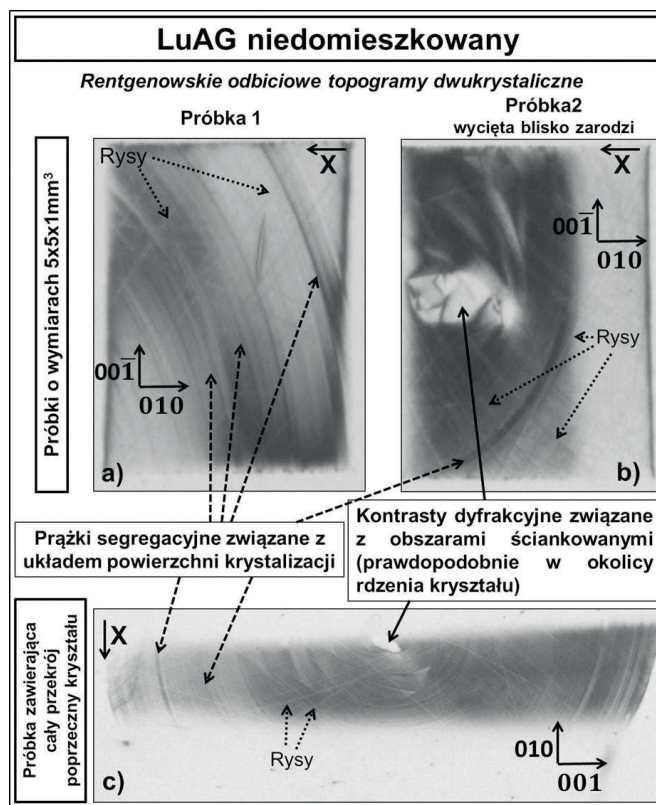
W monokryształach mieszanych LuYAG (Rys. 6 – 13) o trzech różnych składach ujawniono, podobnie jak w przypadku kryształów LuAG, prążki segregacyjne odzwierciedlające kolejne położenia powierzchni wzrostu. Charakterystyczny jest tutaj natomiast ściankowany rdzeń z symetrią zbliżoną do czterokrotnej. Kontrasty 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.



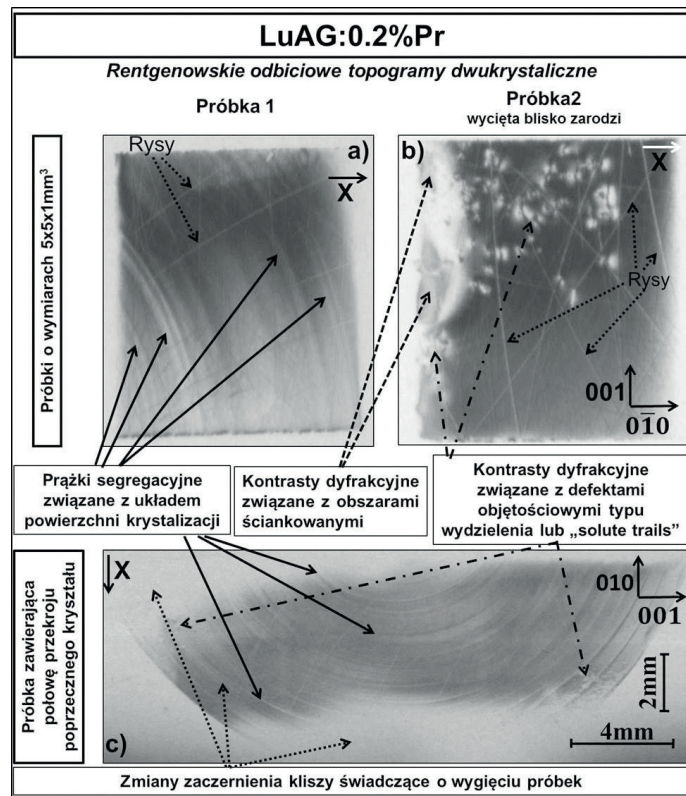
Rys. 3. Rentgenowskie odbiciowe topogramy dwukrystaliczne próbek wyciętych z monokryształu $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG); promieniowanie $CuK\alpha_1$ ($\lambda = 0,154$ nm), refleks 642. Topogramy odpowiadają odwzorowaniu obszarów o wymiarach 5 x 5 mm² (pełny wymiar próbki). X oznacza rzut kierunku wiązki padającej 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 x 5 mm². X denotes a projection of the X-ray beam direction on the film.



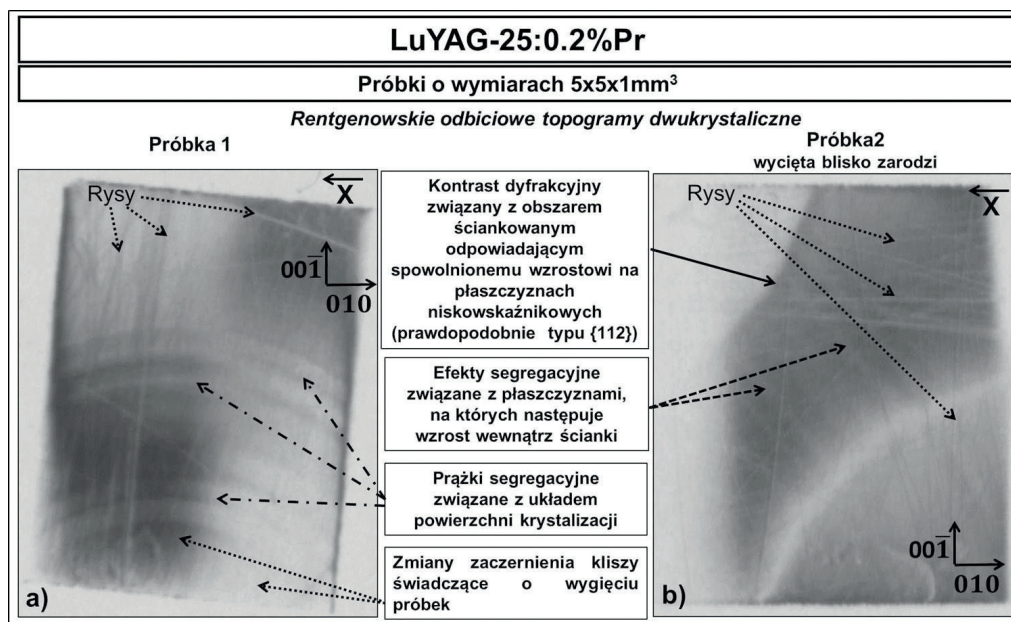
Rys. 4. Rentgenowskie odbiciowe topogramy dwukrystaliczne próbek wyciętych z niedomieszkanego monokryształu $Lu_3Al_5O_{12}$ (LuAG); promieniowanie $CuK\alpha_1$ ($\lambda = 0,154$ nm), refleks 840. Topogramy (a) – (b) odpowiadają odwzorowaniu obszarów o wymiarach 5 x 5 mm² (pełny wymiar próbki). X oznacza 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 x 5 mm². X denotes the projection of the X-ray beam direction on the film.



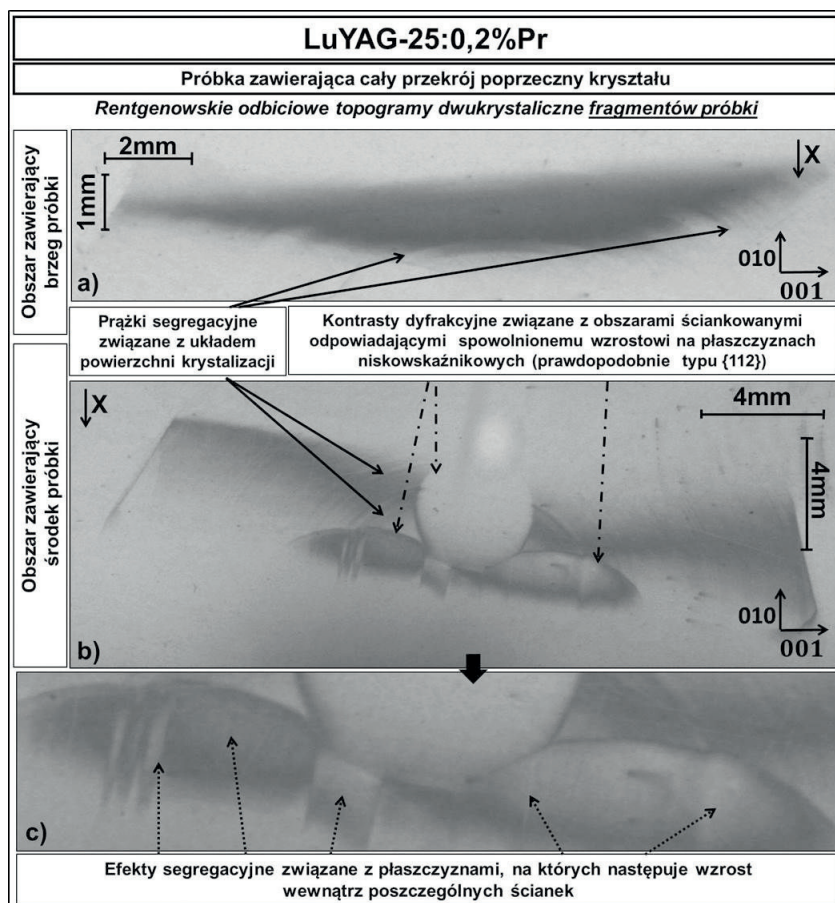
Rys. 5. Rentgenowskie odbiciowe topogramy dwukrystaliczne próbek wyciętych z monokryształu $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0,2\% \text{ Pr}$ (LuAG:0,2% at. Pr); promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$), refleks 840. Topogramy (a) – (b) odpowiadają odwzorowaniu obszarów o wymiarach $5 \times 5 \text{ mm}^2$ (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 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.2\% \text{ Pr}$ (LuAG:0.2 at.% Pr) single crystal; $\text{CuK}\alpha_1$ radiation ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$), 840 reflection. The topographs (a) – (b) 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.



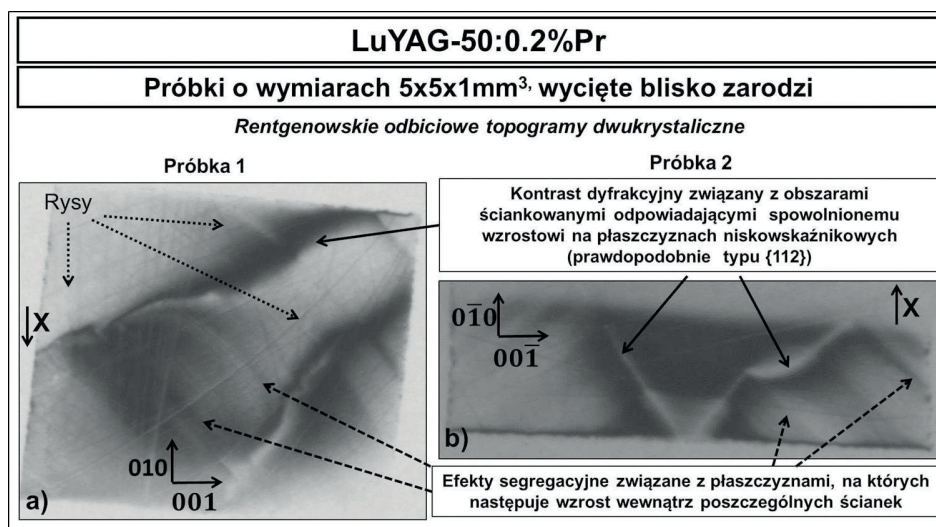
Rys. 6. Rentgenowskie odbiciowe topogramy dwukrystaliczne próbek wyciętych z monokryształu $[\text{Lu}_{0,25}\text{Y}_{0,75}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0,2\% \text{ Pr}$ (LuYAG-25:0,2%Pr); promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$), refleks 840. Topogramy odpowiadają odwzorowaniu obszarów o wymiarach $5 \times 5 \text{ mm}^2$ (pełny wymiar próbki). X oznacza rzut kierunku wiązki padającej na płaszczyznę rysunku.

Fig. 6. X-ray back-reflection double-crystal topographs of the samples cut out from a $[\text{Lu}_{0,25}\text{Y}_{0,75}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.2\% \text{ Pr}$ (LuYAG-25:0.2%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.



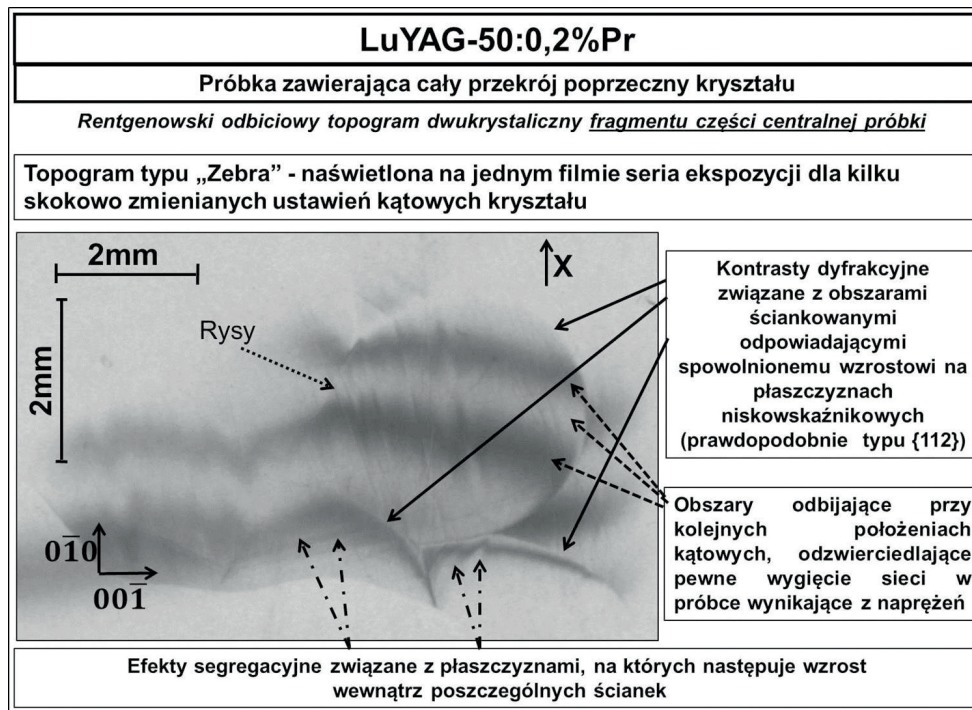
Rys. 7. Rentgenowskie odbiciowe topogramy dwukrystaliczne próbki wyciętej z monokryształu $[\text{Lu}_{0,25}\text{Y}_{0,75}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0,2\%$ at. Pr (LuYAG-25:0,2%Pr); promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 0,154$ nm), refleks 840. X oznacza rzut kierunku wiązki padającej na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



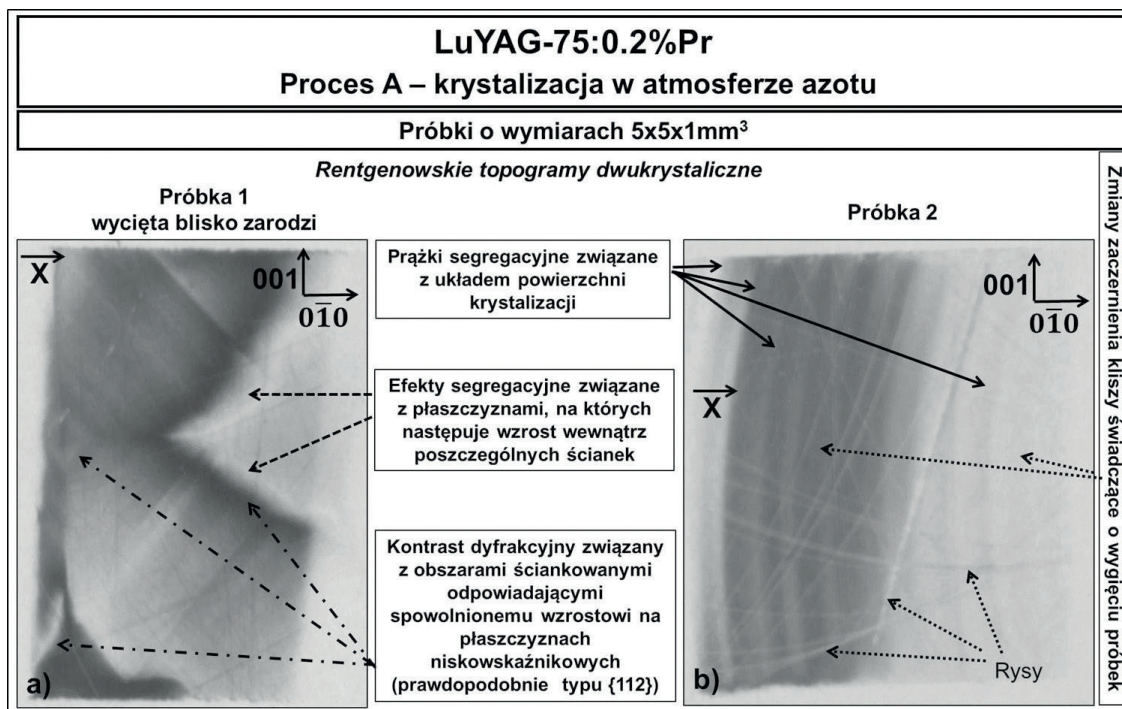
Rys. 8. Rentgenowskie odbiciowe topogramy dwukrystaliczne próbek wyciętych z monokryształu $[\text{Lu}_{0,5}\text{Y}_{0,5}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0,2\%$ at. Pr (LuYAG-50:0,2%Pr); promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 0,154$ nm), refleks 840. Topogramy odpowiadają odwzorowaniu obszarów o wymiarach 5×5 mm² (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 5×5 mm². X denotes the projection of the X-ray beam direction on the film.



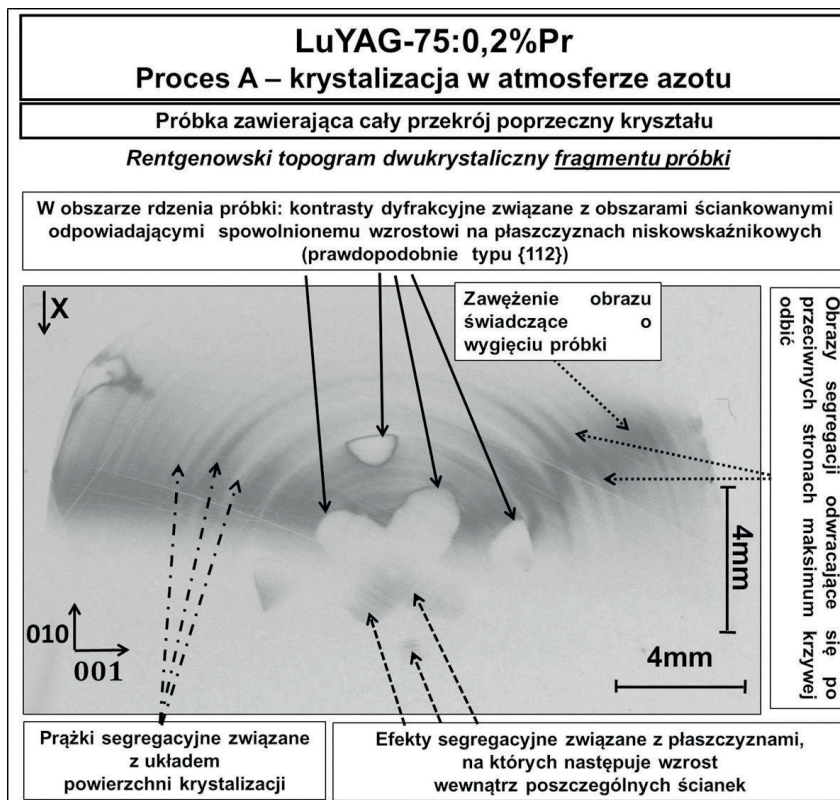
Rys. 9. Rentgenowski odbiciowy topogram dwukrystaliczny typu zebra wykonany dla próbki wyciętej z monokryształu $[\text{Lu}_{0,5}\text{Y}_{0,5}]_2\text{Al}_5\text{O}_{12}:0,2\% \text{Pr}$ (LuYAG-50:0,2%Pr); promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$), refleks 840. X oznacza rzut kierunku wiązki padającej na płaszczyznę rysunku.

Fig. 9. X-ray back-reflection double-crystal “zebra pattern” topograph of the sample cut out from a $[\text{Lu}_{0,5}\text{Y}_{0,5}]_2\text{Al}_5\text{O}_{12}:0,2 \text{ at.}\% \text{Pr}$ (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.



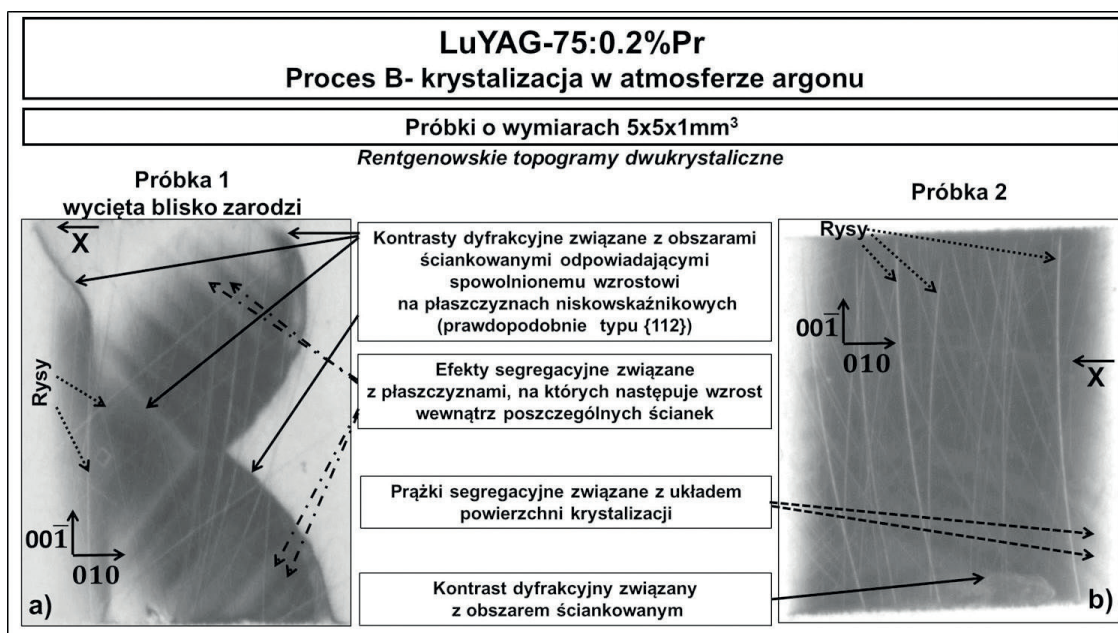
Rys. 10. Rentgenowskie odbiciowe topogramy dwukrystaliczne próbek wyciętych z monokryształu $[\text{Lu}_{0,75}\text{Y}_{0,25}]_2\text{Al}_5\text{O}_{12}:0,2\% \text{Pr}$ (LuYAG-75:0,2%Pr); promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$), refleks 840. Topogramy odpowiadają odwzorowaniu obszarów o wymiarach $5 \times 5 \text{ mm}^2$ (pełny wymiar próbki). X oznacza rzut kierunku wiązki padającej na płaszczyznę rysunku.

Fig. 10. X-ray back-reflection double-crystal topographs of the samples cut out from a $[\text{Lu}_{0,75}\text{Y}_{0,25}]_2\text{Al}_5\text{O}_{12}:0,2 \text{ at.}\% \text{Pr}$ (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.



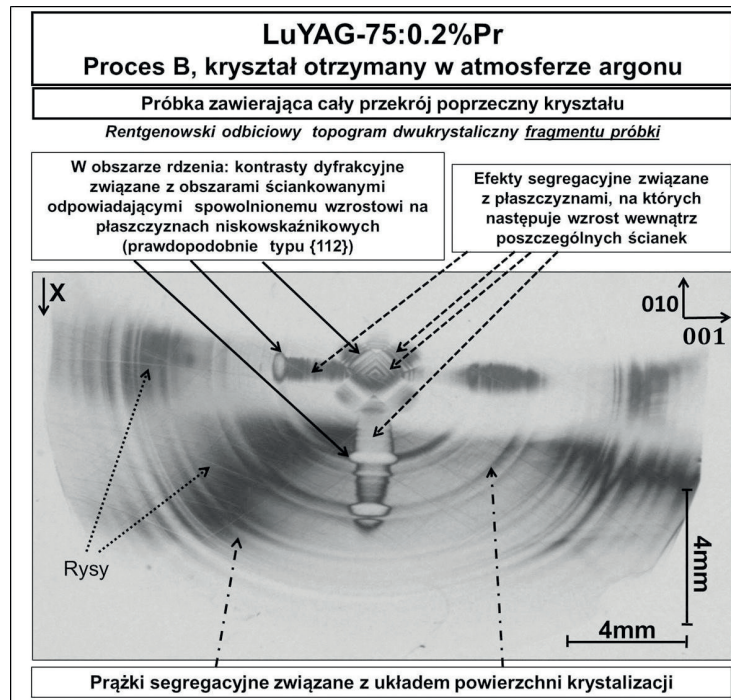
Rys. 11. Rentgenowski odbiciowy topogram dwukrystaliczny próbki wyciętej z monokryształu $[\text{Lu}_{0,75}\text{Y}_{0,25}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0,2\% \text{ at. Pr}$ (LuYAG-75:0,2%Pr); promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$), refleks 840. X oznacza rzut kierunku wiązki padającej na płaszczyznę rysunku.

Fig. 11. X-ray back-reflection double-crystal topograph of the sample cut out from a $[\text{Lu}_{0,75}\text{Y}_{0,25}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0,2 \text{ at. \%Pr}$ (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.



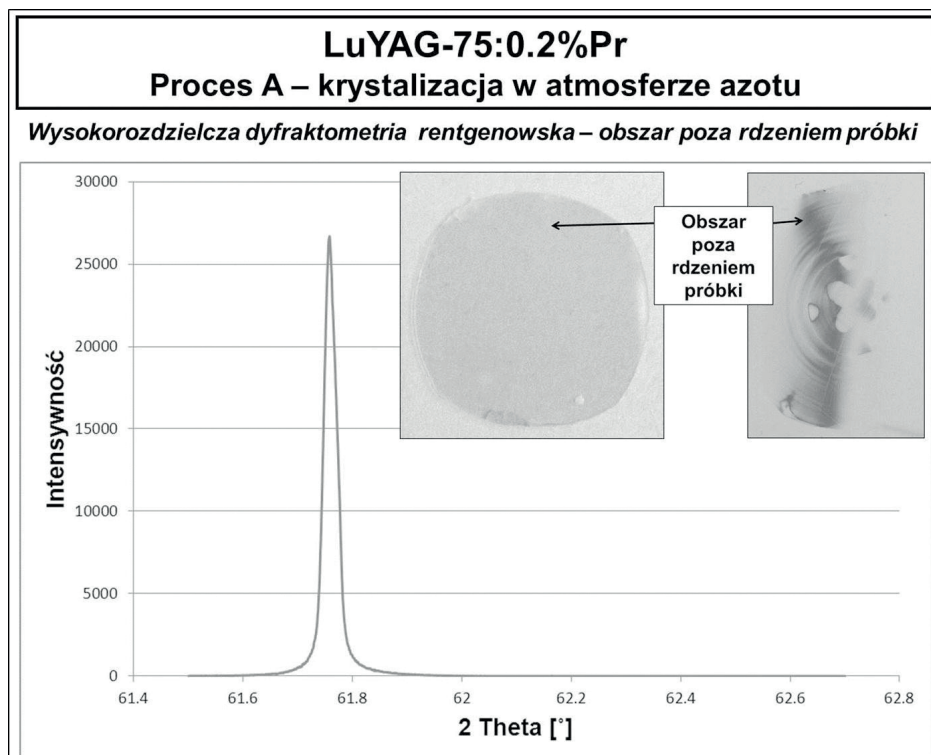
Rys. 12. Rentgenowskie odbiciowe topogramy dwukrystaliczne próbek wyciętych z monokryształu $[\text{Lu}_{0,75}\text{Y}_{0,25}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0,2\% \text{ at. Pr}$ (LuYAG-75:0,2%Pr); promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$), refleks 840. Topogramy odpowiadają odwzorowaniu obszarów o wymiarach $5 \times 5 \text{ mm}^2$ (pełny wymiar próbek). 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 $[\text{Lu}_{0,75}\text{Y}_{0,25}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0,2 \text{ at. \%Pr}$ (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 $[\text{Lu}_{0,75}\text{Y}_{0,25}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.2 \text{ at. } \% \text{ Pr}$ (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. 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 $[\text{Lu}_{0,75}\text{Y}_{0,25}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.2 \text{ at. } \% \text{ Pr}$ (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.

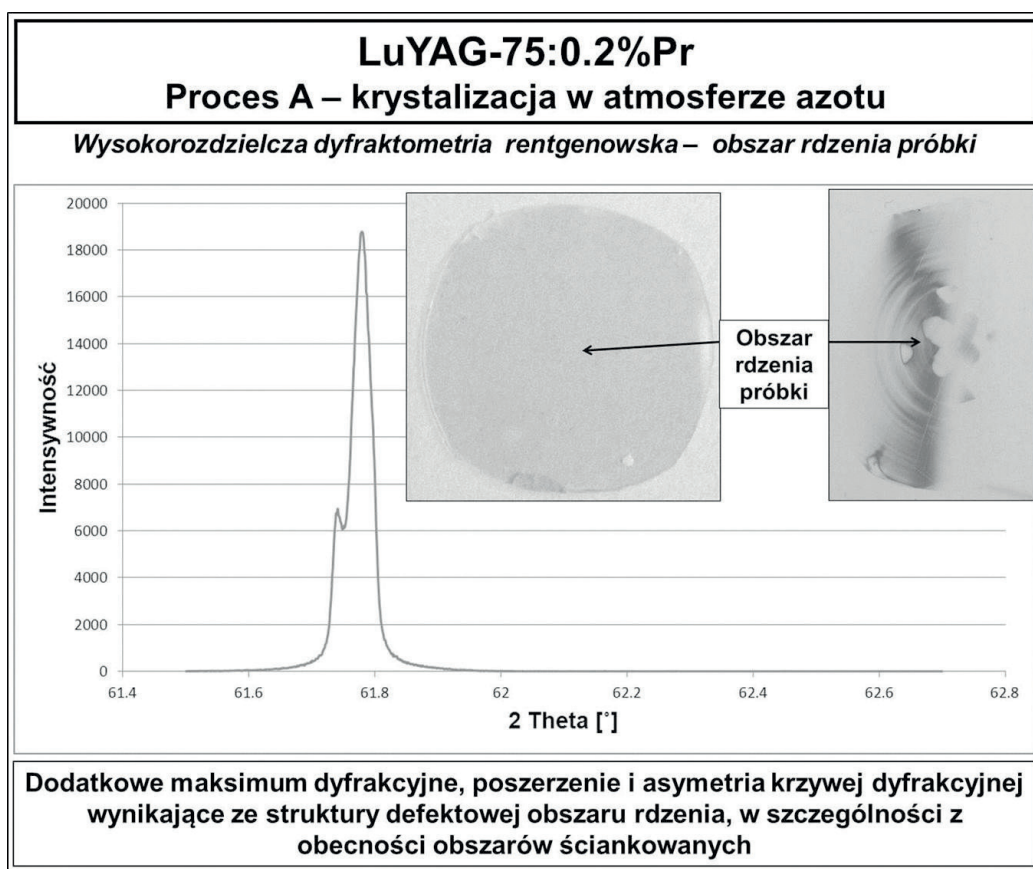
Dla wybranych na podstawie wyników topograficznych próbek wykonano badania na wysokorozdzielczym dyfraktometrze rentgenowskim. Wyniki dla próbki LuYAG-75 domieszkowanej 0,2% at. Pr przedstawiono na Rys. 14 – 15. Pomiaru wykonano dla jednakowych warunków napięciowo - prądowych przy użyciu promieniowania $\text{CuK}\alpha_1$, 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.

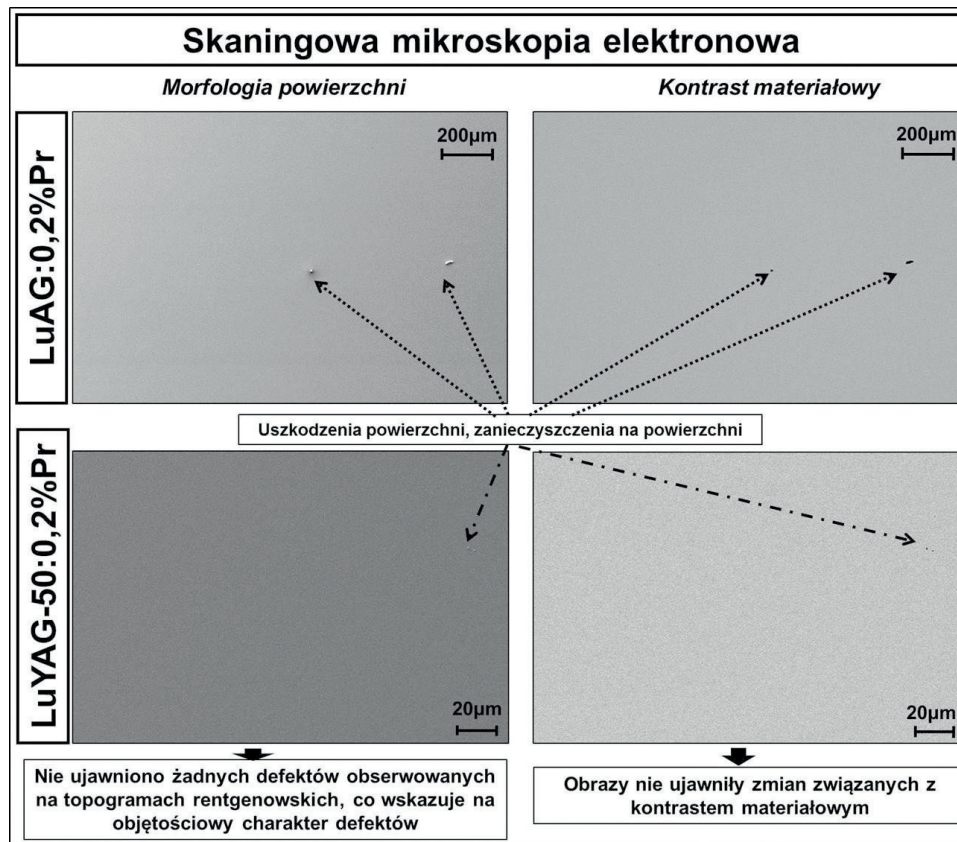
Dla wszystkich próbek przeprowadzono również bada-

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 praeodymem (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.

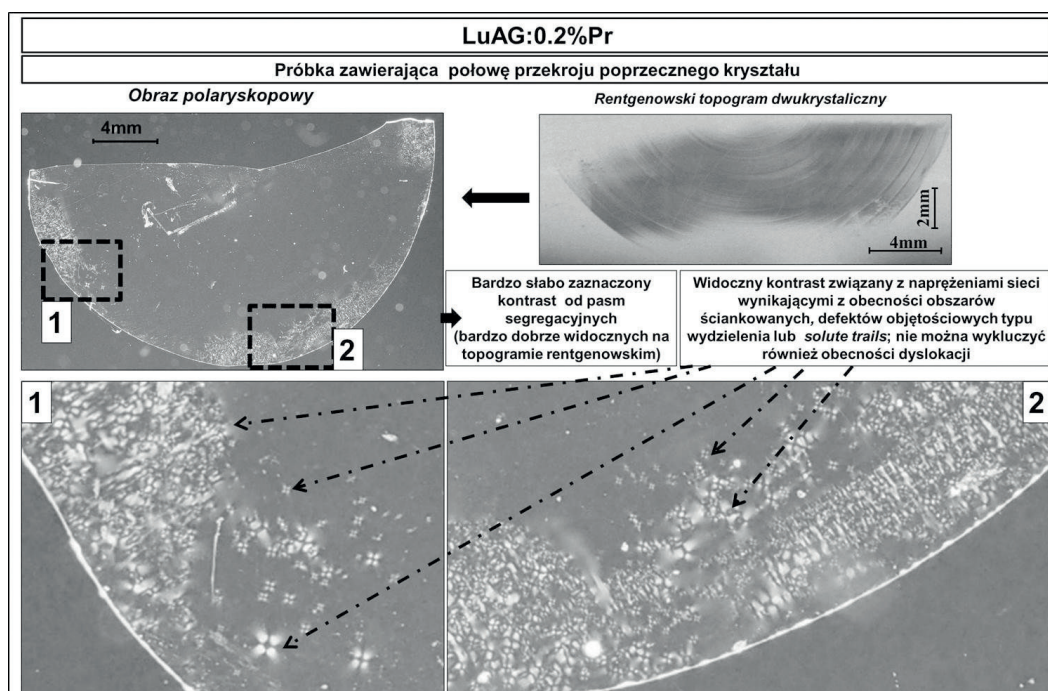


Rys. 15. Krzywa dyfraktometryczna wykonana w skanie $\theta/2\theta$ dla obszaru rdzenia próbki $[\text{Lu}_{0,75}\text{Y}_{0,25}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0,2\%$ at. Pr (LuYAG-75:0,2%Pr); promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 0,154$ nm), refleks 800.

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.

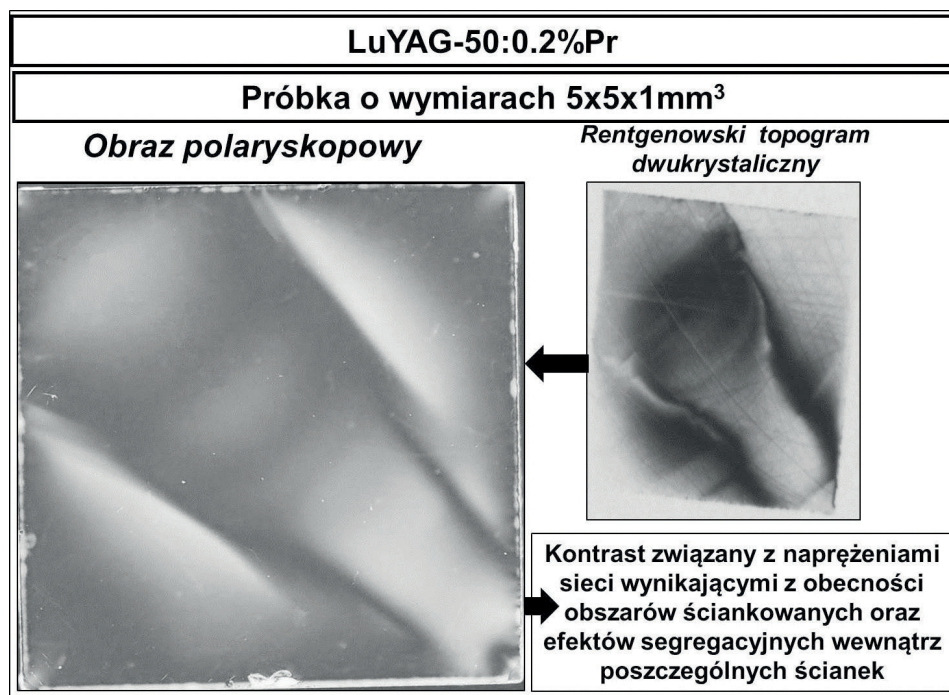


Rys. 16. Obrazy SEM dla wybranych obszarów z części centralnej próbek wyciętych z monokryształów $[\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}$.
 Fig. 16. SEM images of the representative central regions of the samples cut out from $[\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}$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



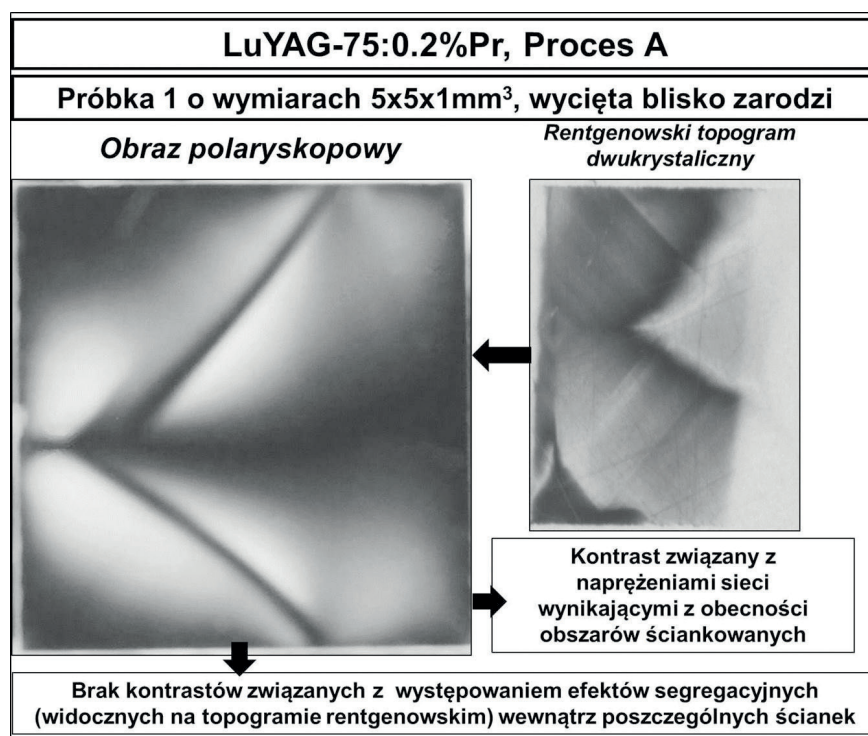
Rys. 17. Obrazy polaryskopowe próbki wyciętej z monokryształu $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{0.2\% at. Pr}$ (LuAG:0,2%Pr) wykonane w skrzyżowanych polaryzatorach liniowych. Dla porównania obok obrazu polaryskopowego zamieszczono odpowiadający danej próbce topogram rentgenowski.

Fig. 17. Polariscopic micrographs of the sample cut out from a $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{0.2\% at. Pr}$ (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.



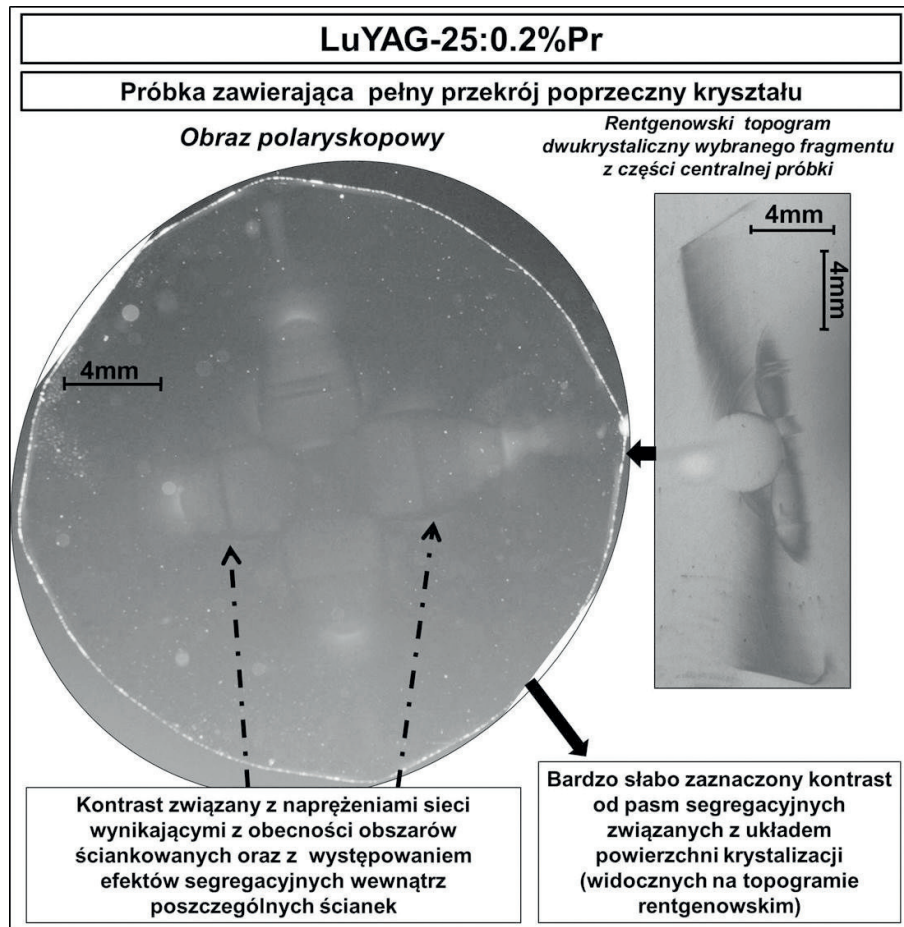
Rys. 18. Obraz polaryskopowy próbki wyciętej z monokryształu $[\text{Lu}_{0,5}\text{Y}_{0,5}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0,2 \text{ at.}\% \text{ Pr}$ (LuYAG-50:0,2%Pr) wykonany w skrzyżowanych polaryzatorach liniowych. Obrazy odpowiadają odwzorowaniu obszarów o wymiarach 5 x 5 mm² (pełny wymiar próbki). 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.



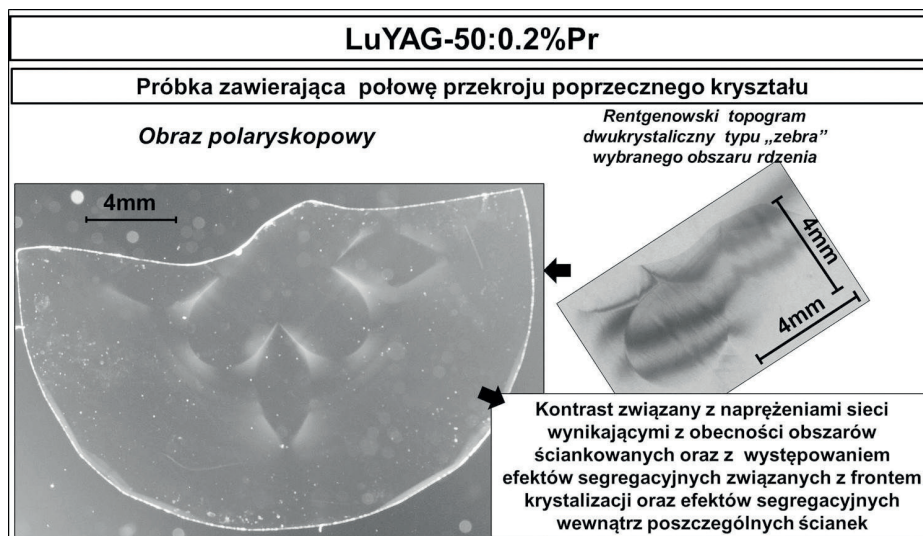
Rys. 19. Obraz polaryskopowy próbki wyciętej z monokryształu $[\text{Lu}_{0,75}\text{Y}_{0,25}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0,2 \text{ at.}\% \text{ Pr}$ (LuYAG-75:0,2%Pr) wykonany w skrzyżowanych polaryzatorach liniowych. Obrazy odpowiadają odwzorowaniu obszarów o wymiarach 5 x 5 mm² (pełny wymiar próbki). 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.



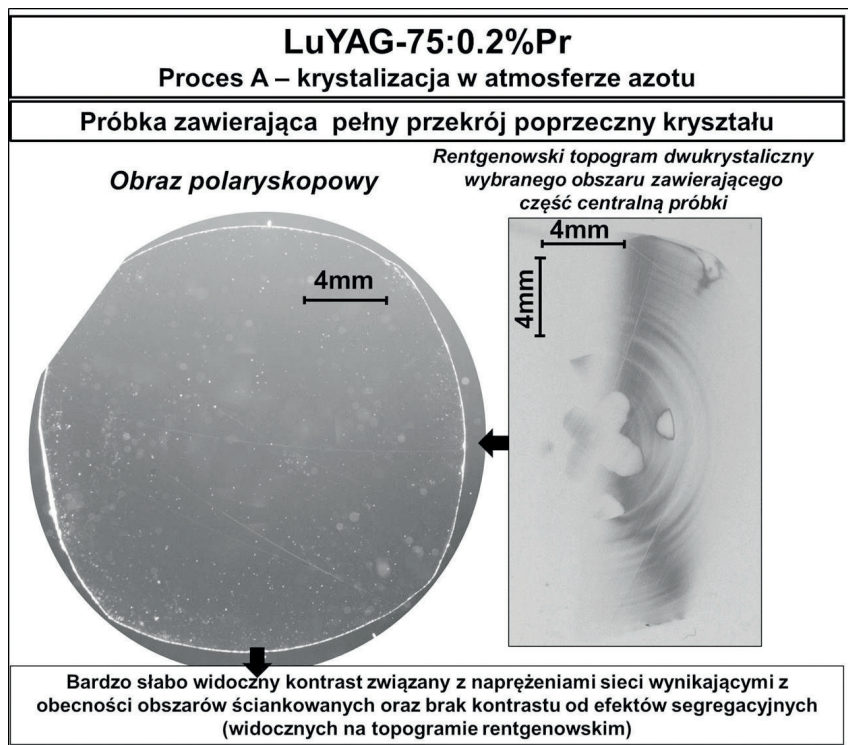
Rys. 20. Obraz polaryskopowy próbki wyciętej z monokryształu $[\text{Lu}_{0,25}\text{Y}_{0,75}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0,2 \text{ at.}\% \text{ Pr}$ (LuYAG-25:0,2%Pr) wykonany w skrzyżowanych polaryzatorach liniowych. Dla porównania obok obrazu polaryskopowego zamieszczono odpowiadający danej próbce topogram rentgenowski.

Fig. 20. Polariscopic 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.



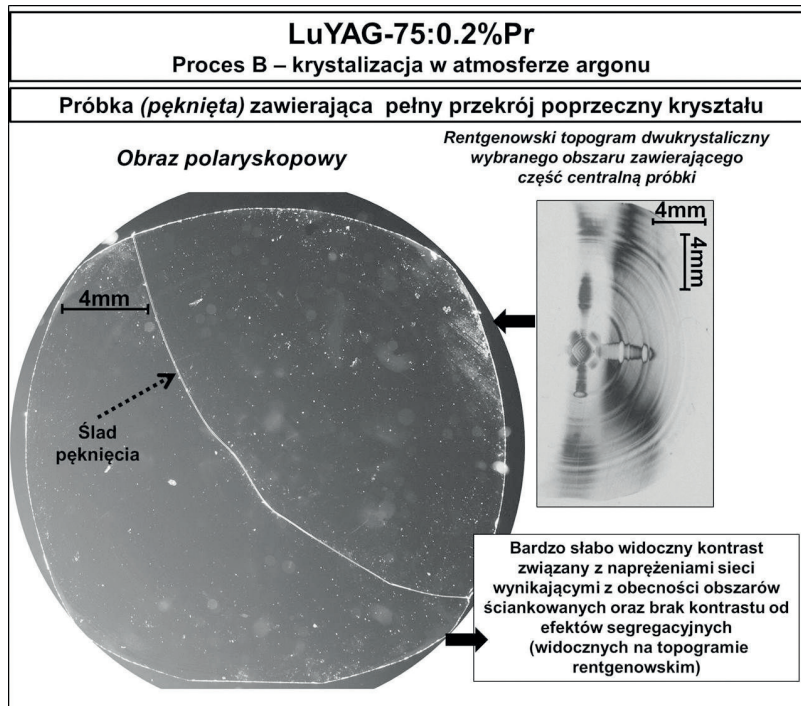
Rys. 21. Obraz polaryskopowy próbki wyciętej z monokryształu $[\text{Lu}_{0,5}\text{Y}_{0,5}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0,2 \text{ at.}\% \text{ Pr}$ (LuYAG-50:0,2%Pr) wykonany w skrzyżowanych polaryzatorach liniowych. Dla porównania obok obrazu polaryskopowego zamieszczono odpowiadający danej próbce topogram rentgenowski.

Fig. 21. 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. 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-itrowo-glinowych $[\text{Lu}_{(1-x)}\text{Y}_x]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (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 wydzieleni 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 niskowskaźnikowych (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 wydzielenia 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 wahaniami 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., Beitlerova 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., Przegietka 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., Przegietka K. R., Oczkowski H. L., Piters 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., Świrłowicz M., Łukasiewicz T., de Haas J. T. M., Dorenbos P.: 33000 photons per MeV from mixed $(\text{Lu}_{0.75}\text{Y}_{0.25})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Pr}$ 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] Derdzyan 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., Wierzchowski 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] Kołodziejak K., Wierzchowski 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., Wierzchowski 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 einelner 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] Szmíd Z., Ler B., Deluga A., Bubakova R., Drahočoupil 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