

ZAKŁAD SPEKTROSKOPII OPTYCZNEJ
INSTYTUT BADAŃ MATERIAŁOWYCH
I INŻYNIERII KWANTOWEJ
WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ
I FIZYKI TECHNICZNEJ
POLITECHNIKA POZNAŃSKA

ROZPRAWA DOKTORSKA

**BADANIA SPEKTROSKOPII RAMANA
I WYSOKOROZDZIELCZEJ LUMINESCENCJI
KRYSTALICZNYCH WARSTW PEROWSKITÓW
I GRANATÓW**

Wioletta DEWO

Promotor:
dr hab. Tomasz RUNKA, prof. PP

Promotor pomocniczy:
dr Vitaliy Gorbenko



POZNAŃ 2025

*Składam serdeczne podziękowania mojemu Promotorowi dr hab. Tomaszowi Rynce prof. PP
za poświęcony czas, wsparcie i wyrozumiałość oraz
cenne dyskusje i rady udzielone mi podczas badań i pisania pracy.*

Spis treści

Wstęp.....	4
Cel pracy i uzasadnienie tematyki badawczej	6
Streszczenie	8
Abstract	9
Spis skrótów	10
1. Zastosowanie materiałów na bazie perowskitów i granatów	11
2. Struktura krystaliczna	18
2.1. Struktura krystaliczna perowskitów	20
2.1.1. Perowskity o strukturze ortorombowej <i>Pbnm</i>	26
2.2. Struktura krystaliczna granatów.....	28
2.2.1. Granaty o strukturze <i>Ia3d</i>	31
3. Metody wzrostu monokryształów i warstw krystalicznych	33
3.1. Metoda Czochralskiego.....	34
3.2. Metoda Epitaksji z fazy ciekłej	37
4. Spektroskopia Ramana	43
5. Wysokorozdzielcza luminescencja	48
5.1. Przejścia wewnątrzkonfiguracyjne 4f-4f i międzykonfigu- racyjne 5d-4f jonów lantanowców w matrycach krystalicznych	52
6. Aparatura badawcza	56
7. Część badawcza - omówienie wyników	58
7.1. In silico Raman spectroscopy of YAlO_3 single-crystalline film	60
7.2. Mn-Doped XAlO_3 ($\text{X} = \text{Y}, \text{Tb}$) single-crystalline films grown onto YAlO_3 substrate: Raman spectroscopy study toward visualization of mechanical stress	68
7.3. Raman spectroscopy of Ce^{3+} doped $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ single crystalline films grown onto $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ substrate.....	81
7.4. Photoconversion, luminescence and vibrational properties of Mn and Mn, Ce doped $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ garnet single crystalline films	90
7.5. Photoluminescence and Raman spectroscopy of Ce^{3+} doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ single crystalline films grown onto $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ substrates	101
8. Podsumowanie i wnioski	113
9. Ankieta dorobku naukowego.....	116
9.1. Wykaz publikacji.....	116
9.1.1. Publikacje w czasopismach indeksowanych w Journal Citation Reports (JCR)	116
9.1.2. Publikacje w punktowanych monografiach naukowych spoza bazy JCR.....	118
9.2. Lista konferencji.....	119
9.2.1. Konferencje z udziałem osobistym	119

9.2.2. Konferencje bez udziału osobistego.....	120
9.3. Udział w projektach badawczych	121
9.4. Staże naukowe, szkolenia i dodatkowa aktywność	122
10. Oświadczenia współautorów	123
11. Bibliografia.....	137

Wstęp

Perowskity i granaty ziem rzadkich są szeroko stosowaną grupą materiałów w technologii oraz optoelektronice. W literaturze terminem ziemia rzadka określa się pierwiastki należące do grupy lantanowców z uwzględnieniem itru i skandu. Zbliżone rozmiary promieni jonowych lantanowców pozwalają na zastąpienie jonów matrycy domieszkami innych jonów ziem rzadkich i uzyskanie rozmaitych właściwości optycznych. Ze względu na strukturę energetyczną jonów ziem rzadkich zastosowanie odpowiednich domieszek pozwala na sterowanie wydajnością świecenia oraz czasem zaniku fluorescencji. Ponadto odporność tych materiałów na wysokoenergetyczne promieniowanie jonizujące czyni je idealnymi kandydatami do zastosowań jako scyntylatory. Materiały scyntylacyjne są szeroko stosowane w medycynie nuklearnej (np. tomografia komputerowa - CT, pozytonowa tomografia emisyjna - PET), badaniach geologicznych i systemach kontroli jakości np. elementów fabrykowanych, lotnictwie. Ciągły rozwój techniki wymaga, żeby stosowane metody produkcji umożliwiały otrzymywanie materiałów o dobrej jakości strukturalnej i optycznej przy jednoczesnej minimalizacji kosztów wytwarzania. Obecnie stosowane są różne metody otrzymywania monokryształów tlenkowych (np. metoda Czochralskiego, Bridgmana, μ PD) [1-23]. Jednakże otrzymanie monokryształów dobrej jakości dla wszystkich składów nie jest możliwe. Przykładem takich monokryształów jest $\text{LuAlO}_3\text{:Ce}$ (LuAP:Ce). Pomimo dobrych właściwości scyntylacyjnych, które umożliwiają jego szerokie stosowanie w detekcji promieniowania jonizującego nie jest on dostępny komercyjnie na szeroką skalę. Spowodowane jest to trudnościami z otrzymywaniem tego materiału w postaci monokryształów. Pierwsze monokryształy LuAP uzyskane za pomocą metody Czochralskiego posiadały dużo defektów strukturalnych oraz zawierały fazę granatu $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuAG), która ma niekorzystny wpływ na scyntylację. Przeprowadzono również próby wzrostu kryształów z wykorzystaniem metody Bridgmana, które też nie dały zadowalających efektów. W kilku pracach zwrócono uwagę na występowanie przemian fazowych, które znacznie utrudniają uzyskanie monokryształów o dobrej jakości strukturalnej, optycznej i zadowalających właściwościach scyntylacyjnych [15-16,18,24-25].

Dlatego dobrym rozwiązaniem wydaje się wykorzystanie metody epitaksji z fazy ciekłej (Liquid Phase Epitaxy – LPE) dzięki której można otrzymywać cienkie warstwy krystaliczne (SCF- Single Crystalline Film) o grubości od pojedynczych μm do kilkudziesięciu μm oraz

wysokiej jakości strukturalnej i optycznej. Dotychczasowe badania pokazały, że perowskity i granaty otrzymywane metodą LPE posiadają znacznie mniej wad strukturalnych (defektów) powstających podczas procesu krystalizacji w porównaniu do objętościowych materiałów wytwarzanych np. metodą Czochralskiego. Związane jest to z niższą temperaturą krystalizacji wynoszącą około 1000°C w porównaniu z temperaturą krystalizacji w metodzie Czochralskiego wynoszącą około 2000°C. Przedstawiony w następnych rozdziałach pracy przegląd literatury pokazuje, że to warstwy krystaliczne perowskitów i granatów domieszkowanych jonami ziem rzadkich są dobrymi kandydatami do zastosowań jako ekrany scyntylacyjne w obrazowaniu medycznym oraz fizyce wysokich energii [2-3,6,8,14-16,18-22,24-27]. Jednocześnie materiały te nie są jeszcze wystarczająco scharakteryzowane i dopracowane, aby mogły być wykorzystywane komercyjnie na szeroką skalę.

W przypadku materiałów scyntylacyjnych szczególnie istotną rolę odgrywa ich jakość strukturalna, która może być charakteryzowana poprzez wykorzystanie metod z zakresu spektroskopii oscylacyjnej. Jedną z metod spektroskopii oscylacyjnej jest spektroskopia Ramana. Literatura dotycząca materiałów badanych w ramach pracy doktorskiej, w zakresie spektroskopii Ramana, przedstawia wyłącznie wyniki badań materiałów objętościowych otrzymanych metodą Czochralskiego. Nasze prace [19-22] są jednymi z pierwszych, w których wykorzystano mikroskopię Ramana do charakteryzacji warstw SCF perowskitów i granatów otrzymanych za pomocą metody LPE.

Mikroskopia Ramana to metoda pozwalająca na rejestrację widm ramanowskich dla bardzo małych próbek rzędu miligramów lub ułamka mikrometra sześciennego w szerokim przedziale temperatur oraz ciśnienia. Umożliwia również badanie próbek barwnych oraz rejestrację widma promieniowania rozproszonego przez powierzchnię próbki. Interpretacja widma Ramana pozwala na identyfikację nieznaną substancji i związków krystalicznych, wykrywanie określonych grup atomów w cząsteczce (grup funkcyjnych) lub rodzajów wiązań międzyatomowych oraz międzycząsteczkowych. Metoda ta pozwala także na ustalenie struktury geometrycznej cząsteczki oraz przeprowadzenie pełnej analizy drgań. Pomiar widm Ramana wykorzystywany jest do badań spektroskopowych ciał stałych, ponieważ metoda ta umożliwia obserwację pasm odpowiadających drganiom o niskiej częstotliwości (drgań sieci). Mikroskopia Ramana, szczególnie przy wykorzystaniu trybu pracy wysokiej konfokalności, pozwala na wykonywanie badań materiałów warstwowych poprzez rejestrację widm w głębi próbki [26,28-30].

Cel pracy i uzasadnienie tematyki badawczej

Właściwości optyczne i oscylacyjne materiałów monokrystalicznych i warstw SCF mogą różnić się od siebie, co może być spowodowane również samą metodą otrzymywania tych materiałów. Proces krystalizacji determinuje w dużym stopniu koncentrację i rodzaje defektów (np. wakansy tlenowe, defekty w pozycjach międzywęzłowych, zanieczyszczenia) oraz ich rozkład przestrzenny w strukturze krystalicznej. Należy pamiętać, że metody krystalizacji warstw SCF oraz monokryształów np. metodą Czochralskiego różnią się od siebie znacznie warunkami termodynamicznymi wzrostu. Ponadto warstwy krystaliczne są materiałami kompozytowymi składającymi się z warstwy SCF, warstwy przejściowej i podłoża, a zachowanie takiego układu może być inne niż zachowanie monokryształów. W przypadku warstw krystalicznych perowskitów i granatów dochodzi również do zmiany składu w obrębie próbki, co może mieć znaczący wpływ na jakość warstw oraz ich właściwości optyczne. Obecnie tylko monokryształy perowskitów i granatów zostały szczegółowo scharakteryzowane, a badania prowadzone nad warstwami SCF dotyczyły jedynie właściwości luminescencyjnych całej objętości próbki (warstwa SCF wraz z podłożem).

W związku z powyższym, celem niniejszej pracy doktorskiej jest szeroka charakteryzacja spektroskopowa krystalicznych warstw perowskitów i granatów domieszkowanych jonami ziem rzadkich z uwzględnieniem metod spektroskopii Ramana oraz wysokorozdzielczej luminescencji. Prowadzone badania pozwolą na określenie różnic występujących w widmach Ramana oraz wysokorozdzielczej luminescencji pomiędzy kryształami otrzymanymi metodą Czochralskiego (podłoża) i warstwami otrzymanymi za pomocą metody LPE (różnice dotyczące jakości strukturalnej i koncentracji defektów w warstwie SCF i podłożu). Badanie wewnętrznej luminescencji, procesu transferu energii w tych związkach oraz identyfikację śladowych ilości zanieczyszczeń w postaci jonów lantanowców (Ln^{3+}) występujących naturalnie w materiałach wsadowych używanych w procesie krystalizacji.

Problemy fizyczne, które należy rozwiązać w przypadku warstw SCF są związane z charakteryzacją spektroskopową nie tylko warstwy, ale przede wszystkim warstwy przejściowej tworzącej się na granicy podłoża i warstwy SCF. Warstwa przejściowa i związane z nią naprężenia mechaniczne mogą odegrać znaczącą rolę w interpretacji widm optycznych, a następnie właściwości optycznych ekranów scyntylacyjnych powstających na bazie warstwowych perowskitów i granatów. Powstawanie naprężeń w warstwie SCF i warstwie

przejściowej może mieć wpływ na właściwości mechaniczne i optyczne. Mikroskopia Ramana jako narzędzie wykorzystujące mikroskop optyczny, tzn. pracujące z mikrometrową lub submikrometrową rozdzielczością przestrzenną, może być wykorzystane do badania obszaru bliskiego warstwie przejściowej w celu uzyskania informacji o naprężeniach mechanicznych oraz relaksacji tych naprężeń. Napreżenia mechaniczne powiązane są z różnicami w wartościach stałych sieci dla warstwy SCF i podłoża, a szybkość ich relaksacji zależy od struktury krystalicznej (rodzaj i koncentracja defektów) oraz składu warstwy SCF. Spektroskopia Ramana wydaje się idealną techniką badań nieniszczących, która pozwala na analizę struktury i dynamiki sieci krystalicznej oraz wykrywanie minimalnych zmian symetrii spowodowanych m.in. naprężeniami lub zmianą długości wiązań, co jest pożądane w badaniach tej grupy materiałów. Ponadto, łącząc mikroskopię Ramana ze spektroskopią luminescencyjną wysokiej rozdzielczości, można uzyskać istotne informacje na temat zależności pomiędzy naprężeniami mechanicznymi a właściwościami luminescencyjnymi warstw SCF. Wykorzystanie mikroskopii Ramana do badań właściwości optycznych warstw SCF perowskitów i granatów pozwoli na poszerzenie wiedzy na temat samych warstw SCF, kompleksowe zrozumienie natury tworzenia się warstwy przejściowej i udoskonalenie procesu wytwarzania tej grupy materiałów.

Streszczenie

W pracy doktorskiej przedstawione zostały wyniki badań z zakresu spektroskopii Ramana i wysokorozdzielczej luminescencji warstw krystalicznych (SCF) perowskitów i granatów otrzymywanych za pomocą metody LPE. Badaniom poddane zostały perowskity YAlO_3 (YAP) i TbAlO_3 (TbAP) domieszkowane jonami Ce^{3+} oraz Mn^{2+} krystalizujące na monokrystalicznych podłożach YAlO_3 (YAP) oraz granaty $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuAG), $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (TbAG) i $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) domieszkowane jonami Ce^{3+} oraz Mn^{2+} krystalizujące na podłożach $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuAG) i $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG). Wszystkie monokryształy wykorzystywane podczas procesu krystalizacji zostały otrzymane za pomocą metody Czochralskiego.

Opis szerokiego zastosowania materiałów na bazie perowskitów i granatów oraz różnice występujące między warstwami SCF otrzymanymi za pomocą metody LPE, a monokryształami otrzymanymi np. metodą Czochralskiego zostały przedstawione w Rozdziale 1.

Rozważania na temat struktury krystalicznej perowskitów i granatów oraz ich modyfikacji przedstawiono w Rozdziale 2. W rozdziale tym przedstawiono również szczegółowy opis struktur krystalograficznych materiałów badanych w ramach realizowanej pracy doktorskiej.

W Rozdziale 3 przedstawiono opis metod wzrostu monokryształów i warstw krystalicznych ze szczególnym uwzględnieniem metody Czochralskiego i metody epitaksji z fazy ciekłej (LPE).

Rozdział 4 zawiera informacje dotyczące metody spektroskopii Ramana. Natomiast opis metody wysokorozdzielczej luminescencji z uwzględnieniem przejść wewnątrzkonfiguracyjnych 4f-4f i międzykonfiguracyjnych 5d-4f jonów lantanowców w matrycach krystalicznych został przedstawiony w Rozdziale 5.

Opis aparatury badawczej wykorzystywanej podczas pomiarów zawarto w Rozdziale 6.

Rozdział 7 dotyczy części badawczej realizowanej pracy doktorskiej. Przedstawiono w nim wyniki zawarte w pięciu publikacjach powiązanych ze sobą tematycznie.

Podsumowanie wyników zawartych w publikacjach oraz dorobek naukowy doktoranta przedstawiono odpowiednio w Rozdziale 8 i Rozdziale 9 pracy.

Abstract

The doctoral thesis presents the results of research on Raman spectroscopy and high-resolution luminescence of single crystalline films (SCF) of perovskites and garnets obtained by the LPE method. The studies were carried out on YAlO_3 (YAP) and TbAlO_3 (TbAP) perovskites doped with Ce^{3+} and Mn^{2+} ions, crystallized onto single crystal YAlO_3 (YAP) substrates, and $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuAG), $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (TbAG) and $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) garnets doped with Ce^{3+} and Mn^{2+} ions, crystallized onto $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuAG) and $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) substrates. All single crystals used during the crystallization proces were obtained using the Czochralski method.

The description of the wide application of perovskite and garnet-based materials and the differences between SCF layers obtained by the LPE method and single crystals obtained e.g. by the Czochralski method are presented in Chapter 1.

Considerations on the crystal structure of perovskites and garnets and their modifications are presented in Chapter 2. This chapter also presents a detailed description of the crystallographic structures of the materials studied as part of the doctoral thesis.

Chapter 3 presents a description of single crystal and single crystalline films growth methods with particular emphasis on the Czochralski method and liquid phase epitaxy (LPE).

Chapter 4 contains information on the Raman spectroscopy method. The description of the high-resolution luminescence method, taking into account the intraconfigurational 4f-4f and interconfigurational 5d-4f transitions of lanthanide ions in crystalline matrices, is presented in Chapter 5.

The description of the research equipment used during the measurements is included in Chapter 6.

Chapter 7 concerns the research part of the doctoral thesis. It presents the results from five thematically related publications.

A summary of the results contained in the publications and the doctoral student's scientific achievements are presented in Chapter 8 and Chapter 9 of the thesis, respectively.

Spis skrótów

LuAP - LuAlO_3

YAP - YAlO_3

TbAP - TbAlO_3

GdAP - GdAlO_3

GdLuAP - $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AlO}_3$

LuAG - $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

YAG - $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

TbAG - $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

GGG - $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$

BGO - $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

LSO - Lu_2SiO_5

YSO - Y_2SiO_5

LYSO – $(\text{LuY})_2\text{SiO}_5$

Metoda μPD - metoda Micro pulling down

Metoda LPE - metoda epitaksji z fazy ciekłej (Liquid phase epitaxy)

Metoda MBE - metoda epitaksji z wiązek molekularnych (Molecular Beam Epitaxy)

Warstwy SCF - cienkie warstwy krystaliczne (Single Crystalline Films)

Jony RE^{3+} - jony ziem rzadkich

Jony Ln^{3+} - jony lantanowców

Defekty AD - defekty w pozycjach międzywęzłowych (anti-site defect)

Defekty VD - defekty typu wakansowego (Vacancy defect)

1. Zastosowanie materiałów na bazie perowskitów i granatów

Rozwój techniki oraz optoelektroniki obserwowany w ostatnich latach wymaga, aby stosowane materiały charakteryzowały się różnorodnymi właściwościami optycznymi i fizykochemicznymi. Obecnie uwaga naukowców na całym świecie skupiona jest na poszukiwaniu wydajnych materiałów scyntylacyjnych, które zapewnią wysoką rozdzielczość przestrzenną w zastosowaniach obrazowania medycznego oraz fizyce wysokich energii [1-14].

Badania nad scyntylatorami sięgają roku 1895, kiedy to Wilhelm Röntgen opublikował pierwszy artykuł dotyczący odkrycia promieniowania rentgenowskiego [31]. Do wykrywania promieniowania rentgenowskiego zaczęto wykorzystywać proszki na bazie CaWO_4 i ZnS . Pod koniec lat czterdziestych XX wieku wprowadzono scyntylatory w postaci monokryształów NaI:Tl i CsI:Tl , a następnie pojawiły się scyntylatory wytworzone na bazie CdWO_4 i $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ wykorzystywane do wszechstronnych zastosowań w dziedzinie fizyki wysokich energii. Od lat 80-tych XX wieku w technologii scyntylacyjnej powszechnie stosuje się różne rodzaje nieorganicznych związków tlenkowych z domieszką jonów lantanowców, takich jak perowskity, granaty i ortokrzemiany [1-14,32].

Perowskity i granaty charakteryzują się wysoką jakością strukturalną i optyczną, która w połączeniu z możliwością izomorficznego wprowadzania jonów lantanowców (np. Ce^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} , Eu^{3+} , Ho^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} , Tb^{3+}) oraz jonów z grupy metali przejściowych (np. Ti^{3+} , Cr^{3+}) czyni je idealnymi materiałami do zastosowań jako matryce laserowe. Dodatkowym atutem jest optyczna anizotropia oraz dwójłomność tych materiałów [1-14,26]. Ponadto kryształy perowskitów i granatów są odporne na działanie wysokoenergetycznego promieniowania kosmicznego (protony, elektrony, kwanty gama) [7,11-13].

Kryształy YAlO_3 (YAP), $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG), $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG) domieszkowane jonami Nd^{3+} są powszechnie wykorzystywane jako ośrodki czynne laserów wchodzących w skład laserowych systemów monitoringu atmosfery (Lidary) [7,11-13]. Natomiast kryształy grantu $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuAG) posiadają najmniejszą stałą sieci wśród granatów ziem rzadkich, a pole krystaliczne LuAG-u zapewnia większe szerokości linii oraz większe przekroje czynne na absorpcję i emisję. W związku z powyższym są one interesującymi materiałami do zastosowań w laserach pompowanych diodowo z wykorzystaniem aktywnych jonów Yb^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} jako domieszki. Wykorzystanie granatów LuAG pozwala na konstruowanie laserów

charakteryzujących się większą wydajnością [4,6,14]. Liczne doniesienia literaturowe pokazują, że kryształy granatów i perowskitów domieszkowane jonami lantanowców znalazły zastosowanie w detektorach promieniowania jonizującego, ciężkich cząstek naładowanych, promieniowania X oraz promieniowania gamma. Właściwości kryształów YAP:Ce oraz LuAG:Ce pozwalają na stosowanie ich jako scyntylatory w pozytonowej tomografii emisyjnej (PET) i innych systemach obrazowania w diagnostyce medycznej [1-2,4,6-8,14,26,33-37].

W porównaniu z innymi scyntylatorami dostępnymi obecnie na rynku, kryształ YAP:Ce charakteryzuje się konkurencyjną ceną w stosunku do innych materiałów tego typu. Maksymalna wydajność świecenia w porównaniu z NaI(Tl) wynosi 40%, jednak jest ona wyższa niż dla BGO i GSO:Ce. Dodatkowo posiada wysoką gęstość, co umożliwia stosowanie cieńszych materiałów oraz charakteryzuje się szybkim czasem zaniku (28 ns). Ponadto ma wysoką twardość 8,5 w skali Mohsa w porównaniu do NaI(Tl), którego twardość wynosi zaledwie 2. Jest niehygroskopijny, stabilny mechanicznie i chemicznie oraz jest nierozpuszczalny w kwasach nieorganicznych i odporny na działanie substancji alkalicznych. Dzięki temu może być wykorzystywany do wykrywania promieniowania gamma, promieniowania średniej energii w zastosowaniach klinicznych [7,26,33-34,36-40]. Z prowadzonych badań wynika, że perowskity YAP:Ce w porównaniu z innymi kryształami domieszkowanymi jonami Ce^{3+} (np. GSO:Ce) wykazują względnie słabą zależność czasu scyntylacji i wydajności świecenia od ilości aktywatora Ce^{3+} . Pozwala to na szerokie zastosowanie tych materiałów w takich systemach jak kolorymetr elektromagnetyczny oraz tomografia komputerowa [5,26,33,38-39,41]. Detektory na bazie perowskitów YAP:Ce zapewniają wysoką rozdzielczość energetyczną w zakresie miękkiego promieniowania γ i promieniowania rentgenowskiego. Gwarantuje to ich skuteczne zastosowanie w urządzeniach rentgenowskich oraz spektroskopii Mössbauera [3,7,26,37-38,41]. Scyntylatory YAP:Ce wykazują również lepszą liniowość (zależność amplitudy sygnału wyjściowego od energii rejestrowanych cząstek) dla niskich energii niż NaI(Tl). Jego właściwości mechaniczne umożliwiają precyzyjną obróbkę i uzyskiwanie różnych kształtów [34,40]. Dla czystego kryształu $YAlO_3$ rezonanse neutronowe nie są obecne w zakresie energii 1-200 eV, jest to wywołane składem chemicznym kryształu [5]. Dodatkowo pasmo luminescencyjne (360 nm) przypada na maksymalny zakres czułości widmowej najczęściej stosowanych fotodetektorów [40]. Następnym ważnym zastosowaniem kryształu $YAlO_3:Ce$ jest detekcja cząstek α . Średnia droga swobodna cząstek α w kryształach YAP wynosi 8-28 μm w zakresie energii 4-8 MeV [5,7,26,38].

Natomiast kryształy granatu $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ charakteryzują się wysoką gęstością ($\rho=6,67 \text{ g/cm}^3$) i efektywną liczbą atomową wynoszącą $Z_{\text{eff}}=58,9$ co jest korzystne podczas detekcji wysokoenergetycznego promieniowania gamma [6,8,35-36]. Czas zaniku dla tych kryształów jest znacznie krótszy i wynosi 70 ns w porównaniu z popularnym $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO), którego czas zaniku wynosi 300 ns. Ten parametr stanowi zaletę matrycy LuAG:Ce dla pomiarów zależnych od czasu [8,35]. Materiały te są stabilne mechanicznie i chemicznie dzięki temu mogą być poddawane obróbce i przygotowywane w różnych kształtach (np. pryzmaty, kule i cienkie płyty). Kryształy granatów LuAG:Ce są również stosowane w mikrotomografii, badaniach nieniszczących próbek przemysłowych oraz fizyce wysokich energii [2-4,6,8-10]. Domieszkowanie jonami Pr^{3+} daje możliwość wykorzystania kryształów LuAG w emisyjnej mammografii pozytonowej (PEM). Metoda PEM umożliwia obrazowanie raka piersi na poziomie metabolicznym. Kryształ LuAG:Pr z powodzeniem zastąpił LSO:Ce, zapewniając wysoką rozdzielczość przestrzenną [42-43].

Kryształy perowskitów i granatów mogą być otrzymywane za pomocą różnych metod np. metody Czochralskiego, metody mikrowyciągania (Micro-Pulling Down μPD) i epitaksji z fazy ciekłej (Liquid Phase Epitaxy LPE) co ma bezpośredni wpływ na ich właściwości [2-6,8,10,15,36,40,44-48]. Perowskity i granaty mogą być wykorzystywane jako warstwowe ekrany scyntylacyjne pozwalające osiągnąć rozdzielczość przestrzenną $1 \mu\text{m}$ przy zachowaniu wysokiej jakości obrazu. Obecnie do osadzania lub wzrostu cienkich warstw krystalicznych na podłożach krystalicznych stosuje się różne techniki. Warstwy scyntylacyjne trójfluorku ziem rzadkich osadza się na podłożach krzemowych za pomocą metody epitaksji z wiązek molekularnych (MBE – Molecular Beam Epitaxy), natomiast polikrystaliczne warstwy Lu_2O_3 i Gd_2O_3 domieszkowane jonami Eu^{3+} na podłożach z węgla amorficznego i SiO_2 otrzymuje się metodą zol-żel i osadzania przy użyciu lasera impulsowego (technika PLD – Pulsed Laser Deposition). Wadą tych technik jest maksymalna grubość otrzymanych warstw, rzędu setek nanometrów dla warstw scyntylacyjnych dobrej jakości optycznej [49-50]. Dotychczas w celu uzyskania warstw scyntylacyjnych o grubości kilku mikrometrów i wysokiej jakości optycznej z powodzeniem stosowano tylko technikę epitaksji z fazy ciekłej (LPE). Proces wzrostu LPE został zoptymalizowany dla różnych materiałów scyntylacyjnych i jest obecnie wykorzystywany do produkcji najnowocześniejszych cienkich warstw krystalicznych (SCF) ortokrzemianów (LSO, YSO, LYSO), granatów (LuAG, YAG, TbAG, GGG) i perowskitów (YAP, LuAP, TbAP, GdAP, LuYAP, LuGdAP) domieszkowanych jonami lantanowców

i stosowanych do obrazowania wysokiej rozdzielczości w metodach synchrotronowych. Ponadto technika LPE, nie ogranicza się do małych powierzchni próbek [16-17,47,52,60].

Dotychczasowe badania prowadzone między innymi przez prof. Y. Zorenkę i jego współpracowników pokazują, że cienkie warstwy krystaliczne perowskitów oraz granatów wytworzone metodą epitaksji z fazy ciekłej charakteryzują się wysoką jakością optyczną i bardzo dobrą jednorodnością rozkładu jonów ziem rzadkich. W monokrystalicznych warstwach otrzymanych metodą LPE liczba defektów w pozycjach międzywęzłowych (anti-site defect - AD) typu Y_{Al} lub Lu_{Al} oraz koncentracja defektów typu wakansowego (vacancy defect - VD) jest znacznie niższa w porównaniu do kryształów objętościowych syntezowanych metodą Czochralskiego. Jest to spowodowane niższą temperaturą wzrostu tych warstw (900-1100°C) w porównaniu do temperatury krystalizacji materiałów otrzymanych metodą Czochralskiego (~2000°C) [6,44-45]. Luminescencja wyżej wymienionych defektów przypada na zakres UV (6,0-4,75 eV) i bliski UV (4,75-2,2 eV), zachodząc na pasma absorpcji i emisji jonów Ce^{3+} . Ponadto mogą stawać się źródłem powstawania płytkich centrów pułapkowania. Z tego powodu defekty typu AD i VD mogą silnie wpływać na właściwości scyntylacyjne tych materiałów [6,45,48]. Cienkie warstwy krystaliczne YAP:Ce oraz LuAG:Ce wykazują szybszą kinetykę zaniku emisji Ce^{3+} i mniejszy udział wolnych składników w zaniku scyntylacyjnym z powodu braku centrów emisji i pułapkowania, związanych z defektami typu AD i VD, które są obecne w większości kryształów objętościowych. Ponadto stosując technikę LPE można precyzyjnie dopasować stężenie domieszki np. Ce^{3+} w celu maksymalizacji sprawności konwersji, co umożliwia uzyskanie dobrej wydajności światła z warstwy o grubości mikrometrowej [2-4,6,8,26]. Dodatkowo porównanie właściwości spektroskopowych kryształów otrzymanych metodą Czochralskiego z tymi otrzymanymi za pomocą metody epitaksji z fazy ciekłej pozwala na badanie wewnętrznej luminescencji oraz procesu transferu energii w tych związkach [45-48,53].

Wszechobecny rozwój techniki mikroobrazowania z wykorzystaniem promieniowania rentgenowskiego lub synchrotronowego w przemyśle, materiałoznawstwie, medycynie, biologii i paleontologii wymaga zastosowania ekranów scyntylacyjnych o wysokiej rozdzielczości przestrzennej [18,51,54]. Dlatego ekrany scyntylacyjne bazujące na warstwach krystalicznych odgrywają kluczową rolę w detektorach używanych do obrazowania 2D/3D. Zapewniają one rozdzielczość przestrzenną w zakresie mikronowym i submikronowym [18,51]. Pierwsze ekrany scyntylacyjne emitujące promieniowanie z zakresu widzialnego

i zapewniające rozdzielczość przestrzenną detektora w zakresie mikronowym wykorzystywały warstwy krystaliczne granatów YAG:Ce otrzymane za pomocą metody LPE [54-55]. W ostatniej dekadzie pracowano również nad wykorzystaniem warstw krystalicznych granatów $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuAG) i $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (GAG) i perowskitów YAlO_3 (YAP), LuAlO_3 (LuAP), GdAlO_3 (GdAP) $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AlO}_3$ (GdLuAP) z domieszką Ce^{3+} , Eu^{3+} , Pr^{3+} i Tb^{3+} [2,4,15-16,24,47,53,] oraz ortokrzemianów Y_2SiO_5 (YSO) i Lu_2SiO_5 (LSO) domieszkowanych jonami Tb^{3+} oraz współdomieszkowanych Tb^{3+} i Ce^{3+} [52,56-60]. W celu poprawy wydajności scyntylacyjnej przy jednoczesnym zachowaniu mikronowej rozdzielczości przestrzennej konieczne jest opracowanie nowych warstwowych ekranów scyntylacyjnych (rzędu kilku μm) o niezwykle wysokiej zdolności absorpcyjnej promieniowania rentgenowskiego, proporcjonalnej do ρZ_{eff}^4 , gdzie ρ jest gęstością, a Z_{eff} efektywną liczbą atomową scyntylatora [51]. Bardzo dobrymi kandydatami do tych zastosowań są cienkie warstwy krystaliczne perowskitów RAlO_3 ($\text{R}=\text{Lu}$, Gd , Tb i Lu-Gd) ze względu na ich wysoką gęstość i wysokie wartości efektywnych liczb atomowych Z_{eff} . Poza tym, krawędź absorpcji K tych związków, ze względu na obecność kationów Y^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} i Lu^{3+} znajduje się w szerokim zakresie energii od 17 eV (YK-granica) do 63 keV (LuK-granica) i możliwe jest również zastosowanie obrazowania w tych zakresach energetycznych [16]. Z tego powodu w kilku pracach rozważano zastosowanie metody LPE do wytwarzania SCF perowskitów LuAlO_3 (LuAP) domieszkowanych jonami Ce^{3+} , Tb^{3+} i Eu^{3+} [15-17] oraz TbAlO_3 (TbAP) z domieszką Mn^{2+} [19,60].

Perowskity LuAP mają większą gęstość ($\rho=8,34 \text{ g/cm}^3$) i efektywną liczbę atomową (64,9) w porównaniu do obecnie stosowanych scyntylatorów LSO, LYSO oraz YAG, LuAG i GGG. Dodatkowym atutem warstw SCF LuAP jest wysoka zdolność absorpcji kwantów promieniowania rentgenowskiego (144,34), co czyni je obiecującymi materiałami do zastosowań jako scyntylatory w obrazowaniu rentgenowskim z submikronową rozdzielczością przestrzenną [15-16,18,59,61]. Ponadto kryształy LuAP domieszkowane jonami Ce^{3+} charakteryzują się krótkim czasem zaniku zapewniającym szybkość scyntylacji oraz długością fali emisji około 400 nm co pozwala na dobre dopasowanie do widm wykorzystywanych fotopowielaczy [25].

W ostatnim czasie naukowcy pracują również nad wykorzystaniem kryształów GdAlO_3 (GdAP) i $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AlO}_3$ (GdLuAP) jako luminoforów w obrazowaniu rentgenowskim. Podstawienie w miejsca jonów Gd^{3+} jonów aktywatora np. Eu^{3+} , Ce^{3+} , Er^{3+} umożliwia zmianę właściwości elektronowych i oscylacyjnych kryształów [62-64]. Epitaksjalny wzrost

monokrystalicznych warstw $\text{GdAlO}_3\text{:Eu}$ został opisany przez Gorbenko i współpracowników. Stwierdzili, że między jonami Gd^{3+} oraz jonami domieszki Eu^{3+} występuje transfer energii mający wpływ na wzrost wydajności luminescencji jonów Eu^{3+} . Dodatkowo perowskity GdAP charakteryzują się wysokim współczynnikiem segregacji jonów Eu^{3+} (0,97-1,03). Dzięki temu można otrzymywać cienkie warstwy krystaliczne GdAP:Eu z szerokim zakresem stężeń jonów Eu^{3+} w próbce [65].

Zainteresowanie rozwojem scyntylatorów SCF bazujących na różnych układach perowskitów jest wciąż bardzo duże i zmierza w stronę roztworów stałych. Przykładem mogą być materiały scyntylacyjne z emisją w zakresie widzialnym np. SCF perowskitu $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AlO}_3$ domieszkowanego jonami Eu^{3+} . Przy starannej optymalizacji składu (wartość x) można doprowadzić do zminimalizowania niedopasowania sieciowego warstwa-podłoże i uzyskać scyntylatory o wysokiej jakości optycznej potrzebnej do obrazowania rentgenowskiego. Próby otrzymania powyższych materiałów zostały podjęte m.in. w European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) w ramach projektu rozwoju nowych scyntylatorów do detektorów obrazowania rentgenowskiego [16].

W literaturze pojawiają się również doniesienia o wykorzystaniu perowskitów jako detektorów termoluminescencyjnych. Grupa badawcza prowadzona przez Y. Zorenko pracuje m.in. nad rozwojem kompozytowych detektorów termoluminescencyjnych na bazie pojedynczych warstw krystalicznych związków perowskitowych. W pracy autorzy opisują wyniki uzyskane dla monokrystalicznych warstw perowskitów GdAP:Ce , YAP:Mn i LuYAP:Mn otrzymanych za pomocą metody LPE na podłożach YAP domieszkowanych jonami Ce^{3+} i Pr^{3+} . Kompozytowe detektory termoluminescencyjne mogą być wykorzystywane do jednoczesnej rejestracji różnych składowych mieszanych strumieni jonizacyjnych. Jest to możliwe dzięki różnicom występującym między termoluminescencyjnymi krzywymi jarzenia zarejestrowanymi dla warstwy krystalicznej i podłoża. Badania pokazały, że detektory termoluminescencyjne oparte na warstwach krystalicznych GdAP:Ce osadzonych na pojedynczych kryształach YAP:Ce (GdAP:Ce/YAP:Ce) są najlepszymi kandydatami do jednoczesnej detekcji promieniowania α oraz X [66]. Pojawiły się również prace, w których autorzy badali możliwość wykorzystania materiałów kompozytowych na bazie krystalicznych warstw granatów LuAG , YAG i $\text{Lu}_{3-x}\text{Gd}_x\text{AG}$ domieszkowanych jonami Ce^{3+} i osadzanych na podłożach LuAG:Ce i YAG:Ce . Wyżej wymienione materiały są idealnymi kandydatami do jednoczesnej detekcji promieniowania α i β [67-68].

Struktury perowskitów są również wykorzystywane do holograficznego zapisu i odczytu danych. Najczęściej w tym celu wykorzystywane są kryształy YAP domieszkowane jonami Mn^{3+} . Charakteryzujące się wysoką sprawnością dyfrakcji (53% przy zastosowaniu lasera Ar^+) w obszarze widzialnym i podczerwonym oraz wysoką stabilnością zapisanych informacji w temperaturze pokojowej [26,69]. Dodatkowym atutem tego perowskitu jest występowanie zjawiska fotorefrakcji przy oświetlaniu długością fali 550 nm oraz krótszymi. Umożliwia to zapis danych w kryształach poprzez odpowiednie rozdzielanie ładunków elektrycznych w strukturze kryształu oraz ich późniejszą neutralizację (skasowanie zapisu). W kryształach tych występuje również zjawisko fotoindukowanego zabarwienia. Przeprowadzone do tej pory badania pokazały, że zapis holograficzny oraz fotoindukowane zabarwienie (związane z dwustopniową fotojonizacją jonów Mn^{3+}) w temperaturze pokojowej może przetrwać wiele lat. Natomiast zwiększenie temperatury kryształu znacznie przyspiesza usuwanie fotoindukowanego zabarwienia i zapisu holograficznego. Zapis w kryształach YAP:Mn może zostać całkowicie wymazany przez podgrzanie kryształu do temperatury 270°C i utrzymanie go tej temperaturze przez 30 minut, co w połączeniu z wysoką jakością optyczną umożliwia wielokrotne zastosowanie. W porównaniu z innymi materiałami do holograficznego zapisu danych YAP:Mn charakteryzuje się lepszą jakością obrazu, wyższą stabilnością, wysoką wiernością zapisu holograficznego oraz większą efektywnością "wymazywania" informacji w odniesieniu do np. niobianu litu ($LiNbO_3$) i stosowanych obecnie fotopolimerów. Jednakże mierzona czułość w dwóch kolorach jest stosunkowo niska [17,26,69,70-72]. Zastosowanie dodatkowych domieszek poza Mn^{3+} może tę sytuację poprawić. Pojawiły się również prace donoszące o zastosowaniu perowskitów $TbAlO_3$ (TbAP) i granatów $Tb_3Al_5O_{12}$ (TbAG) domieszkowanych jonami Mn^{2+} jako konwerterów luminescencyjnych diod LED emitujących niebieskie światło. Jest to możliwe dzięki efektywnemu transferowi energii występującemu między jonami Tb^{3+} i Mn^{2+} [60].

Ze względu na stabilność strukturalną w szerokim zakresie temperatur kryształy perowskitów i granatów są również często stosowanymi materiałami podłożowymi do epitaksji cienkich warstw nadprzewodników wysokotemperaturowych HTSC [26,73-78] oraz cienkich warstw perowskitów, granatów lub manganitów wykazujących efekt gigantycznego magnetooporu [78-79].

2. Struktura krystaliczna

Krystalografia jest interdyscyplinarną dziedziną nauki obejmującą szerokie spektrum badań z pogranicza fizyki ciała stałego, chemii, matematyki, mineralogii oraz materiałoznawstwa. Badania prowadzone w obszarze współczesnej krystalografii pozwalają między innymi na:

- poznanie i opis procesów krystalizacji oraz rozwijanie metod wzrostu kryształów,
- opis wewnętrznej struktury kryształów poprzez wykorzystanie teorii grup,
- badanie ciał krystalicznych w skali atomowej wykorzystując promieniowanie rentgenowskie, elektronowe oraz neutronowe,
- analizę niedoskonałości kryształów poprzez wykorzystanie skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), skaningowej mikroskopii tunelowej (SPM) oraz mikroskopii sił atomowych (AFM),
- badanie wpływu struktury kryształów na ich właściwości fizyczne.

Ciało krystaliczne (kryształ) to uporządkowany stan materii z okresowymi układami jonów, atomów lub cząsteczek we wszystkich trzech kierunkach [80-82]. Określenie ciała krystaliczne odnosi się do ciał o budowie monokryształu oraz polikryształu. Monokryształem nazywamy każdy pojedynczy kryształ lub kryształit niezależnie od jego rozmiaru. W monokryształach rozmieszczenie atomów lub cząsteczek wykazuje ścisły porządek. Sieć krystaliczna w całej objętości próbki jest ciągła translacyjnie i nieprzerwana aż do krawędzi próbki, bez granic ziaren. Brak defektów związanych z występowaniem granic ziaren ma wpływ na właściwości optyczne, elektryczne i mechaniczne monokryształów. Wyżej wymienione cechy są niezwykle cenne i wykorzystywane w zastosowaniach technologicznych takich jak optyka i elektronika. Dobrym przykładem są monokryształy krzemu, którego struktura krystaliczna zbliżona do idealnej zapewnia najwyższą wydajność konwersji światła na energię elektryczną. Monokrystaliczny krzem jest również wykorzystywany do produkcji mikroprocesorów. Stopy metali w formie monokrystalicznej są wykorzystywane do produkcji łopatek turbin silników odrzutowych, ponieważ tylko w tej postaci spełniają wymagania materiałowe stawiane tym elementom. Właściwości fizyczne monokryształów ulegają zmianie w zależności od kierunku krystalograficznego w którym dokonywany jest pomiar. Zmianom ulegają przykładowo moduł sprężystości, współczynnik załamania światła i przewodność

elektryczna. Zależność właściwości fizycznych od kierunku krystalograficznego zwana jest anizotropią. Zjawisko to związane jest ze zmianą odległości między atomami lub jonami w zależności od kierunku krystalograficznego. Należy pamiętać, że stopień anizotropii wzrasta wraz z obniżeniem symetrii struktury [80-82].

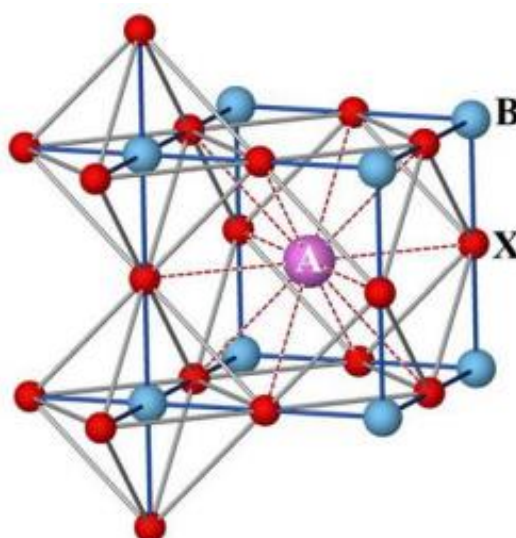
Natomiast polikryształy składają się z licznych kryształów lub kryształitów oddzielonych od siebie granicami ziaren. W obrębie polikryształu kryształy mogą mieć różne rozmiary, a uporządkowanie występuje tylko wewnątrz ziaren. Większość ciał krystalicznych występujących w przyrodzie to polikryształy. Polikryształy są rzadziej stosowane w technice, ponieważ nie można dokładnie określić jakie właściwości mechaniczne będzie miał taki materiał. Obliczając moduł sprężystości przy ściskaniu i ścinaniu kierunek działającej siły ma wpływ na stopień odkształcenia oraz naprężenia działające na poszczególne ziarna. Z tego powodu w przypadku polikryształów przeprowadza się obliczenia wartości średnich, które są weryfikowane na podstawie pomiarów [80-82]. Jak powszechnie wiadomo struktura krystaliczna odgrywa znaczącą rolę w przypadku granatów domieszkowanych jonami lantanowców. Większość właściwości tych materiałów jest zależna od parametrów sieci, głównie od rozmiarów promienia jonowego pierwiastków ziem rzadkich. Badania prowadzone nad granatami ziem rzadkich pokazały m.in. że ich temperatura topnienia wzrasta wraz ze spadkiem wartości stałych sieci kryształu. Ponadto H. Kimura i A. Miyazaki badając kryształy $\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ i $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ udowodnili, że współczynnik załamania światła i względna przenikalność elektryczna zależne są od parametrów sieci krystalicznej [83]. Materiały scyntylacyjne aby skutecznie absorbować promieniowanie X lub γ muszą charakteryzować się wysoką gęstością oraz zawierać w strukturze krystalicznej pierwiastki posiadające dużą liczbę atomową Z . Wysoką gęstość zapewniają jedynie matryce, które charakteryzują się wysokim stopniem upakowania atomów w sieci krystalicznej, co skutkuje krótkimi wiązaniami pomiędzy poszczególnymi atomami. Gęste upakowanie atomów w sieci krystalicznej ma również wpływ na wychwytywanie przez materiał scyntylacyjny wysokoenergetycznego promieniowania X i γ w górnych warstwach kryształu. W przypadku większości detektorów mała głębokość penetracji materiału przez promieniowanie ma wpływ na zwiększenie rozdzielczości przestrzennej detektora w systemach obrazowania [84].

Zwiększone zapotrzebowanie na materiały scyntylacyjne w współczesnej technice i nauce stawia przed inżynierią materiałową coraz większe wyzwania. Materiały scyntylacyjne stosowane w różnych obszarach techniki muszą spełniać różne wymagania. W takich

wypadkach krystalografia strukturalna pozwala na ustalenie korelacji między składem chemicznym, strukturą krystaliczną a właściwościami ciał krystalicznych. Zrozumienie zależności skład - struktura - właściwości fizyczne w przypadku monokryształów oraz warstw krystalicznych jest niezwykle ważne. Pozwoli to na częściowe sterowanie właściwościami materiałów scyntylacyjnych oraz modyfikację metod ich wytwarzania [85].

2.1. Struktura krystaliczna perowskitów

Nazwa perowskit pochodzi od nazwy minerału tytanianu wapnia (CaTiO_3) odkrytego w 1839 roku przez niemieckiego mineraloga Gustava Rose w górach Uralu. Odkryty minerał został nazwany perowskitem na cześć hrabiego Lev'a Aleksevich'a von Perovski'ego, założyciela Rosyjskiego Towarzystwa Geograficznego. Obecnie do rodziny perowskitów zalicza się setki związków naturalnych i wytwarzanych laboratoryjnie mających taki sam układ przestrzenny atomów jak CaTiO_3 . Perowskity można opisać ogólnym wzorem ABX_3 gdzie kation B jest zwykle kationem o mniejszej średnicy niż kation A, natomiast X jest anionem, najczęściej tlenu (O^{2-}). Idealna struktura perowskitowa jest opisywana na przykładzie tytanianu strontu (SrTiO_3) w temperaturze pokojowej. Krystalizuje on w układzie regularnym i należy do grupy przestrzennej $Pm\bar{3}m$ [26,85-86]. Idealna struktura perowskitu przedstawiona została na rysunku 2.1



Rysunek 2.1. Fragment idealnej struktury perowskitu ABX_3 przedstawiający oktaedry BX_6 oraz zniekształcony wielościan AX_{12} [87]

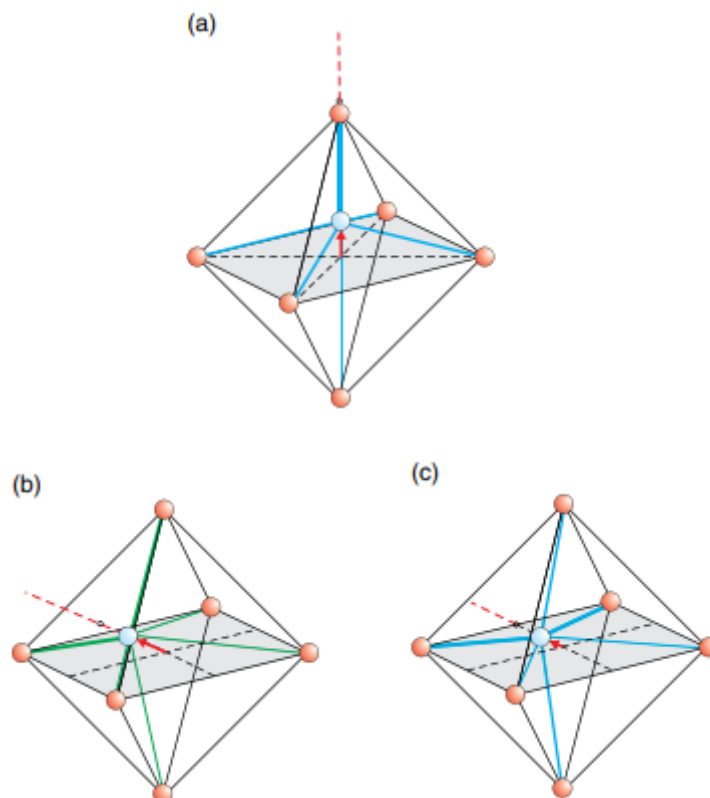
Z punktu widzenia krystalografii każda zmiana składu musi zostać skompensowana przez zmianę parametrów sieci. Zmiana rozmiarów promieni jonowych atomów zajmujących pozycje kationów A i B w strukturze perowskitu może prowadzić do deformacji struktury krystalicznej. Odchylenie od idealnej struktury perowskitu można oszacować na podstawie współczynnika tolerancji t zaproponowanego przez Goldschmidt'a w 1926 roku i określonego wzorem [26,86,88-89]:

$$t = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (2.1.1)$$

gdzie r_A, r_B, r_X to doświadczalnie wyznaczone promienie jonowe atomów w pozycjach A, B oraz X. Należy pamiętać, że konieczne jest użycie promieni jonowych odpowiednich dla danej geometrii koordynacyjnej jonów. Współczynnik tolerancji t dla stabilnej struktury perowskitowej mieści się w przedziale $0,75 < t < 1,0$. Idealna struktura perowskitowa występuje tylko w przypadku związków dla których współczynnik t wynosi 1,0. Empirycznie stwierdzono, że struktura kubiczna może występować gdy współczynnik osiąga wartości od 0,9 – 1,0. Gdy $t > 1$ perowskity przybierają zazwyczaj strukturę heksagonalną. Natomiast gdy współczynnik mieści się w przedziale od 0,7 – 0,9 dochodzi do zniekształceń w strukturze perowskitu. Zniekształcenia głównie dotyczą oktaedrów BO_6 [26,86,88-89]. Oktaedry BO_6 mają znaczący wpływ na właściwości fizyczne perowskitów, ponieważ konfiguracje elektronowe kationów B są często modyfikowane przez geometrię otaczających je sześciu anionów X. Kationy A są zwykle jonami o ustalonej wartościowości i zamkniętej powłoce elektronowej dlatego są mniej podatne na modyfikacje chemiczne niż kationy B [86].

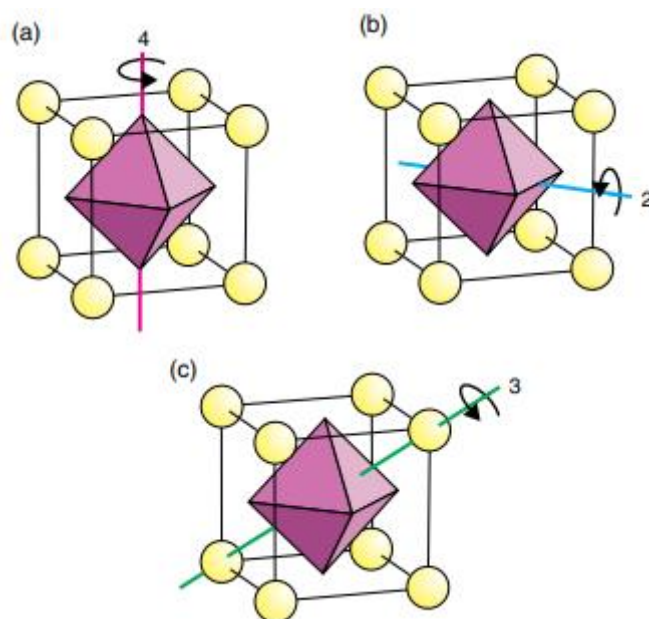
Jedno z zniekształceń oktaedrów jest związane z rozmiarem kationu B. Gdy kationy B są za małe, żeby odpowiednio wypełnić miejsce oktaedryczne dochodzi do przesunięcia takiego kationu z centralnego położenia w środku oktaedru BO_6 przy jednoczesnym zachowaniu idealnej lub prawie idealnej geometrii oktaedrycznej BO_6 . Przy występowaniu takich zmian współczynnik tolerancji t ma wartości mniejsze niż 1. W zależności od kierunku przemieszczenia kationów B oraz wielkości występujących przemieszczeń otrzymamy perowskity o strukturze tetragonalnej, trygonalnej lub rombowej. Aby maksymalny stopień symetrii został zachowany przemieszczenia kationów B muszą odbywać się wzdłuż jednej z osi obrotu (oś tetrad- czterokrotna, triad- trójkrotna, diad- dwukrotna). W efekcie wewnątrz oktaedru dochodzi do zmiany długości poszczególnych wiązań B – O. Ponadto wyżej wymienione przemieszczenia mogą wytwarzać stałe dipole elektryczne w komórce

elementarnej i prowadzić do powstania efektu piroelektrycznego, ferroelektrycznego oraz antyferroelektrycznego [86]. Przesunięcie kationu B wewnątrz oktaedru BO_6 wzdłuż osi tetrad (czterokrotnej), triad (trójkrotnej), diad (dwukrotnej) przedstawiono na rysunku 2.2.



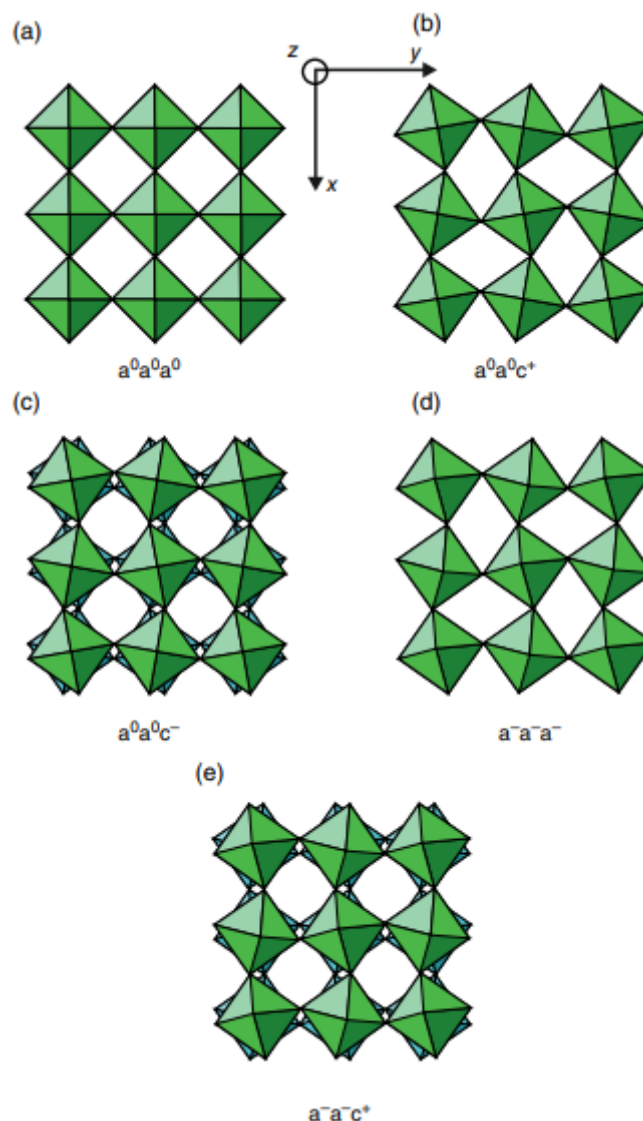
Rysunek 2.2. Przesunięcie kationu B wewnątrz oktaedru BO_6 wzdłuż osi a) tetrad (czterokrotnej), b) triad (trójkrotnej), c) diad (dwukrotnej) [86]

Kolejną deformacją występującą w strukturze perowskitów są pochylenia lub obroty oktaedrów BO_6 . Efekty te są związane z zbyt małymi rozmiarami kationów A. Oktaedry ulegają skręceniu i pochyleniu aby zmniejszyć wymiary powstałej wnęki w miejscu kationu A. Pozwala to skompensować niedopasowanie długości wiązań A – O i B – O. Pochylenia oktaedrów mogą występować względem jednej z osi obrotu - (czterokrotnej), (trójkrotnej) i (dwukrotnej) [26,86-87]. Oś pochylenia oktaedru zostały przedstawione na rysunku 2.3. Rotacja oktaedrów również prowadzi do obniżenia symetrii kryształu, a współczynnik t ma wartości mniejsze niż 1.



Rysunek 2.3. Osie pochylenia oktaedrów a) jedna z trzech osi czterokrotnych, b) jedna z sześciu osi dwukrotnych, c) jedna z czterech osi trójkrotnych [86]

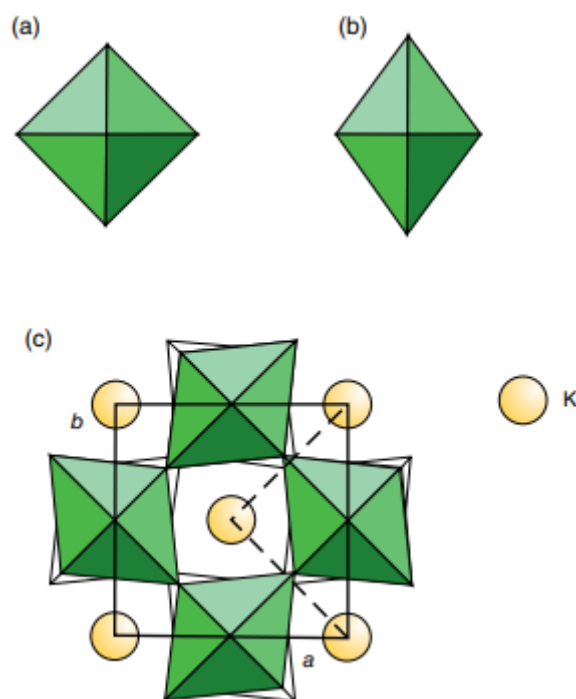
W strukturze krystalicznej każdy z występujących jonów tlenu (O^{2-}) jest współdzielony przez dwa sąsiednie oktaedry. W związku z powyższym pochylenie jednego oktaedru determinuje pochylenie wszystkich oktaedrów w płaszczyźnie prostopadłej do osi pochylenia. Ponadto pochylenie oktaedrów jest odzwierciedlane przez oktaedry w sąsiedniej płaszczyźnie, ale pochylenia te mogą być zgodne w fazie (takie samo patrząc w dół osi pochylenia) lub przeciwfazie (w przeciwnym kierunku). Pochylenia oktaedrów BO_6 można opisać za pomocą trzech składowych pochylen wzdłuż osi X, Y i Z idealnej struktury perowskitu. Najczęściej spotyka się system nazewnictwa Glazera gdzie obrót oktaedrów opisywany jest symbolami a , b i c odpowiednio dla osi pochylenia równoległych do osi X, Y i Z. Gdy pochylenie nie występuje dodawany jest indeks górny 0 do symbolu, natomiast gdy pochylenie jest takie samo dla dwóch osi to symbol litery jest powtarzany. Zgodnie z systemem nazewnictwa Glazera idealna struktura perowskitu jest opisywana jako $a^0a^0a^0$. Jeśli oktaedry w dwóch sąsiednich warstwach mają tę samą orientację względną (skręcenie oktaedrów w fazie) do symboli a , b i c dodawany jest indeks górny (+) np. $a^+a^+a^+$. Gdy oktaedry w sąsiednich warstwach mają przeciwną orientację względną (skręcenie oktaedrów w przeciwfazie) do symboli dodawany jest indeks górny (−) np. $a^-a^-a^-$ [26,86-87]. Przykłady oznaczania pochylenia oktaedrów zgodnie z systemem nazewnictwa Glazera przedstawiono na rysunku 2.4.



Rysunek 2.4. Przykłady oznaczania pochylenia oktaedrów zgodnie z systemem nazewnictwa Glazera: a) $a^0a^0a^0$; b) $a^0a^0c^+$; c) $a^0a^0c^-$; d) $a^-a^-a^-$; e) $a^-a^-c^+$ [86]

Zniekształceniu mogą ulegać również same oktaedry BO_6 tworząc wydłużone (cztery krótsze wiązania B – O i dwa dłuższe wiązania B – O) lub spłaszczone ośmiościany (cztery dłuższe wiązania B – O i dwa krótsze wiązania B – O). Spowodowane jest to oddziaływaniami występującymi pomiędzy orbitalami kationowo-elektronowymi a otaczającymi je anionami. Deformacje te są typowe dla efektu Jahn-Tellera, ale mogą być spowodowane również zmianami wartościowości kationów [26,86,90]. Twierdzenie Jahn-Tellera mówi, że każdy nieliniowy układ cząsteczkowy, w którym występuje degeneracja orbitali atomowych będzie nietrwały oraz będzie ulegał zaburzeniu tworząc układ o niższej energii i niższej symetrii dzięki zmniejszeniu krotności degeneracji poziomów energetycznych. Oznacza to, że struktury

o geometrii oktaedrycznej i zdegenerowanych orbitalach będą odkształcały się w sposób, który zapewni uzyskanie trwalszego stanu o niższej energii. W przypadku perowskitów twierdzenie Jahn-Tellera odnosi się do oktaedrycznie skoordynowanych jonów metali przejściowych zajmujących pozycje jonów B w strukturze krystalicznej. Oznacza to, że perowskity w skład których wchodzi jony o konfiguracji elektronowej d (tzw. jony Jahn-Tellera) wykazują większą stabilność, gdy są zlokalizowane w zniekształconych ośmiościanach w porównaniu do tych niezdeformowanych. Pomimo, że kationy A i B rozlokowane są w środkach wielościanów koordynacyjnych to symetria komórki elementarnej zostaje obniżona. Najczęściej perowskity, w których występuje efekt Jahn-Tellera przyjmują strukturę tetragonalną lub ortorombową [26,86-87,90]. Zniekształcenia oktaedrów BO_6 w wyniku występowania efektu Jahn-Tellera na przykładzie perowskitu KCuF_3 przedstawiono na rysunku 2.5.

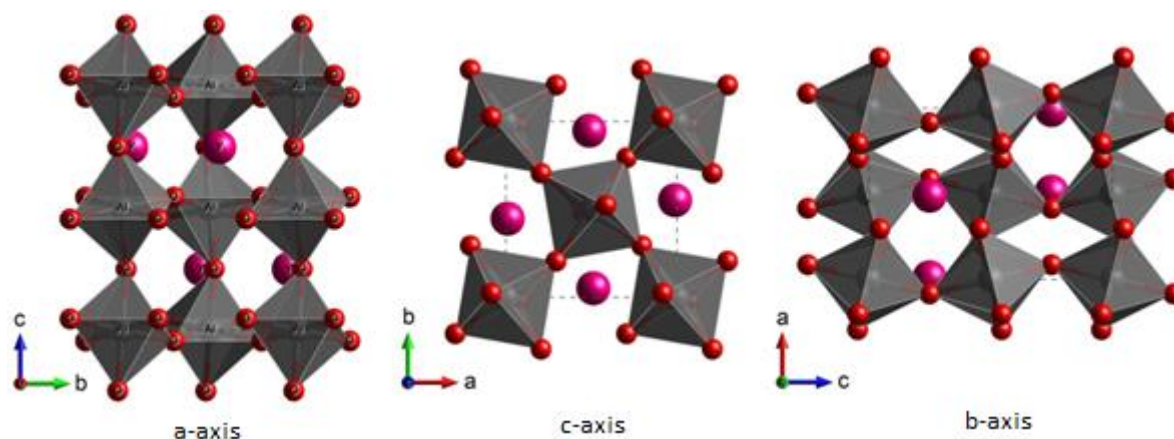


Rysunek 2.5. Zniekształcenia oktaedrów BO_6 w wyniku występowania efektu Jahn-Tellera na przykładzie perowskitu KCuF_3 a) zwykły oktaedr CuO_6 , b) oktaedr CuO_6 wydłużony wzdłuż jednej z osi tetrad (czterokrotnej), c) rzut struktury krystalicznej wzdłuż kierunku $[001]$ - oktaedry w górnej warstwie zostały zacieniowane. Komórka elementarna została oznaczona linią ciągłą, a komórka pseudo- kubiczna linią przerywaną [86]

Zniekształcenia wymienione powyżej mogą występować w strukturze krystalicznej niezależnie lub w połączeniu ze sobą. Ponadto mogą one występować w przypadku wszystkich oktaedrów lub dotyczyć tylko części oktaedrów BO_6 i znosić się na poziomie makroskopowym, ale nadal mieć wpływ na właściwości kryształu w skali mikroskopowej [86].

2.1.1. Perowskity o strukturze ortorombowej $Pbnm$

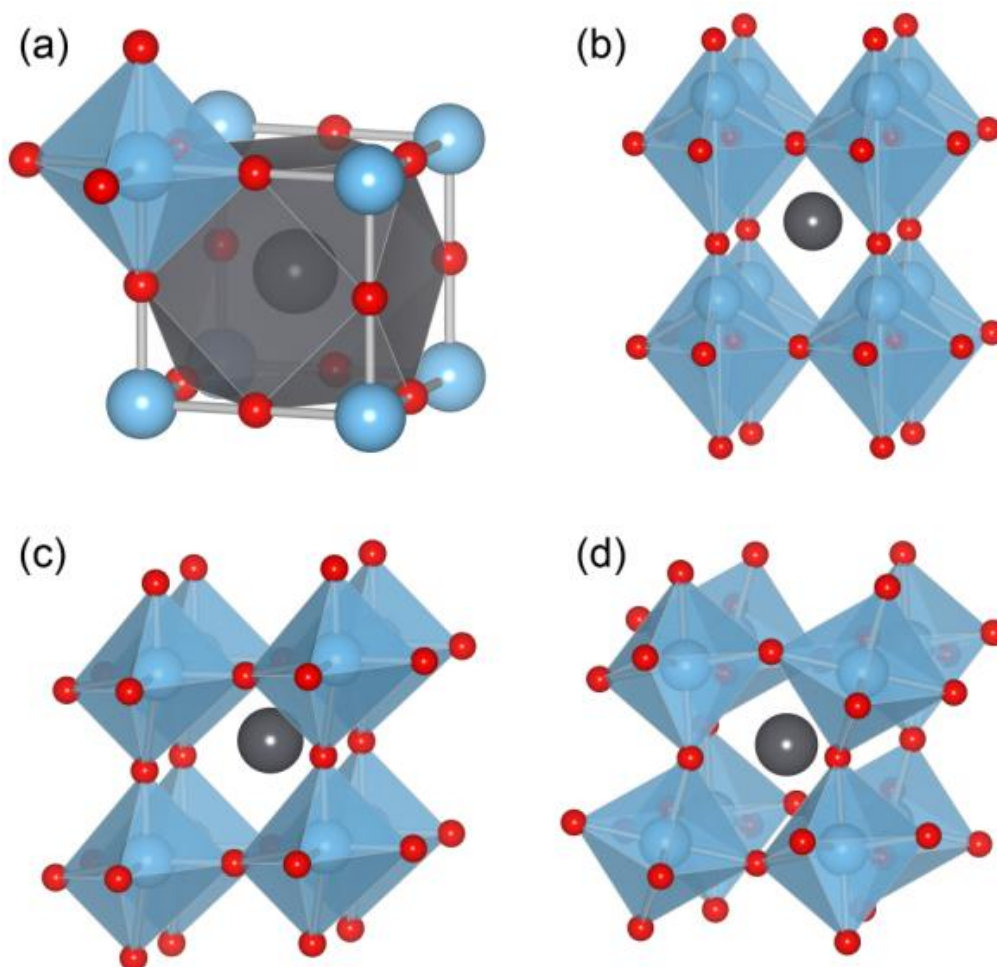
Wszystkie perowskity badane w ramach pracy doktorskiej krystalizują w strukturze ortorombowej i należą do grupy przestrzennej $Pbnm$ (D_{2h}^{16}). Perowskity o strukturze ortorombowej często określane są jako perowskity typu $GdFeO_3$. [7,85,90-91]. Komórka elementarna zawiera 4 jednostki formalne ($Z = 4$) czyli 20 atomów (wśród nich 4 jony w pozycji A, 4 jony w pozycji B oraz 12 jonów w pozycji X), a stałe sieci pozostają ze sobą w relacji $a < b < c$ [19,21,86,93]. W sieci krystalicznej zgodnie z notacją Geller'a występują trzy typy pozycji krystalograficznych Wyckoff'a (c, b, d) [26,91]. Jony A (np. Y^{3+} , Tb^{3+} , Lu^{3+} , Gd^{3+}) rozlokowane są w płaszczyźnie zwierciadlanej (4c), a jony B (Al^{3+}) w środkach inwersji (4b). Natomiast jony w pozycji X (O^{2-}) zajmują dwie nierównoważne pozycje X_I w płaszczyźnie zwierciadlanej (4c) oraz pozycję X_{II} o symetrii ogólnej (8d) [7,21,26,86,94]. Struktura ortorombowa $Pbnm$ perowskitów została przedstawiona na przykładzie kryształu $YAlO_3$ i zobrazowana na rysunku 2.6.



Rysunek 2.6. Struktura $Pbnm$ przedstawiona na przykładzie kryształu $YAlO_3$ przedstawiona względem osi trzech kierunków krystalograficznych a, b, c [21]

Struktura przestrzenna perowskitów $Pbnm$ utworzona jest z oktaedrów BO_6 , które połączone są ze sobą wierzchołkami i nieznacznie obrócone w stosunku do siebie. Jony A zajmują puste przestrzenie między kolejnymi oktaedrami i połączone są z 12 najbliższymi jonami tlenu (O^{2-}) razem z którymi tworzą zdeformowane wielościany AO_{12} [7,21,26,38,69,79,86,93-97]. Fragment struktury krystalicznej perowskitu ABO_3

przedstawiający zdeformowany wielościan AO_{12} oraz oktaedr BO_6 został przedstawiony na rysunku 2.7.



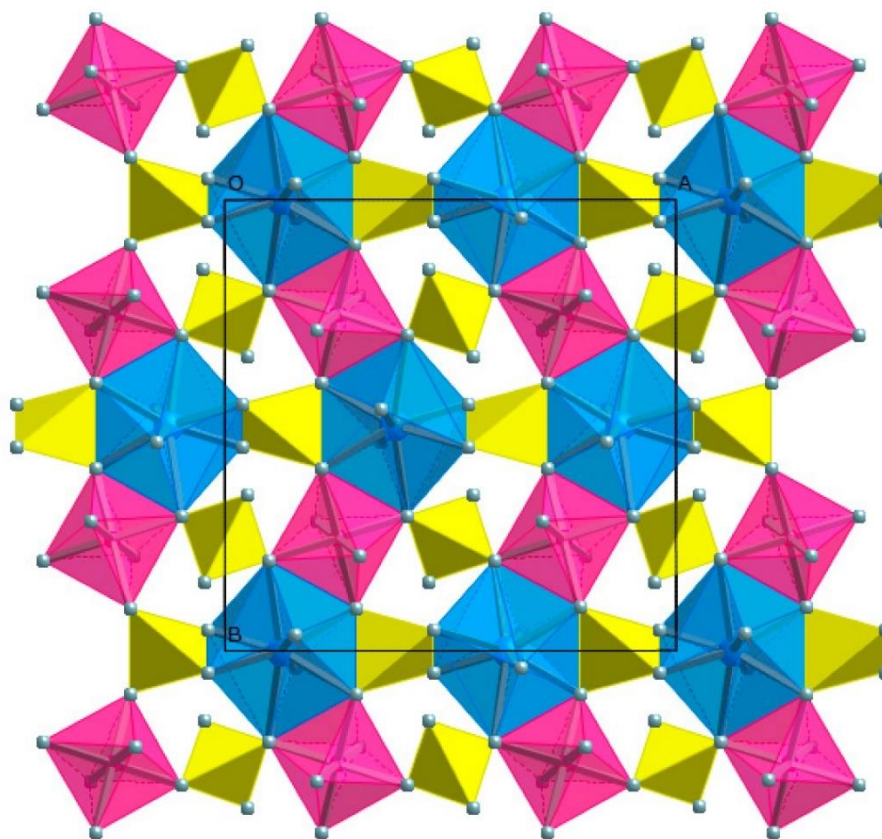
Rysunek 2.7. a) Idealna struktura kryształu perowskitu ABO_3 przedstawiająca zdeformowany wielościan AO_{12} (kolor szary) i otaczające go oktaedry BO_6 (kolor niebieski). Zniekształcone struktury perowskitu: b) tetragonalna, c) romboedryczna, d) obrót wzdłuż kierunku (1,1,1). Duże jony A zostały oznaczono kolorem szarym, jony B kolorem niebieskim, a jony O oznaczono kolorem czerwonym [97].

Deformacje powstałe w strukturze krystalicznej związane są z różnymi długościami wiązań A – O. Natomiast wiązania B – O występujące w oktaedrach mają zbliżone długości i nie powodują deformacji w strukturze badanych perowskitów [94,98].

2.2. Struktura krystaliczna granatów

Nazwa granaty pochodzi od łacińskiego słowa pomegranate (*Pomum granatum* - owoc ziarnisty). Obecnie granatami określa się grupę krzemianów występujących naturalnie oraz syntetyczne monokryształy otrzymywane za pomocą różnych metod krystalizacji. Granaty występujące naturalnie są jednym z najbardziej znanych minerałów na świecie. Występują m.in. w skałach osadowych, magmowych oraz metamorficznych [99-100]. Jak podaje Grew i współautorzy mianem granatów określa się dużą grupę minerałów izostrukuralnych czyli wykazujących bardzo podobną budowę, ale różniących się składem chemicznym. Należą one do neokrzemianów zbudowanych z izolowanych tetraedrów krzemowych SiO_4^{4-} , które są połączone z innymi jonami [100]. Minerały granatów opisać można wzorem ogólnym $\text{X}_3\text{Y}_2(\text{SiO}_4)_3$ gdzie X to jony Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , natomiast Y to jony Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Ti^{3+} . Różnorodność w składzie chemicznym granatów skutkuje dużą różnorodnością odmian (32 gatunki), z których każda ma inne właściwości fizyczne i optyczne [99-105].

Menzer jako pierwszy w roku 1926 określił, że granaty krystalizują w układzie regularnym i należą do grupy przestrzennej $Ia\bar{3}d$ [101-103,106-109]. Struktura krystaliczna granatów naturalnych zbudowana jest z tetraedrów SiO_4 i oktaedrów YO_6 , które połączone są ze sobą atomami O. Jony X znajdują się w pustych przestrzeniach między kolejnymi tetraedrami i oktaedrami. Połączone są z 8 atomami O i razem tworzą zniekształcone dodekaedry XO_8 [101-103,106-110]. Fragment struktury krystalicznej granatu naturalnego na przykładzie kryształu piropu został przedstawiony na rysunku 2.8.



Rysunek 2.8. Struktura krystaliczna granatu naturalnego przedstawiona na przykładzie kryształu piropu. Rzut struktury krystalicznej piropu przedstawiony wzdłuż osi c kryształu. Kolorem żółtym zaznaczono tetraedry SiO_4 , różowym oktaedry YO_6 , a niebieskim dodekaedry XO_8 . Jony tlenu oznaczono kolorem szarym. Komórkę elementarną oznaczono czarnymi liniami. Odcinek OA pokrywa się z osią a , natomiast odcinek OB z osią b kryształu [110].

Przez wiele lat prowadzone są badania mające na celu określenie właściwości strukturalnych, chemicznych oraz termodynamicznych granatów występujących w środowisku naturalnym. Naukowcy doszli do wniosku, że krzemiany tworzące skały są złożonymi roztworami stałymi kilkuskładnikowymi, a rozmieszczenie poszczególnych kationów w sieci krystalicznej ma kluczowe znaczenie dla wyżej wymienionych właściwości. Zmiana uporządkowania kationów może w niektórych przypadkach prowadzić do obniżenia symetrii kryształu. Dowodzą tego badania prowadzone m.in. nad grupą granatów andratyt-glossular (roztwór stały od $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$ do $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$). Wykazują one anizotropowe właściwości optyczne, które zostały powiązane z uporządkowaniem kationów w pozycjach oktaedrycznych i dodekaedrycznych [102,106-107]. Udowodniono, że występowanie zjawiska anizotropii optycznej związane jest z kilkoma czynnikami m.in.:

- a) podstawieniem kationów metali ziem rzadkich w miejscach kationów Ca^{2+} ,
- b) bliźniaczeniem,

- c) odkształceniami związanymi z niedopasowaniem sieci na granicach różnych składów, bliźniaków oraz ziaren,
- d) rozlokowaniem jonów Al^{3+} i Fe^{3+} w miejscach innych niż oktaedryczne w strukturze,
- e) brakiem sześciennego rozkładu grup OH^- podczas podstawienia hydrogranatami [107-108,111-115].

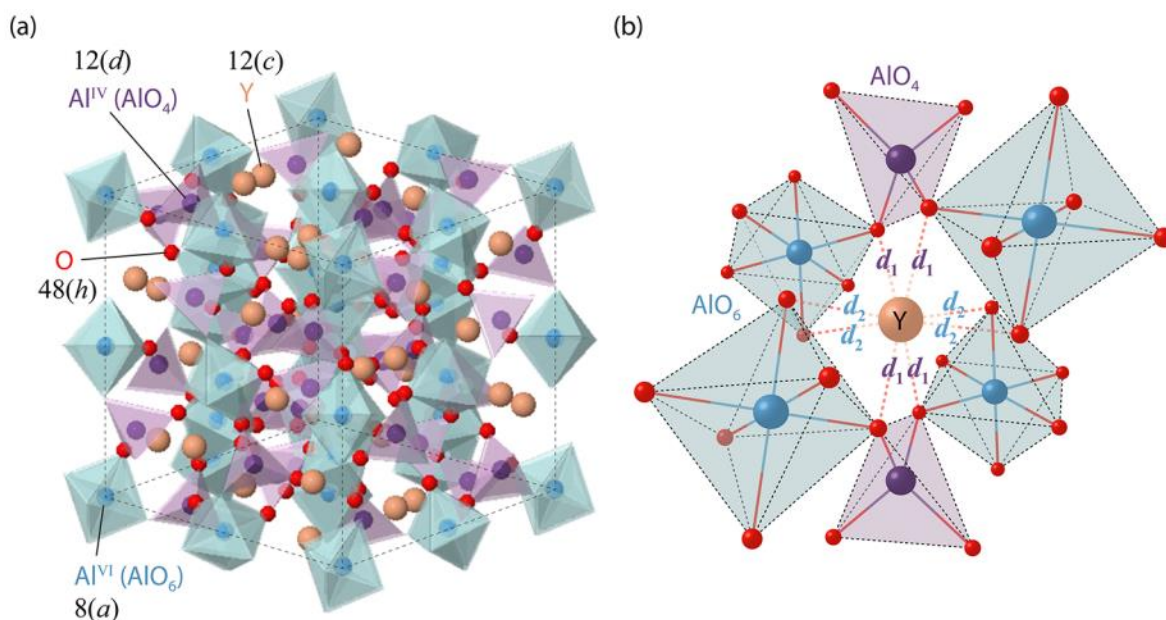
Wyniki badań pokazują, że w roztworach stałych granatów glinokrzemianowych $\text{X}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ zarówno naturalnych jak i syntetycznych występuje losowe zaburzenie rozmieszczenia kationów X w uporządkowaniu dalekiego zasięgu. Obecnie lokalny stan strukturalny glinokrzemianów naturalnych nie jest dobrze znany. Funkcjonuje przekonanie, że w komórce elementarnej brak jest uporządkowania krótkiego zasięgu kationów X, ale założenie to nie zostało w pełni zweryfikowane [101-103]. Badania prowadzone z wykorzystaniem spektroskopii oscylacyjnej (IR, Raman) nad naturalnymi oraz syntetycznymi roztworami stałymi granatów krzemianowych m.in. przez Hofmeister'a i Chopelas'a udowodniły, że zmiany w składzie chemicznym (podstawienia innymi jonami, zmiany długości wiązań) prowadzą do redukcji symetrii. Zbadane zostały różne grupy granatów np. pirop-almandyn, almandyn-glossular oraz pirop-glossular, które reagowały w różny sposób na zmiany. Największe zmiany w symetrii (redukcja symetrii) powinny być obserwowane dla grupy pirop-glossular. W przypadku granatów z grupy almandyn-glossular powinniśmy obserwować obniżenie symetrii, lecz efekt ten będzie mniej widoczny niż w przypadku grupy pirop-glossular. Natomiast granaty z grupy pirop-almandyn będą najmniej podatne na zmiany i możemy nie obserwować obniżenia symetrii kryształu [105].

Syntetyczne granaty są granatami w sensie strukturalnym i pewne ich właściwości są wspólne z właściwościami granatów występujących w naturze [100]. Należy jednak pamiętać, że proces krystalizacji w środowisku naturalnym oraz laboratoryjnym przebiega w odmiennych warunkach. Krystalizacja granatów w środowisku naturalnym przebiega znacznie wolniej, natomiast czas schładzania jest wydłużony w porównaniu do granatów syntetycznych uzyskiwanych w laboratoriach. Ponadto zmiany uporządkowania atomów w strukturze krystalicznej obserwowane są również w przypadku różnych granatów naturalnych. Związane jest to z różnymi wartościami temperatury i ciśnienia oraz głębokości od powierzchni ziemi na jakiej zachodzi proces krystalizacji [100].

2.2.1. Granaty o strukturze $Ia\bar{3}d$

Związki granatów ziem rzadkich opisane są wzorem ogólnym $\{A_3\}[B_2](C_3)O_{12}$, gdzie nawiasy odzwierciedlają różną koordynację tlenową kationów. Nawiasy $\{ \}$ wskazują na ośmiokrotną koordynację kationów A, natomiast $[\]$ i $(\)$ odpowiednio sześciokrotną i czterokrotną koordynację kationów B i C. Miejsce kationu A jest zajmowane przez jony metali ziem rzadkich, a miejsce kationów B i C jest zajmowane przez jony Al^{3+} , Fe^{3+} i Ga^{3+} lub odpowiednie kombinacje tych atomów [116-121].

Podobnie jak w przypadku granatów występujących naturalnie, strukturę granatów ziem rzadkich $RE_3Al_5O_{12}$ badanych w ramach pracy doktorskiej opisuje grupa przestrzenna $Ia\bar{3}d$ (O_h^{10}). W skład komórki elementarnej wchodzi 8 jednostek formalnych $RE_3Al_5O_{12}$ (160 atomów), natomiast w komórce prymitywnej znajdują się 4 jednostki formalne (80 atomów) [116-121]. Struktura krystaliczna komórki elementarnej granatów ziem rzadkich została przedstawiona na przykładzie kryształu $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) na rysunku 2.9.



Rysunek 2.9. a) Struktura krystaliczna komórki elementarnej YAG z wyodrębnionymi w kolorze fioletowym tetraedrami AlO_4 oraz oktaedrami AlO_6 w kolorze turkusowym. Atomy Y są skoordynowane z 8 najbliższymi atomami O, które dzielą z dwoma tetraedrami AlO_4 i czterema oktaedrami AlO_6 . b) Lokalne otoczenie atomu Y z zaznaczonymi odległościami między atomami Y-O (d_1 i d_2) [116]

Jony Al^{3+} zajmują dwie nierównoważne pozycje krystalograficzne w strukturze granatu. Osiem jonów Al^{3+} zajmuje miejsca o symetrii oktaedrycznej (S6) i połączone są z 6 najbliższymi jonami tlenu O^{2-} . Natomiast 12 jonów Al^{3+} zajmuje miejsca o symetrii tetraedrycznej (S4) i połączone są z 4 najbliższymi jonami O^{2-} . Dwanaście jonów ziem rzadkich RE^{3+} zajmuje miejsca o symetrii dodektaedrycznej (D2) i połączone są z 8 najbliższymi jonami O^{2-} . Jony O^{2-} zajmują 48 pozycji krystalograficznych o symetrii (C1). Każdy z jonów RE^{3+} skoordynowany jest z 8 jonami O^{2-} , które dzielone są z sąsiednimi dwoma tetraedrami AlO_4 i czterema oktaedrami AlO_6 . W strukturze krystalicznej granatów ziem rzadkich występują dwie różne długości wiązań $\text{RE} - \text{O}$ (d_1 , d_2) powodujące deformację wielościanów REO_8 [116-122].

3. Metody wzrostu monokryształów i warstw krystalicznych

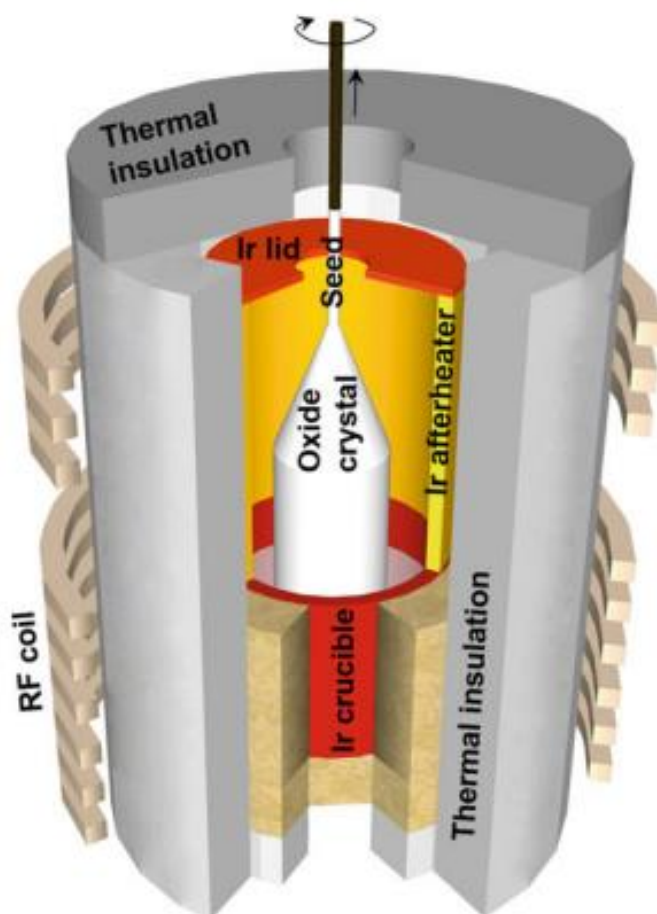
Kryształy można otrzymywać m.in. z różnych pierwiastków, stopów, związków organicznych, nieorganicznych oraz biologicznych. Związki wykorzystywane w procesie krystalizacji mogą być prostymi mieszaninami binarnymi lub układami wieloskładnikowymi charakteryzującymi się złożonością struktur molekularnych lub krystalicznych. W związku z powyższym metody wzrostu kryształów różnią się między sobą w zależności od właściwości termodynamicznych i kinetycznych układu. Ze względu na złożoność procesu krystalizacji technolodzy kładą duży nacisk na znajomość stosunków fazowych badanego układu. Podczas doboru odpowiedniej techniki wytwarzania kryształu należy wziąć pod uwagę np. czy związki topią się kongruentnie, przechodzą przemianę fazową poniżej temperatury topnienia oraz jak wysoką mają prężność par. Ogromne znaczenie mają również wymagania odnoszące się do wielkości, czystości oraz możliwości kontrolowania zdefektowania struktury. Obecnie dostępnych jest wiele zróżnicowanych metod syntezy kryształów. Jednym ze sposobów kategoryzacji metod krystalizacji jest podział ze względu na fazę, z której następuje krystalizacja. Wyróżniamy metody krystalizacji z fazy stałej, fazy ciekłej oraz z fazy gazowej. W przypadku wszystkich metod krystalizacji wzrost kryształów następuje gdy w układzie zostanie osiągnięty stan przesylenia lub przechłodzenia. Każda z wymienionych metod ma swoje wady oraz zalety. Najczęściej komercyjnie wykorzystywane są metody krystalizacji z fazy ciekłej. W przypadku tych metod zanieczyszczenia powstające podczas krystalizacji mogą pochodzić z materiału tygla, użytych substratów lub otaczającej atmosfery. Ponadto szybkość wzrostu jest znacznie wyższa w porównaniu z pozostałymi metodami [123-125]. Kryształy badane w ramach realizowanej pracy doktorskiej zostały otrzymane za pomocą metody Czochralskiego oraz metody Epitaksji z fazy ciekłej (Liquid Phase Epitaxy - LPE), dlatego w dalszej części pracy zostaną opisane najważniejsze aspekty tych dwóch metod.

3.1. Metoda Czochralskiego

Metoda Czochralskiego jest jedną z najstarszych i najpowszechniejszych metod wzrostu monokryształów. Została opracowana w roku 1916 przez Jana Czochralskiego. Metoda ta została odkryta dzięki przypadkowi. Jan Czochralski przez przypadek zanurzył stalówkę pióra w tyglu z roztopioną cyną, po czym zostało wyciągnięte srebrzyste włókno metaliczne. Nastąpiło spontaniczne zarodkowanie w szczelinie stalówki, która w późniejszym czasie została zastąpiona kapilarą. Tym sposobem otrzymane zostały kryształy cyny, ołowiu oraz cynku o długości 120-190 mm [123,126-128].

Metoda Czochralskiego polega na wyciąganiu kryształu z fazy ciekłej w kierunku przeciwnym do działania siły grawitacji. Krystalizowany materiał musi topić się kongruentnie oraz nie może wykazywać przejść fazowych pierwszego rodzaju poniżej temperatury topnienia. Zostaje on umieszczony w tyglu po czym topi się go wykorzystując grzanie oporowe lub indukcyjne. Piece grzane oporowo wykorzystywane są do otrzymywania kryształów o temperaturach topnienia poniżej 1600°C. Natomiast piece indukcyjne wykorzystują prądy wirowe do rozgrzewania tygla i pozwalają na osiąganie znacznie wyższych temperatur. Jedynym ograniczeniem jest temperatura topnienia tygla. Podczas wzrostu kryształu w roztopie występują niewielkie gradienty temperatury. Gdy cały krystalizowany materiał ulegnie stopieniu temperatura zostaje obniżona tak aby w centrum tygla na powierzchni roztopu odpowiadała ona temperaturze topnienia. Zorientowany zarodek o małej średnicy i temperaturze T_k , nieco niższej niż temperatura topnienia umieszczany jest na końcu pręta. Następnie doprowadza się do zetknięcia monokrystalicznej zarodki o małej średnicy z powierzchnią roztopionej substancji. Gdy ciecz zastygnie monokrystaliczny zarodek jest wyciągany z odpowiednio dobraną szybkością v (zwykle od 1 do 40 mm/h, w przypadku materiałów tlenkowych od 0,5 do 10 mm/h) i jednocześnie obracany z prędkością kątową ω , aby wyrównać niejednorodność rozkładu temperatury roztopu T_c , co pozwala uniknąć deformacji kryształu. Wyżej wymienione parametry procesu krystalizacji są odpowiednio regulowane, aby utrzymać stałą średnicę rosnącego kryształu lub stały przyrost jego masy. W rezultacie otrzymujemy cylindryczny monokryształ o orientacji krystalograficznej zarodka [123-124,126-129].

Zastosowanie pól magnetycznych podczas procesu krystalizacji pozwala na tłumienie konwekcji termicznej w roztopie, co ma bezpośredni wpływ na stabilność frontu krystalizacji i jakość otrzymywanego monokryształu. Dużym atutem stosowania tej metody jest możliwość ponownego przetapiania wsadu gdy jakość wyciągniętego monokryształu nie jest zadowalająca [126]. Schemat przedstawiający piec przeznaczony do wzrostu kryształów tlenkowych o wysokiej temperaturze topnienia oraz ideę procesu wzrostu monokryształów metodą Czochralskiego został przedstawiony na Rysunku 3.1.



Rysunek 3.1. Schemat przedstawiający piec przeznaczony do wzrostu kryształów tlenkowych o wysokiej temperaturze topnienia oraz ideę procesu wzrostu monokryształów metodą Czochralskiego. Piec składa się z: cewki indukcyjnej RF (RF coil), izolacji termicznej (Thermal insulation), tygla irydowego (Ir crucible), irydowej nagrzewnicy (Ir afterheater), irydowej pokrywy (Ir lid) [128]

Tygły wykorzystywane w procesie krystalizacji wykonane są z metali szlachetnych. Dla związków topiących się do 1500°C stosuje się tygły platynowe, które charakteryzują się małą reaktywnością chemiczną. Powyżej temperatury 1500°C w procesie krystalizacji wykorzystywane są tygły irydowe, czasami również tygły wolframowe oraz molibdenowe.

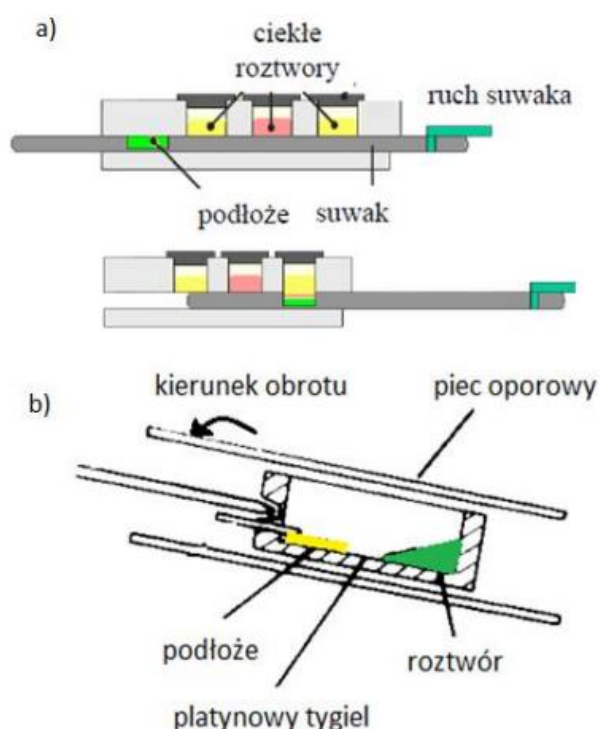
Tygle irydowe są jednak mniej odporne chemicznie i powinny być stosowane przy kontrolowanym ciśnieniu tlenu. Należy jednak pamiętać, że w przypadku syntezy kryształów tlenkowych dodatek tlenu musi być kontrolowany, żeby nie doszło do zmiany stechiometrii kryształu [126,128-129]. Ogromną zaletą tej metody jest możliwość stosowania atmosfery ochronnej, co umożliwia syntezę kryształów z materiałów reaktywnych, trudnotopliwych i kosztownych. Stosowanie atmosfery ochronnej w postaci argonu zapobiega utlenianiu materiałów podczas procesu topnienia oraz krystalizacji. Podczas krystalizacji materiałów posiadających dużą prężność par w pobliżu temperatury topnienia kryształu można regulować ciśnienie w komorze wzrostu za pomocą zwiększonego ciśnienia argonu. W celu zabezpieczenia powierzchni roztopu przed parowaniem stosuje się hermetyzację cieczową (Liquid Encapsulated Czochralski - LEC) np. tlenkiem boru B_2O_3 . Dodatkowym atutem tej metody jest szybkość wyciągania kryształu wynosząca 1-100 mm/h, co jest ważne podczas krystalizacji przemysłowej. Obecnie można otrzymywać monokrystaliczny krzem o średnicy 300 mm oraz długości 2 m [126,129].

Podczas krystalizacji mogą występować naprężenia stygnięcia, dlatego wyciągnięty fragment kryształu należy dogrzewać, żeby utrzymywać go w jednorodnej temperaturze. Działanie takie zapobiega powstawaniu gradientów temperatur mających wpływ na powstawanie naprężeń termicznych w kryształach. Istnieje również możliwość wystąpienia zjawiska segregacji domieszek. Krystalizacja z wykorzystaniem metody Czochralskiego pozwala na otrzymywanie kryształów bez kontaktu ze ściankami tygla co wpływa na zmniejszenie liczby potencjalnych defektów w kryształach [126,129].

Metoda Czochralskiego umożliwia otrzymywanie kryształów o dużych średnicach i wysokiej jakości strukturalnej, a koszty produkcji kryształu w przeliczeniu na jednostkę objętości są niskie. Wszystko to sprawia, że to jedna z najczęściej stosowanych metod otrzymywania kryształów na poziomie przemysłowym i laboratoryjnym [128].

3.2. Metoda Epitaksji z fazy ciekłej

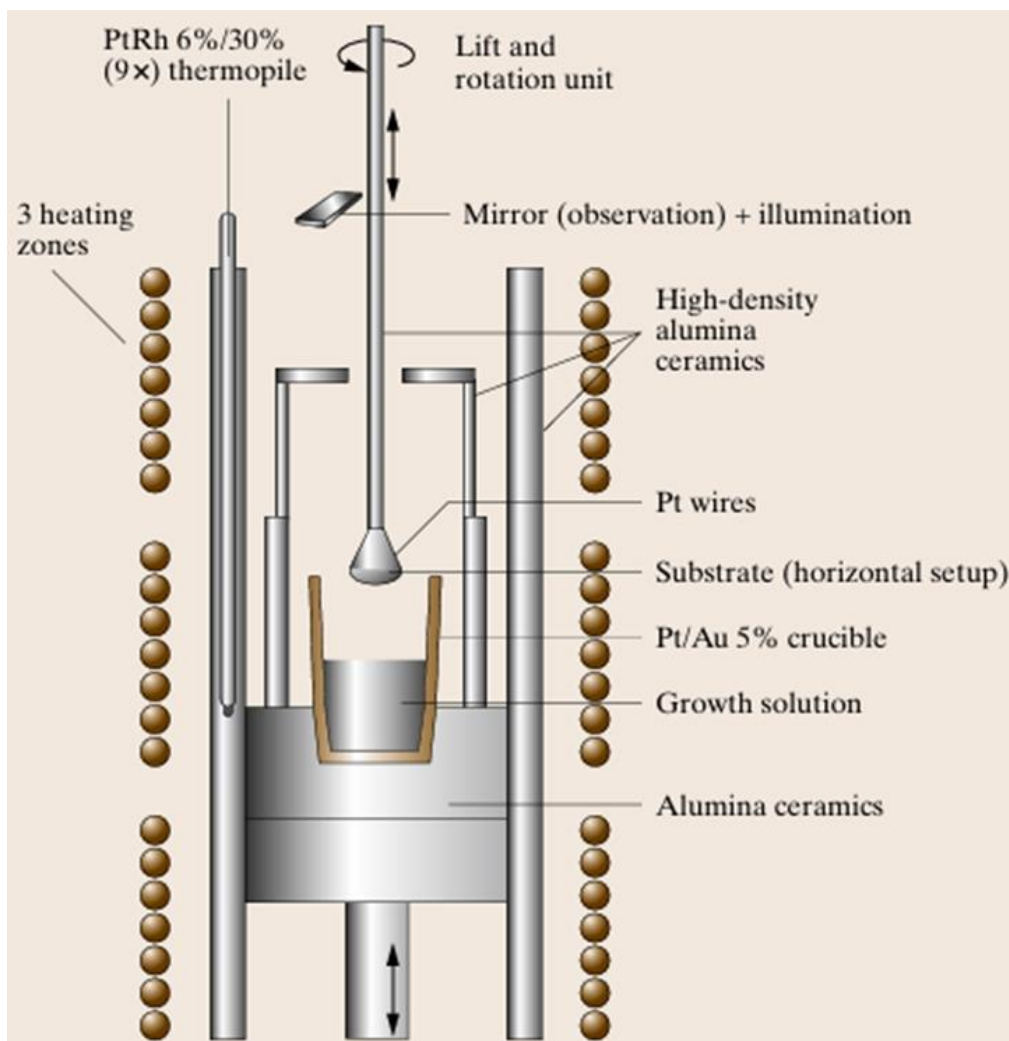
Metoda Epitaksji z fazy ciekłej (Liquid Phase Epitaxy - LPE) została opracowana przez H. Nelson'a w 1963 w Laboratorium RCA (Radio Corporation of America) podczas wzrostu cienkich warstw półprzewodnika GaAs na podłożu GaAs (homoepitaksja). Zastosował on poziomy tygiel grafitowy ze stopionym roztworem GaAs+Sn na jednym z końców. Gdy podłoże znajdujące się na drugim końcu tygla osiągnęło temperaturę 640°C piec został przechylony i stop spłynął na podłoże GaAs. Podłoże zostało schłodzone do około 400°C, piec powrócił do pierwotnego położenia, stopiony materiał odlany, a na podłożu powstała monokrystaliczna warstwa GaAs [123]. Do kontaktu roztworu z podłożem może dochodzić również poprzez przesuwanie. W technice tej materiał podłożowy przesuwany jest pod kolejnymi ciekłymi roztworami, a wzrost warstwy następuje sekwencyjnie podczas kontaktu podłoża z różnymi roztworami. Dwie powyższe techniki należą do najczęściej stosowanych podczas wzrostu warstw półprzewodnikowych [26,130-132]. Schemat blokowy aparatury LPE wykorzystywanej podczas wytwarzania cienkich warstw krystalicznych za pomocą techniki przechylenia oraz przesuwania przedstawiono na rysunku 3.2.



Rysunek 3.2. Schemat blokowy aparatury LPE a) kontakt roztworu z podłożem poprzez przesuwanie, b) kontakt roztworu z podłożem poprzez przechylenie [131]

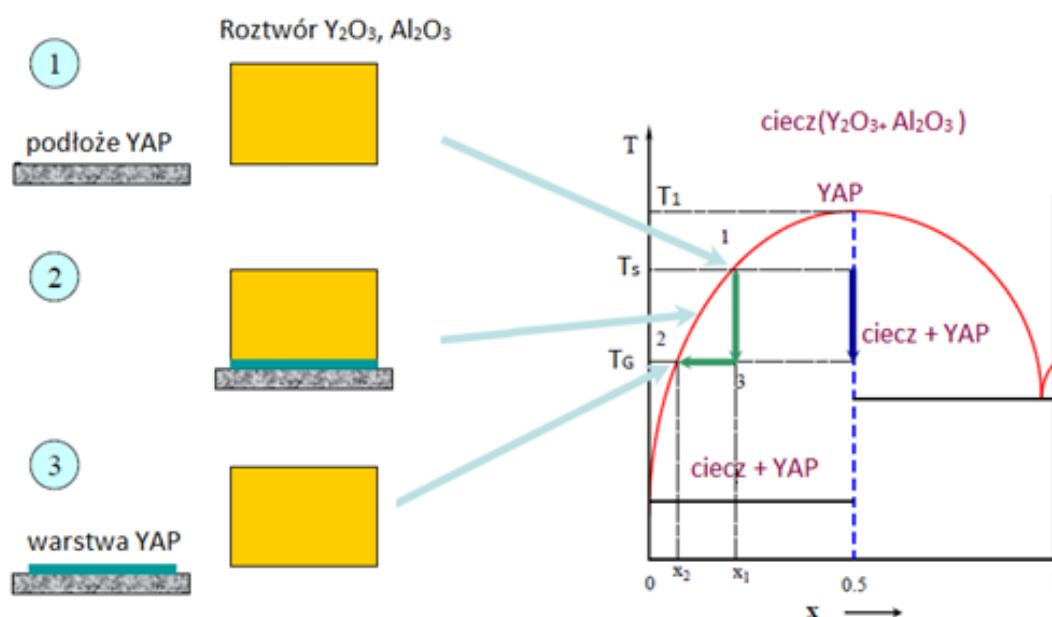
Metoda LPE jest z powodzeniem stosowana do produkcji warstw kryształów tlenkowych takich jak perowskity i granaty. W 1968 roku Linares jako pierwszy uzyskał warstwy krystaliczne granatu itrowo-żelazowego (YIG) o wysokiej jakości strukturalnej. Liczne prace prowadzone nad udoskonaleniem metody LPE doprowadziły do opracowania różnych technik wzrostu LPE. Metoda ta jest obecnie stosowana do wzrostu wielu kryształów tlenkowych np. nadprzewodników wysokotemperaturowych (HTSC), materiałów ferroelektrycznych i dielektrycznych oraz materiałów optycznych, elektrooptycznych i wykorzystujących nieliniowe efekty optyczne [133].

Wzrost warstw krystalicznych o strukturze perowskitu i granatu metodą epitaksji z fazy ciekłej odbywa się w warunkach przechłodzenia roztworu wysokotemperaturowego (poniżej temperatury likwidus). Przykładowo podczas krystalizacji perowskitu itrowo-glinowego YAP wykorzystuje się tlenki Y_2O_3 i Al_2O_3 , które zostają rozpuszczone w mieszaninie stopionych tlenków zwanej topnikiem. W przypadku perowskitów i granatów najczęściej topnikiem jest mieszanka tlenków $PbO - B_2O_3$ [4,8,14,19-21,24,26-27,44,47,53,59,66-68]. Najpopularniejszą wersją procesu epitaksji perowskitów i granatów z wysokotemperaturowego roztworu w warunkach izotermicznych jest metoda zanurzeniowa z zamocowanym poziomo podłożem, obracany ruchem rewersyjnym [133-134]. W procesie epitaksji wykorzystywane jest platynowe oprzyrządowanie (m.in. tygiel i uchwyt służący do mocowania podłoża). Schemat układu LPE wykorzystywanego podczas wytwarzania cienkich warstw krystalicznych za pomocą techniki zanurzeniowej przedstawiono na rysunku 3.3.



Rysunek 3.3. Schemat układu LPE wykorzystywanego podczas wytwarzania cienkich warstw krystalicznych za pomocą techniki zanurzeniowej. Układ LPE składa się z: ceramiki aluminiowych (Alumina ceramics), roztwór wzrostowy (Growth solution), tygiel Pt/Au 5% (Pt/Au 5% crucible), podłoże ustawione poziomo (Substrate (horizontal setup)), przewody Pt (Pt wires), ceramika aluminiowa o dużej gęstości (High-density alumina ceramics), lustro do obserwacji i oświetlania (Mirror (observation) + illumination), uchwyt podnoszący i obracający (Lift and rotation unit), termopara PtRh 6% / 30% (9x) (PtRh 6% / 30% (9x) thermopile), 3 strefy grzewcze (3 heating zones) [133]

Metoda epitaksji z fazy ciekłej często opisywana jest za pomocą diagramu fazowego układu dwuskładnikowego (np. Y_2O_3 i Al_2O_3), który tworzy w fazie stałej jeden związek (YAP), co zostało przedstawione na rysunku 3.4.



Rysunek 3.4. Diagram fazowy układu $Y_2O_3 - Al_2O_3$ [131]

Materiał wsadowy (Y_2O_3 i Al_2O_3) zostaje umieszczony w tyglu i stopiony. Następnie podnosi się temperaturę tygla do temperatury wyższej niż temperatura nasycenia roztworu T_s (temperatura w której nie obserwujemy wzrostu ani rozpuszczania zanurzonego w roztworze kryształu odpowiadającego składowi krystalizującej warstwy) o około $150^\circ C$. Temperaturę tą utrzymuje się przez około 12 godzin w celu zapewnienia całkowitego rozpuszczenia tlenków stanowiących fazę perowskitu lub granatu oraz odpowiednio wysokiego stopnia homogenizacji roztworu. Tygiel z wsadem podgrzewa się do temperatury $T_1 > T_s$. Gdy układ osiągnie temperaturę T_1 zapoczątkowane zostaje mieszanie wysokotemperaturowe roztworu z wykorzystaniem mieszadła. Po upływie czasu $0,5x$ (x - całkowity czas procesu krystalizacji) temperatura tygla z wsadem zostaje obniżona do temperatury T_g , w której zachodzić będzie wzrost warstwy z przesyconego roztworu (wykryształowanie nadmiarowego materiału wsadowego) lub podłoże ulegać będzie rozpuszczaniu, w przypadku gdy roztwór będzie roztworem nienasyconym. Dzieje się tak, ponieważ układ będzie dążył do osiągnięcia stanu równowagi znajdującej się w temperaturze T_g , gdzie posiada najmniejszą energię. Podczas obniżania temperatury tygla uchwyt z zamocowanym podłożem zostaje wprowadzony do pieca z prędkością 5-10 mm/min oraz obracany. Z licznych danych literaturowych wiadomo, że temperatura wzrostu warstw T_g powinna przekraczać $1000^\circ C$, aby ograniczyć domieszkowanie warstw jonami Pb^{2+} pochodzącymi z zastosowanego topnika $PbO - B_2O_3$ [4,8,14,19-21,24,26-

27,44,47,53,59,66-68,131,134-135]. Nukleacja musi mieć charakter heterogeniczny, czyli nowa faza monokryształu będzie powstawać na podłożu odtwarzając jego strukturę krystalograficzną. Defekty struktury krystalicznej podłoża np. dyslokacje, defekty punktowe, tarasy oraz odchylenia od orientacji mają wpływ na rozpoczęcie procesu wzrostu. Warunkiem koniecznym do zapoczątkowania procesu wzrostu warstwy jest wytworzenie przesylenia w roztworze poprzez wytworzenie gradientu temperatury. Powolne obniżanie temperatury będzie prowadzić do zmniejszenia rozpuszczalności materiału rozpuszczonego w rozpuszczalniku i zmiany fazy. Część substancji rozpuszczonej będzie przechodzić z roztworu do fazy stałej i krystalizować na podłożu. Prędkość wzrostu warstwy z fazy ciekłej ograniczona jest prędkością transportu masy do podłoża, z tego względu szybkość chłodzenia układu nie może przekroczyć pewnej granicznej wielkości. Gdy wyżej wymienione warunki nie zostaną spełnione może dochodzić do homogenicznego wzrostu i w efekcie nadmiarowy składnik może krystalizować w objętości roztworu, a nie na podłożu. Dlatego w celu optymalizacji procesu krystalizacji na podłożu stosuje się chłodzenie równowagowe. Oznacza to, że współczynnik chłodzenia musi być odpowiednio dobrany, aby układ znajdował się ciągle blisko stanu równowagi [131,135].

Zastosowanie metody LPE do wzrostu warstw perowskitów i granatów ma szereg zalet oraz ograniczeń. Największym wyzwaniem jest znalezienie odpowiedniego układu rozpuszczalników w którym materiał będzie krystalizował jako pierwszy oraz jako pojedyncza faza. Niezbędna jest szeroka wiedza dotycząca relacji fazowych w wybranym układzie. W przypadku kryształów o złożonym składzie, diagramy fazowe często nie są dostępne i bazuje się na doświadczeniu zdobytym empirycznie podczas pracy z podobnymi układami. Znalezienie odpowiedniego podłoża również nie jest łatwym zadaniem. Wzrost warstwy LPE odbywa się w pobliżu stanu równowagi, dlatego jest bardzo wrażliwy na zmianę parametrów procesu. W związku z powyższym podłoże powinno charakteryzować się stabilnością chemiczną i termiczną oraz brakiem występowania przejścia fazowego w pobliżu temperatury wzrostu. Ponadto współczynnik rozszerzalności cieplnej dla podłoża i krystalizowanej warstwy powinien mieć zbliżoną wartość. Podczas projektowania procesu wzrostu warstw trzeba wziąć pod uwagę również niedopasowanie sieciowe ($\Delta a = a_{substrate} - a_{film}$) występujące między podłożem, a krystalizującą warstwą. W przypadku dużego niedopasowania sieci Δa będzie dochodziło do pęknięć lub proces krystalizacji nie będzie zachodził [134].

Wykorzystanie metody LPE do wzrostu warstw złożonych tlenków, węglików lub azotków wymaga od technologów podejścia interdyscyplinarnego oraz szerokiej wiedzy z zakresu termodynamiki, chemii roztworów oraz znajomości podstaw krystalografii. Do zalet metody LPE można zaliczyć:

- a) proces wzrostu zachodzi w atmosferze utleniającej,
- b) materiałami wyjściowymi są względnie łatwo dostępne tlenki,
- c) otrzymywane warstwy charakteryzują się wysoką jakością strukturalną (niska koncentracja defektów punktowych oraz niska gęstość dyslokacji, niska ilość zanieczyszczeń),
- d) automatyczna kontrola stechiometrii,
- e) jednorodne rozmieszczenie domieszek w warstwie,
- f) skład warstw może być modyfikowany w bardzo szerokim zakresie,
- g) szybkość wzrostu warstw wynosi kilka $\mu\text{m}/\text{min}$,
- h) uzyskiwane warstwy mogą osiągać grubość od 500 nm do mm.

Metoda LPE jak każda metoda krystalizacji ma również swoje wady do których zaliczyć można:

- a) minimalna grubość warstw jakie można uzyskać to około 500 nm,
- b) metoda jest nieprzydatna w przypadku wzrostu układów heterostrukтурalnych i wielowarstwowych,
- c) występowanie interfejsu między warstwą krystaliczną a podłożem,
- d) metoda wrażliwa na występowanie defektów strukturalnych podłoża,
- e) konieczność uwzględnienia niedopasowania sieciowego między warstwą a podłożem,
- f) materiał wsadowy musi topić się kongruentnie [26,133-135].

4. Spektroskopia Ramana

Padające fotony oddziałując z siecią krystaliczną lub cząsteczką mogą ulegać rozpraszaniu elastycznemu lub nieelastycznemu. Przeważająca większość fotonów ulega rozpraszaniu elastycznemu zwanemu rozpraszaniem Rayleigha, a energia rozproszonego fotonu równa jest energii fotonu padającego. Dochodzi jedynie do zmiany kierunku propagacji fotonu. Gdy energia fotonu rozproszonego (energia jest proporcjonalna do częstotliwości) nie jest równa energii fotonu padającego oraz zmienia ulega kierunek propagacji fotonu padającego, mówimy o rozpraszaniu nieelastycznym zwanym rozpraszaniem Ramana [136-140].

Podczas procesu rozpraszania fotonu dochodzi do zmiany częstotliwości kołowej fotonu rozproszonego ω_{scat} , którą można opisać następującym równaniem:

$$\omega_{scat} = \omega_p \pm \omega_{osc} \quad (4.1)$$

gdzie ω_p jest częstotliwością kołową fotonu padającego, a ω_{osc} to częstotliwość kołowa drgań sieci krystalicznej lub cząsteczki. Znak ($\pm$) w równaniu 4.1 określany jest przez zasadę zachowania energii. Gdy energia fotonu rozproszonego jest niższa od energii fotonu padającego mówimy o stokesowskim rozpraszaniu Ramana. Natomiast antystokesowskie rozpraszanie Ramana występuje gdy energia fotonu rozproszonego jest większą od energii fotonu padającego.

W procesie rozpraszania Ramana zachowany musi zostać również pęd, co wyrazić można w postaci wektora falowego:

$$\vec{k}_{scat} = \vec{k}_p \pm \vec{q} \quad (4.2)$$

gdzie $\vec{k}_{scat}$ jest wektorem falowym światła rozproszonego, $\vec{k}_p$ jest wektorem falowym światła padającego oraz $\vec{q}$ wektorem falowym fononu lub drgania molekularnego.

Przyłożenie zewnętrznego pola elektromagnetycznego do kryształu lub cząsteczki może prowadzić do modyfikacji lub zaburzenia rozkładu ładunku elektrycznego w zależności od zdolności cząsteczki do tworzenia dipoli elektrycznych, które mogą być anizotropowe. Właściwości anizotropowe cząsteczek lub kryształów nazywane są polaryzowalnością. Zjawisko procesu rozpraszania Ramana związane jest bezpośrednio z modulacją polaryzowalności lub

w przypadku drgań sieci krystalicznej z podatnością dielektryczną. W przypadku drgań sieci krystalicznej należy uwzględnić wektor polaryzacji materiału $\vec{P}$

$$P_j^{(1)} = \varepsilon_0 \chi_{jk}^{(1)} E_k \quad (4.3)$$

gdzie indeksy dolne j oraz k oznaczają składowe wektora polaryzacji w kierunkach x , y oraz z . Składowa j wektora $\vec{P}$ związana jest z oscylującym wektorem $\vec{E}$ pola elektrycznego, ε_0 jest przenikalnością elektryczną próżni, a χ_{jk} jest podatnością dielektryczną materiału. Natomiast indeks górny (1) oznacza wkład pierwszego rzędu do polaryzacji.

Tensor polaryzowalności jest funkcją współrzędnych jądrowych, które są zależne od częstotliwości występujących drgań. Gdy założymy, że zaburzenie jest małe to zależność ta może być przedstawiona w postaci szeregu Taylora względem współrzędnych drgań:

$$\begin{aligned} \chi_{jk}^{(1)}(\vec{k}_p, \omega_p) &\approx \chi_{jk}^{(1)}(\vec{k}_p, \omega_p)_{\vec{u}=0} \\ &+ u_l \left(\frac{\partial \chi_{jk}^{(1)}(\vec{k}_p, \omega_p)}{\partial u_l} \right)_{\vec{u}=0} + u_l u_m \left(\frac{\partial^2 \chi_{jk}^{(1)}(\vec{k}_p, \omega_p)}{\partial u_l \partial u_m} \right)_{\vec{u}=0} + \dots \dots \dots \end{aligned} \quad (4.4)$$

gdzie $\vec{u}$ jest wektorem opisującym przemieszczenia jądra atomowego, indeksy dolne j , k , l opisują współrzędne przestrzenne.

Pole elektryczne opisujące padające promieniowanie można przedstawić za pomocą poniższego wzoru:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{k}_p, \omega_p) \cos(\vec{k}_p \cdot \vec{r} - \omega_p t) \quad (4.5)$$

Natomiast przesunięcie jądra atomowego opisać można w postaci wzoru:

$$\vec{u}(\vec{r}, t) = \vec{u}(\vec{q}, \omega_{osc}) \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_{osc} t) \quad (4.6)$$

Dokonując podstawienia równań (4.4), (4.5) i (4.6) do równania (4.3) otrzymamy równanie opisujące zależność wektora polaryzacji od czasu w następującej postaci:

$$P_j(\vec{r}, t, \vec{u}) = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \left(\frac{\partial \chi_{jk}^{(1)}(\vec{k}_p, \omega_p)}{\partial u_l} \right)_{\vec{u}=0} u_l(\vec{q}, \omega_{osc}) E_k(\vec{k}_p, \omega_p) \quad (4.7)$$

$$x \{ \cos[(\vec{k}_p + \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_p + \omega_{osc})t] + \cos[(\vec{k}_p - \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_p - \omega_{osc})t] \}$$

Powyższe równanie zawiera człon opisujący składową stokesowską ($\omega_p - \omega_{osc}$) i antystokesowską ($\omega_p + \omega_{osc}$) rozpraszania Ramana. W przypadku rozproszenia stokesowskiego część energii fotonu padającego zostaje przekazana do sieci krystalicznej, w skutek czego wzrasta liczba obsadzeń stanów fononowych. Natomiast w procesie antystokesowskim liczba obsadzeń stanów fononowych maleje, a energia fononu przekazywana jest padającemu promieniowaniu. Prawdopodobieństwo wystąpienia procesu rozpraszania Stokesa i antyStokesa jest silnie zależne od początkowej liczby obsadzeń stanów fononowych. W temperaturze pokojowej dominować będzie proces stokesowski.

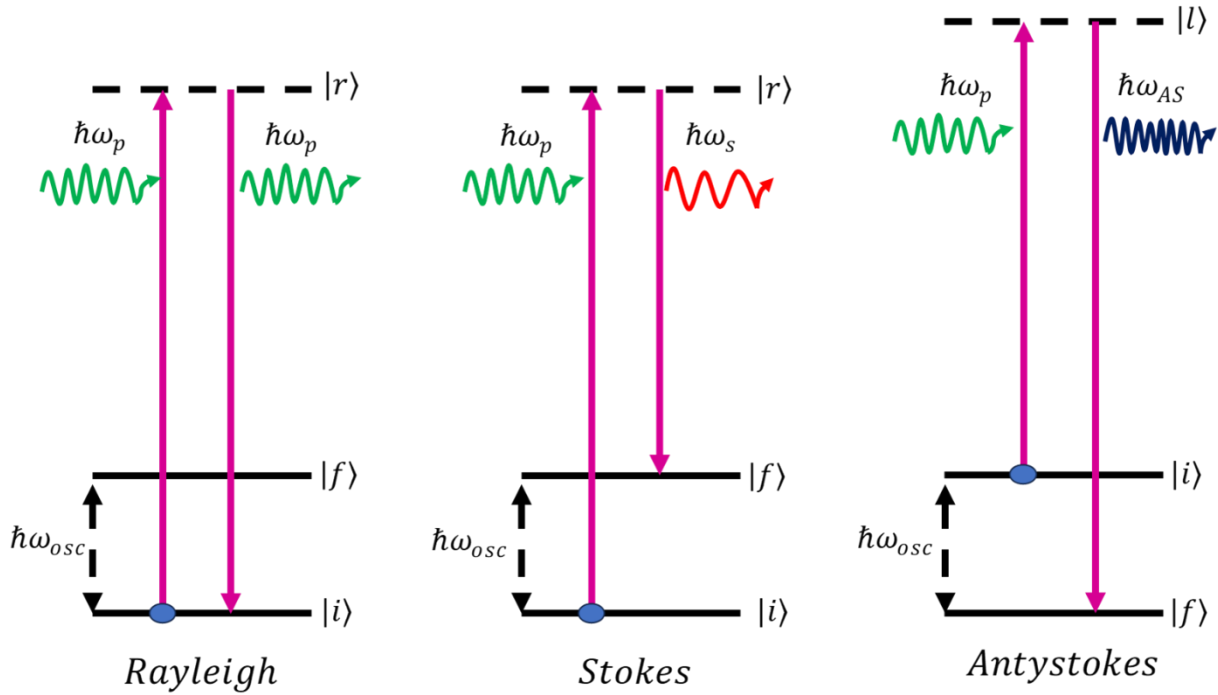
Traktując fonony występujące w kryształach jak układy bozonowe i korzystając z członów równania (4.7) opisujących składową stokesowską i antystokesowską rozpraszania Ramana oraz z statystyki Bosego-Einsteina można wyznaczyć stosunek natężenia promieniowania antystokesowskiego do stokesowskiego z poniższej zależności:

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = \left(\frac{\omega_p + \omega_{osc}}{\omega_p - \omega_{osc}} \right)^4 e^{\left(-\frac{\hbar \omega_{osc}}{kT} \right)} \quad (4.8)$$

gdzie I_{AS} - natężenie promieniowania antystokesowskiego, I_S - natężenie promieniowania stokesowskiego, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ – zredukowana stała Plancka, k - stała Boltzmana, T - temperatura ośrodka rozpraszającego

Prawdopodobieństwo wystąpienia rozpraszania Ramana jest bardzo małe. Jedynie 1 na 10^8 padających fotonów ulega spontanicznemu rozproszeniu Ramana [136].

Kwantowo-mechaniczny opis rozpraszania Ramana zakłada, że energia oscylacyjna cząsteczek lub fononów występuje w postaci dyskretnych kwantów energii [136,137]. Schemat procesu rozpraszania Rayleigha i rozpraszania Ramana z emisją stokesowską ω_S i antystokesowską ω_{AS} został przedstawiony na rysunku 4.1.



Rysunek 4.1. Schemat procesu rozpraszania Rayleigha i Ramana z emisją stokesowską ω_S i antystokesowską ω_{AS} . Rysunek stworzony na podstawie [136]

Foton o energii $\hbar\omega_p$ padający na kryształ lub cząsteczkę nie pasuje do żadnej z możliwych różnic pomiędzy poziomami energetycznymi kryształu lub cząsteczki. Padające promieniowanie prowadzi do deformacji chmury elektronowej kryształu lub cząsteczki i chwilowo podnosi ich energię do poziomu stanu wirtualnego oznaczonego jako $|r\rangle$ (rozpraszanie Rayleigha i emisja stokesowska) lub $|l\rangle$ (emisja antystokesowska). Należy pamiętać, że stany wirtualne nie odpowiadają stanom energetycznym układu, są jedynie stanami pośrednimi. Przejście z wirtualnego stanu wzbudzonego do stanu końcowego może nastąpić w dowolnym momencie i do dowolnego możliwego stanu końcowego [136]. Gdy wzbudzona cząsteczka powraca do poziomu wyjściowego mamy do czynienia z rozpraszaniem Rayleigha. Jeżeli energia stanu wirtualnego zostanie wykorzystana na wzbudzenie drgania normalnego to energia kwantu promieniowania rozproszonego zostanie pomniejszona o energię $\hbar\omega_{osc}$. W takiej sytuacji mówimy o występowaniu składowej stokesowskiej rozpraszania Ramana o energii $\hbar\omega_S = \hbar(\omega_p - \omega_{osc})$. Składowa antystokesowska rozpraszania Ramana występuje gdy cząsteczka znajdująca się w wzbudzonym stanie oscylacyjnym, po oddziaływaniu z promieniowaniem powróci ze stanu wirtualnego do podstawowego. W tym

wypadku energia promieniowania rozproszonego będzie sumą energii promieniowania wzbudzającego i energii oscylacji $\hbar\omega_{AS} = \hbar(\omega_p + \omega_{osc})$ [136-140].

Pamiętać należy, że w przypadku rozpraszania Ramana przejścia między pewnymi stanami kwantowymi są zabronione. W strukturach z grupą przestrzenną, która ma symetrię inwersyjną (tzn. centrosymetryczna struktura krystaliczna) stany początkowe i końcowe mają tę samą parzystość i wykluczają się wzajemnie z przejściami absorpcyjnymi (przejścia optycznie czynne). W materiałach nie wykazujących symetrii inwersyjnej te same przejścia mogą być aktywne ramanowsko jak i optycznie czynne. Natomiast w przypadku cząsteczek liniowych symetryczne mody związane z drganiami rozciągającymi lub zginającymi są aktywne ramanowsko, ale nieaktywne optycznie. Sytuacja jest odwrotna w przypadku modów antysymetrycznych. Dla cząsteczek nieliniowych zasada wzajemnego wykluczania nie jest tak widoczna jak w przypadku cząsteczek liniowych [136,140].

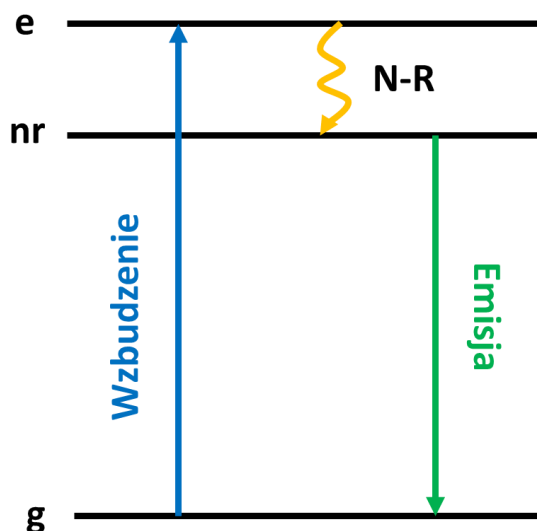
5. Wysokorozdzielcza luminescencja

Zjawisko luminescencji polega na emisji światła w postaci promieniowania ultrafioletowego (UV), widzialnego (Vis) lub podczerwonego (IR) przez cząsteczkę lub materiał po wcześniejszej absorpcji energii. Luminescencja może być spowodowana przez absorpcję fotonów, reakcje chemiczne lub biomechaniczne, promieniowanie lub naprężenia występujące w kryształach, ale nie powstaje w wyniku ogrzewania. Długość fali emitowanego promieniowania jest większa od długości fali promieniowania wzbudzającego ($\lambda_{emi} > \lambda_{exc}$) oraz jest charakterystyczna dla danego ośrodka luminescencji [141-143].

Luminescencja materiałów nieorganicznych składa się z następujących procesów: absorpcji i wzbudzenia, transferu energii oraz emisji. Elektron, który po pochłonięciu energii został przeniesiony do stanu wzbudzonego może powrócić do stanu podstawowego, poprzez dwa procesy. Jednym z nich jest mechanizm przejścia nieradiacyjnego (transferu bezpromienistego) energii związany z drganiami sieci krystalicznej - fonony. Oddawana przez elektron energia ulega rozproszeniu poprzez ruchy translacyjne, obrotowe i wibracyjne atomów. Proces ten zachodzi w czasie 10^{-11} do 10^{-10} s. Drugim przykładem mechanizmu relaksacji są procesy radiacyjne, w których energia uwalniana jest w postaci emitowanego fotonu. To właśnie procesy radiacyjne zwane są luminescencją [142].

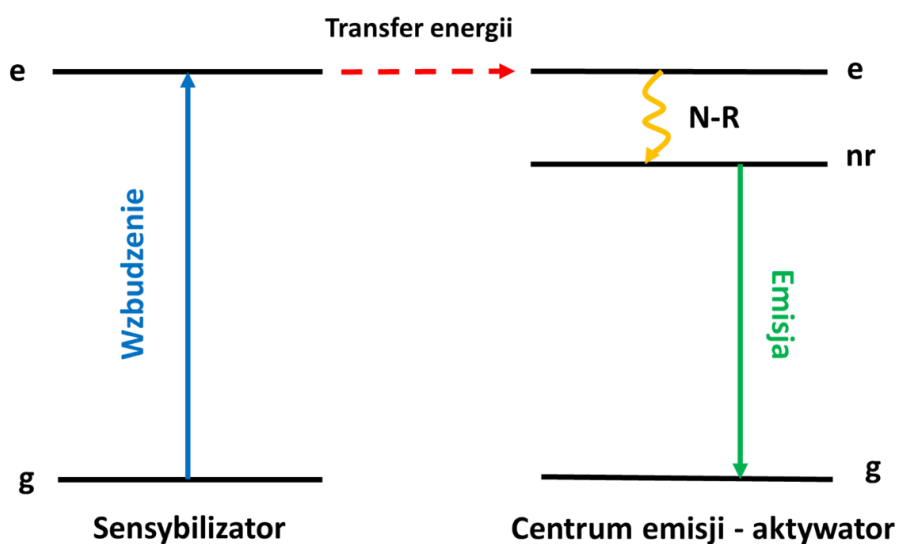
Większość materiałów luminescencyjnych składa się z matrycy oraz jonów domieszek (np. jony lantanowców) zwanych aktywatorami. Matryca może pełnić dwie różne role - definiuje przestrzenne położenie jonów aktywatora lub aktywnie uczestniczy w procesach luminescencji wpływając na zachowania spektroskopowe aktywatora. W tym drugim przypadku matryca ma wpływ na kształtowanie struktury poziomów energetycznych aktywatora oraz wprowadza drgania o różnych energiach (fonony) mające wpływ na kinetykę zjawiska luminescencji [142]. Podczas występowania prostego zjawiska luminescencji przedstawionego na rysunku 5.1 promieniowanie wzbudzające absorbowane jest przez jony aktywatora (A) do matrycy powodując wzbudzenie elektronu ze stanu podstawowego (g) do stanu wzbudzonego (e). Elektron przechodzi do niżej położonego stanu wzbudzonego (nr), w efekcie czego nadmiarowa energia wzbudzenia jest rozpraszana bez emisji promieniowania poprzez relaksację niepromienistą (N – R) między poziomami $e \rightarrow nr$. Następnie dochodzi do

relaksacji radiacyjnej (emisja promieniowania), a elektron przechodzi do stanu podstawowego $nr \rightarrow g$.



Rysunek 5.1. Schemat procesu absorpcji i emisji w aktywatorze. Schemat stworzony na podstawie [142]

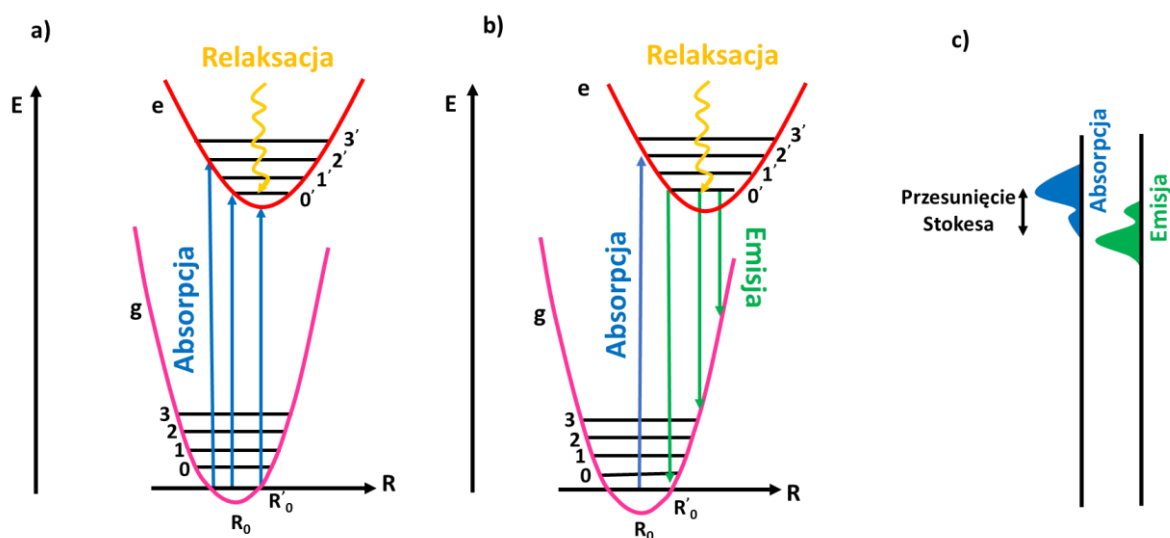
Luminescencja w kryształach może być efektem występowania tzw. luminescencji sensybilizowanej. Schemat procesu luminescencji sensybilizowanej został przedstawiony na rysunku 5.2.



Rysunek 5.2. Schemat procesu luminescencji spowodowanej transferem energii z sensybilizatora do centrum emisji (luminescencja sensybilizowana). Schemat stworzony na podstawie [142]

Podczas tego procesu następuje absorpcja energii i przejście elektronu ze stanu podstawowego do stanu wzbudzonego $g \rightarrow e$ aktywatora zwanego sensybilizatorem. Następnie dochodzi do transferu energii z sensybilizatora do wyżej położonego poziomu wzbudzonego centrum luminescencji (centrum luminescencji nazywamy jony drugiego aktywatora z którego następuje emisja). Elektron przechodzi do niżej położonego stanu wzbudzonego (nr) centrum emisji. Między poziomami $e \rightarrow nr$ dochodzi do relaksacji niepromienistej ($N - R$). Następnie elektron przechodzi ze stanu wzbudzonego do stanu podstawowego centrum emisji $nr \rightarrow g$, a przejściu temu towarzyszy emisja promieniowania [142].

W przypadku widma absorpcji i emisji ciał stałych bardzo często obserwuje się szerokie pasma, a nie izolowane linie absorpcji i emisji. Widoczne jest również przesunięcie maksimum pasma absorpcji względem pasma emisji dla tego samego stanu wzbudzonego zwane przesunięciem Stokesa. Występowanie szerokich pasm może być związane z istnieniem dyskretnych poziomów energetycznych w ciałach stałych, lokalną nierównoważnością symetrii położeń zajmowanych przez jony aktywatora [142-143]. Schemat obrazujący diagram współrzędnych konfiguracyjnych dla pojedynczego jonu lantanowca będącego centrum luminescencji oraz przesunięcie Stokesa występujące między pasmami absorpcji i emisji przedstawiono na rysunku 5.3.



Rysunek 5.3. Schemat obrazujący diagramy współrzędnych konfiguracyjnych dla pojedynczego lantanowca będącego centrum luminescencji przedstawiający a) trzy niebieskie strzałki pionowe (przejścia absorpcyjne), b) trzy zielone strzałki pionowe (przejścia emisyjne) oraz c) przesunięcie Stokesa występujące między maksimami pasm absorpcji i emisji. Schemat stworzyny na podstawie [142]

Rzędna E to energia układu aktywator-ligand, natomiast R to współrzędna konfiguracyjna - reprezentuje w sposób ogólny odległość międzyatomową (definiuje konfigurację ligandów). Dla małych przemieszczeń centralny jon będzie zachowywał się jak oscylator harmoniczny. Stany elektronowe można przedstawić w postaci paraboli. Odległość między jonom centralnym, a ligandem oznaczona została jako R_0 dla stanu g oraz R'_0 dla pierwszego stanu wzbudzonego e . Poziome wibracyjne dla obu stanów g oraz e oznaczono odpowiednio jako $0, 1, 2, 3$ oraz $0', 1', 2', 3'$. Pionowymi, niebieskimi strzałkami oznaczono przejścia absorpcyjne wzbudzające pojedynczy jon (aktywator) ze stanu g do stanu wzbudzonego e . Natomiast zielonymi strzałkami oznaczono elektronowe przejścia ośrodka z najniższych poziomów wibracyjnych stanu wzbudzonego e do stanu podstawowego g zwane emisją. Procesy absorpcji, emisji oraz relaksacji obejmują wszystkie centra luminescencji (jony lantanowców) w ciele stałym. Drgania sieci krystalicznej matrycy mają różne energie więc w różny sposób oddziałują, co ma wpływ na położenie każdego centrum luminescencji. Powodują również różne przejścia radiacyjne zależne od wartości przyjętych przez współrzędne R [142].

Gdy materiał luminescencyjny zostanie schłodzony do temperatury 0 K to w widmie będą obecne jedynie przejścia elektronowe występujące pomiędzy najniższym poziomem stanu podstawowego a najniższym poziomem stanu wzbudzonego. W wyższych temperaturach obserwujemy sprzężenie drgań związanych z przejściami elektronowymi tworzonymi przez wszystkie centra luminescencji tworzące pasma absorpcji oraz emisji w całym zakresie wartości energii. Różnicę energii obserwowaną między maksimum pasma absorpcji a maksimum pasma emisji nazywana jest przesunięciem Stokesa (istnieje przesunięcie między parabolami obrazującymi stany g oraz e - rysunek 5.3) [142].

5.1. Przejścia wewnątrzkonfiguracyjne 4f-4f i międzykonfiguracyjne 5d-4f jonów lantanowców w matrycach krystalicznych

Występowanie zjawiska luminescencji jest szczególnie ważne w przypadku trójwartościowych jonów lantanowców (Ln^{3+}). Pierwszym z lantanowców jest lantan ^{57}La posiadający konfigurację elektronową $[\text{Xe}]5d^1 6s^2$. Wszystkie 15 jonów lantanowców ma niezaplonioną powłokę 4f ekranowaną przez zewnętrzne podpowłoki 5s i 5p, które są całkowicie wypełnione. Jest to związane z unikatowymi właściwościami optycznymi i elektrooptycznymi tych pierwiastków. W przypadku lantanowców wraz z wzrostem liczby atomowej wzrasta wypełnienie powłoki 4f [141-143].

Jony lantanowców zalicza się do układów wieloelektronowych, dla których przedstawić możemy konkretne stany elektronowe za pomocą symboli termów atomowych. Termy atomowe to konkretne poziomy energetyczne charakteryzujące się określonymi wartościami liczb kwantowych. Termy opisać można za pomocą ogólnego symbolu:

$$^{2S+1}L_J \quad (5.1)$$

gdzie $(2S + 1)$ to wielokrotność termu (krotna degeneracja nazywana multipletowością), S - całkowity spinowy moment pędu, L - wypadkowy moment pędu (oznaczenia analogiczne jak w przypadku stanów elektronowych, dla $L = 0, 1, 2, 3$ itd. stosuje się oznaczenia S, P, D, F itd. z pominięciem litery J). Natomiast J jest całkowitym momentem pędu elektronów (wektorowa suma orbitalnego i spinowego momentu pędu) i przyjmuje wartości w zakresie od $L + S$ do $|L - S|$ [142-143].

Poziomy energetyczne jonów lantanowców w kryształach mogą być modyfikowane przez otaczające pole krystaliczne, co może mieć znaczący wpływ na właściwości luminescencyjne jonów (Ln^{3+}). W związku z powyższym należy najpierw określić poziomy energetyczne jonów (Ln^{3+}) w stanie swobodnym. Większość linii emisji dotyczy przejść wewnątrzkonfiguracyjnych 4fⁿ dlatego Hamiltonian jonu wieloelektronowego (przy założeniu, że jądro atomowe jest nieruchome) w polu magnetycznym można zapisać w postaci:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \lambda L \cdot S \quad (5.2)$$

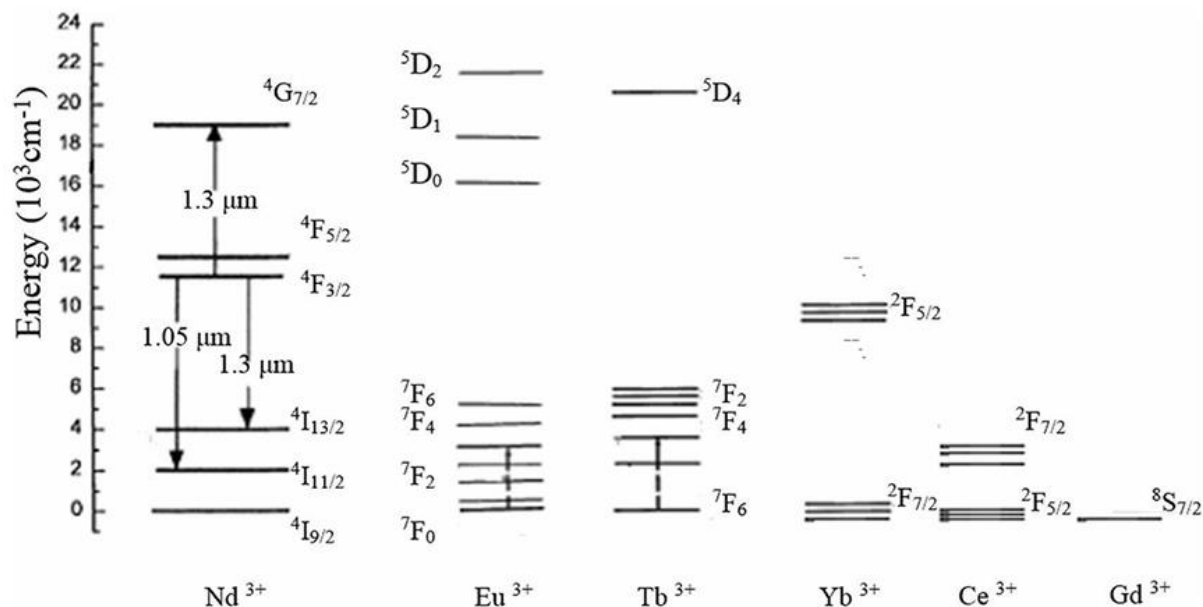
Pierwszy człon powyższego równania opisuje energię kinetyczną elektronów dla $i = 1, 2, \dots, n$ elektronów trafiający na powłoki f, d itd. Drugi człon równania opisuje energię Coulomba jądra atomowego. Trzeci człon opisuje energię kulombowskiego odpychania elektronów (oddziaływania elektrostatyczne) gdzie występowanie czynnika $\frac{1}{2}$ uzasadnione jest zakazem Pauliego. Człon czwarty opisuje oddziaływanie spin-orbita uwzględniając wszystkie elektrony, gdzie λ jest znane jako parametr spin-orbita, L to całkowity orbitalny moment pędu, a S - całkowity spinowy moment pędu. Oddziaływanie to jest często oznaczane jako H_{so} [142-143].

W przypadku jonów (Ln^{3+}) siła oddziaływań spin-orbita jest znacznie mniejsza niż siła oddziaływań elektrostatycznych, jednak należy wziąć je pod uwagę ze względu na występujące sprzężenie między spinowym i orbitalnym momentem pędu (S i L). Oznacza to, że poziomy energetyczne jonów (Ln^{3+}) w przypadku występowania braku oddziaływania spin-orbita charakteryzują się różnymi termami ^{2S+1}L [142-143].

Teoria pola krystalicznego zakłada, że jony magnetyczne, którymi są również jony (Ln^{3+}) zajmujące różne miejsca w sieci krystalicznej będą poddane wpływom sąsiednich jonów (ligandów). Pole krystaliczne jest lokalnym polem elektrycznym generowanym przez otaczające atomy. Dla niektórych kombinacji jonów domieszki i matrycy efektem działania lokalnego pola krystalicznego jest występowanie rozszczepienia zdegenerowanych stanów energetycznych dla jonów (Ln^{3+}) wynikające z wpływu pola krystalicznego, co może prowadzić do poszerzeni linii w widmach emisji. W widmach materiałów luminescencyjnych zawierających trójwartościowe jony (Ln^{3+}) rozmieszczone w sieci krystalicznej obserwujemy ostre linie związane z przejściami elektronów między powłokami 4f – 4f. Zjawisko to jest konsekwencją występowania ekranowania niezapełnionej powłoki 4f przez zapełnione podpowłoki 5s i 5p. Jeśli jony (Ln^{3+}) osadzone są w matrycy krystalicznej to oddziaływania spin-orbita (H_{so}) są silniejsze w przypadku elektronów znajdujących się bliżej jądra atomowego, a efekty wywoływane przez występowanie pola krystalicznego (H_{cryst}) są małe. Jednakże oddziaływanie pola krystalicznego oraz oddziaływanie spin-orbita należy uwzględnić we wzorze opisującym Hamiltonian jonu wieloelektronowego [142-143]:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} + H_{so} + H_{cryst} \quad (5.3)$$

Na rysunku 5.4 przedstawiono diagram Dieke poziomów energetycznych jonów Nd^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Yb^{3+} , Ce^{3+} i Gd^{3+} .



Rysunek 5.4. Diagram Dieke poziomów energetycznych jonów Nd^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Yb^{3+} , Ce^{3+} i Gd^{3+} [142]

W przypadku jonów (Ln^{3+}) przedstawionych na powyższym diagramie energetycznym wpływ pola krystalicznego jest bardzo mały, ale powoduje rozszczepienie poziomów energetycznych. Z wyjątkiem jonu Gd^{3+} , który ma 7 elektronów na powłoce 4f w związku z czym poziom $^8\text{S}_{7/2}$ stanu podstawowego jest stanem stabilnym. Przejścia elektronowe między powłokami 4f są słabo zależne od pola krystalicznego i efektów kowalencyjnych czyli zmiana współrzędnych konfiguracyjnych między stanem podstawowym i wzbudzonym jest bardzo mała lub równa zero ($\Delta R = R(e) - R(g) \sim 0$). Widma absorpcji i emisji będą zatem przedstawiały wąskie pasma [142-143].

W widmach absorpcji i emisji jonów (Ln^{3+}) obserwujemy również przejścia międzykonfiguracyjne 5d – 4f, które są dozwolone przez regułę wyboru Laporte’a. Reguła ta mówi, że przejścia elektronowe między dwoma stanami gerade (g-orbitale o parzystej parzystości) lub ungerade (u-orbitale o nieparzystej parzystości) są zabronione. Natomiast przejścia elektronowe między stanem gerade (g) i ungerade (u) są dozwolone. Innymi słowy reguła Laporte’a mówi o tym, że jedynymi dozwolonymi przejściami elektronowymi są przejścia, którym towarzyszy zmiana parzystości. Przejścia takie obserwujemy w przypadku

jonów (Ln^{3+}), które mogą łatwo ulegać utlenianiu (np. Sm^{2+} , Yb^{2+} , Eu^{2+} , Ce^{3+} , Tb^{3+} , Pr^{3+}). Pasma emisyjne dla tych przejść są szerokie, a położenia pasm są wrażliwe na otoczenie jonów aktywatora w sieci krystalicznej matrycy. Powoduje to przesunięcie energii środka orbitali 5d ze względu na występowanie efektu nefeloauksetycznego będącego miarą stopnia delokalizacji elektronów d z jonu metalu na ligandy i stosunkowo dużego rozszczepienia energii orbitali 5d powodowanego działaniem pola krystalicznego [142-143]. Dobrym przykładem jest szerokie pasmo występujące w widmach emisji kryształu YAG:Ce z maksimum około 535 nm. Pasma to jest związane z występowaniem przejścia 5d – 4f dla jonu Ce^{3+} . Jony Ce^{3+} mają nisko położone stany energetyczne $^2\text{F}_{5/2}$ oraz $^2\text{F}_{7/2}$, a emisja jest wynikiem nałożenia się dwóch pasm powstających w wyniku przejścia elektronowego z najniższego poziomu energetycznego 5d do stanów multipletowych $^2\text{F}_{5/2}$ i $^2\text{F}_{7/2}$. Emisja ta ma krótki czas życia około 20 ns, ponieważ spowodowana jest orbitalnie dozwolonym przejściem elektronowym 5d – 4f, w przeciwieństwie do zabronionych przejść 4f – 4f mających dłuższy czas życia radiacyjnego w zakresie mikrosekund [143]. Jony aktywatora Ce^{3+} zajmują miejsce jonów Y^{3+} w matrycy krystalicznej i są dodekaedrycznie skoordynowane z ośmioma jonami O^{2-} . Zatem jony Ce^{3+} zajmują miejsca o symetrii D_2 , a powstałe pole krystaliczne powoduje rozszczepienie energii orbitali 5d. Badania prowadzone m.in. przez Tannera i współpracowników pokazują, że gdy jony Y^{3+} (promień jonowy 101,9 pm) zastąpione zostaną większymi jonami np. Gd^{3+} (promień jonowy 105,3 pm) w widmie obserwowane będzie przesunięcie maksimum pasma emisji w stronę czerwieni. Zjawisko to spowodowane jest przez zwiększone działanie pola krystalicznego, które jest wynikiem zmniejszenia odległości Ce – O, co prowadzi do większego rozszczepienia poziomów energetycznych 5d. Natomiast słabsze oddziaływanie pola krystalicznego na jony Ce^{3+} będzie powodowało przesunięcie pasma emisji w stronę mniejszych długości fali (w stronę błękitu) gdy jony Al^{3+} (promień jonowy 51 pm) w miejscach oktaedrycznych zostaną podstawione przez większe jony Ga^{3+} (promień jonowy 62 pm) [143-144].

6. Aparatura badawcza

Badania rozpraszania Ramana oraz wysokorozdzielczej luminescencji wykonywane były przy użyciu systemu mikroramanowskiego inVia firmy Renishaw. Zdjęcia układu pomiarowego przedstawiono na rysunku 6.1.



Rysunek 6.1. Zdjęcia układu przedstawiające a) spektrometr Ramana z mikroskopem, b) wnetrzne spektrometru Ramana, c) filtry krawędziowe, d) spektrograf

System wyposażony jest w trzy źródła wzbudzające (lasery). Jeden z nich to jonowy laser argonowy pracujący na długości fali 488 i 514,5 nm, dwa pozostałe lasery to laser półprzewodnikowy emitujący światło długości fali 785 nm oraz laser helowo-neonowy emitujący światło o długości fali 633 nm. System wyposażony jest w filtry krawędziowe (filtry Rayleigha) na linie laserowe 488, 514,5, 633 i 785 nm oraz filtr NExT. Filtr NExT zestrojony

jest na linii lasera argonowego 488 i 514,5 nm i pozwala na wykonywanie badań w zakresie niskoczęstotliwościowym (tzn. blisko linii wzbudzającej lasera, od około 10 cm^{-1}).

Konfokalny mikroskop optyczny firmy Leica stanowi integralną część mikroskopu Ramana. Wyposażony jest w zestaw obiektywów optycznych o powiększeniach $\times 5$, $\times 20$, $\times 50$, $\times 100$, $\times 150$ oraz obiektyw o długiej ogniskowej (LWD – long working distance) $\times 50$, który jest wykorzystywany w przypadku badań temperaturowych, próbek ciekłych w kuwetach oraz próbek o dużej chropowatości. Konfokalność układu optycznego pozwala na pomiar widm Ramana w głąb próbki z rozdzielczością $2\text{ }\mu\text{m}$, natomiast badania topografii próbki (tzw. mapy ramanowskie) mogą być mierzone z rozdzielczością przestrzenną nawet poniżej $1\text{ }\mu\text{m}$. Mikroskop optyczny wyposażony jest również w automatyczny stolik XYZ umożliwiający obrazowanie ramanowskie z krokiem około $0.1\text{ }\mu\text{m}$ w płaszczyźnie XY i $0.2\text{ }\mu\text{m}$ wzdłuż osi Z. Należy pamiętać, że podany krok jest znacznie poniżej limitu dyfrakcyjnego dla światła.

W systemie zastosowano wysokorozdzielcze siatki dyfrakcyjne, dobrane w taki sposób, aby zapewnić porównywalną rozdzielczość spektralną dla każdej długości fali linii wzbudzających wynoszącą około 2 cm^{-1} . Podczas procedury justowania i optymalizacji systemu wykorzystuje się wbudowaną próbkę referencyjną krystalicznego krzemu. Do kalibracji położenia linii ramanowskich wykorzystuje się zewnętrzną próbkę krystalicznego krzemu, ustalając położenie linii krzemu na $520,3\text{ cm}^{-1}$. Sterowanie systemem odbywa się za pomocą oprogramowania Wire 3.4, posiadającego również pakiet służący do analizy uzyskanych danych pomiarowych np. dopasowywanie pasm krzywymi Lorentza, Gausa lub Voigta [126-127]

7. Część badawcza - omówienie wyników

Zakres części badawczej przedłożonej pracy doktorskiej obejmuje cykl pięciu publikacji dotyczących materiałów luminescencyjnych na bazie cienkich warstw krystalicznych (SCF) perowskitów i granatów domieszkowanych jonami lantanowców. Proces krystalizacji warstw SCF odbywał się za pomocą metody epitaksji z fazy ciekłej (LPE), natomiast monokryształy wykorzystywane jako podłoża otrzymywano za pomocą metody Czochralskiego. W literaturze przedmiotu niewiele jest informacji na temat badań z zakresu spektroskopii oscylacyjnej warstw SCF perowskitów i granatów. Dotychczasowe badania prezentowały jedynie wyniki dotyczące spektroskopii oscylacyjnej oraz właściwości luminescencyjnych objętościowych monokryształów otrzymywanych np. metodą Czochralskiego. Trudności badawcze pojawiające się podczas realizacji pracy polegały na utrudnionej rejestracji i interpretacji widm Ramana oraz wysokorozdzielczej luminescencji pochodzących odpowiednio od warstw SCF, warstwy przejściowej oraz podłoża. Podczas krystalizacji metodą LPE monokrystaliczne podłoże zanurzane jest w roztopie, a powstająca warstwa SCF krystalizuje na całej powierzchni kryształu podłoża (wszystkie powierzchnie). W związku z powyższym wykorzystując metodę konfokalnej spektroskopii Ramana do badania tych próbek nie udawało się rozdzielić sygnałów (pasm) pochodzących od warstwy SCF i podłoża. Innowacyjne podjęcie prezentowane w załączonych pracach pozwoliło na rejestrację widm Ramana oraz luminescencji pochodzących odpowiednio od warstwy SCF, warstwy przejściowej (występuje na granicy warstwy SCF-podłoże) i podłoża. Wszystkie badane próbki zostały złamane wzdłuż jednej z wybranych osi krystalograficznych, co pozwoliło na uwidocznienie przekroju poprzecznego próbki. Widma Ramana oraz wysokorozdzielczej luminescencji przedstawione w omawianych pracach były rejestrowane podczas przemieszczania się od krawędzi zewnętrznej warstw SCF w stronę podłoża z odpowiednio dobranym krokiem w μm . Szczegóły badania dla poszczególnych próbek zostały przedstawione w prezentowanych pracach.

Publikacje wchodzące w skład prezentowanej rozprawy doktorskiej są jednymi z pierwszych prac dotyczących tej tematyki badawczej. Ze względu na złożoność struktury krystalicznej granatów domieszkowanych jonami lantanowców oraz problemy badawcze pojawiające się podczas realizacji eksperymentów dla tej grupy materiałów, w pierwszej kolejności przedstawione zostaną publikacje dotyczące struktur perowskitów. W porównaniu ze strukturami granatów jest to grupa materiałów o mniej skomplikowanej strukturze

krystalicznej, dla której zarejestrowane eksperymentalnie widma Ramana zostały w pełni zinterpretowane przy wykorzystaniu obliczeń teoretycznych dynamiki sieci.

7.1. In silico Raman spectroscopy of YAlO_3 single-crystalline film

W pracy przedstawiono wyniki dotyczące obliczeń teoretycznych dynamiki sieci i badań spektroskopowych warstw SCF ortoglinianu itru YAlO_3 (YAP) krystalizujących na podłożu krystalicznym YAlO_3 . Obliczenia teoretyczne wykonane zostały za pomocą programu CRYSTAL17 v.1.0.2. Eksperymentalne widma Ramana zostały w pełni zinterpretowane przy wykorzystaniu obliczeń teoretycznych dynamiki sieci. Spośród wielu testowanych w pracy przybliżeń, baza WC1LYP okazała się być najlepsza. Przybliżenie to dało najlepszą zgodność pod względem lokalnej struktury oktaedrów AlO_6 , których dynamika jest bardzo dobrze odzwierciedlona w rejestrowanych eksperymentalnie widmach Ramana. Metoda dynamiki sieciowej in silico zapewniła jednoznaczne i kompletne przypisanie rejestrowanych eksperymentalnie pasm oraz pełną analizę podstawowych drgań fononowych pod względem ich energii, symetrii i aktywności kierunkowej. Uzyskano doskonałą zgodność między widmami teoretycznymi i eksperymentalnymi. Na podstawie obliczeń dynamiki sieci określono również procentowy udział atomów tlenu, itru i aluminium w amplitudzie przemieszczeń w odniesieniu do każdego drgania aktywnego w widmie Ramana ortoglinianu itru. Stwierdzono, że pasma pojawiające się w widmach Ramana są w większości przypisane do ruchów atomów tlenu. Translacje atomów itru mają częściowy wkład do drgań poniżej 300 cm^{-1} . Natomiast atomy glinu mają zerowy wkład w drgania. Oznacza to, że wszystkie drgania aktywne w widmach Ramana są związane z translacjami itru i/lub deformacjami oktaedrów AlO_6 powstającymi w wyniku ruchów atomów tlenu.

Ważną część pracy stanowiły widma Ramana zarejestrowane z przekroju poprzecznego próbki ortoglinianu itru YAP SCF/YAP. Udowodniono, że orientacja warstwy SCF jest odwzorowaniem orientacji podłoża, a ze względu na izomorficzną strukturę krystaliczną oraz zbliżone wartości stałych sieci warstwy SCF i podłoża nie zaobserwowano znaczących zmian w widmach Ramana. Zmiana stosunku intensywności i szerokości pasm w zakresie $250\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ po przejściu do podłoża została powiązana ze wzrostem liczby defektów międzywęzłowych (Y_{Al} antisite defect) oraz stężeniem wakansów tlenowych w podłożu YAP.



Contents lists available at ScienceDirect

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy

journal homepage: www.elsevier.com/locate/saa



In silico Raman spectroscopy of YAlO₃ single-crystalline film

Wioletta Dewo^a, Katarzyna Łuczyńska^{b,c,*}, Yuriy Zorenko^d, Vitaliy Gorbenko^d,
Kacper Drużbicki^{b,c}, Tomasz Runka^{a,**}

^a Faculty of Technical Physics, Poznań University of Technology, Piotrowo 3, 60-965 Poznań, Poland

^b Department of Radiospectroscopy, Faculty of Physics, Adam Mickiewicz University, Uniwersytetu Poznańskiego 2, 61-614 Poznań, Poland

^c Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, 141980 Dubna, Russian Federation

^d Institute of Physics, Kazimierz Wielki University, Weyssenhoffa 11, 85-090 Bydgoszcz, Poland



ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 November 2019

Received in revised form 23 January 2020

Accepted 24 January 2020

Available online xxxxx

Keywords:

In silico lattice dynamics

Single-crystalline film

Raman spectra

ABSTRACT

The Raman response of the YAlO₃ (YAP) perovskite is modeled by means of periodic density functional theory. A number of different approximations to the exchange-correlation functional are benchmarked against the structural and spectroscopic data as imposing all-electron Gaussian-type basis sets. The WC1LYP functional was found to be superior, particularly outperforming other tested approaches in the prediction of the local structure of the Al–O subunits, which reflects in the observed lattice-dynamics. The Raman response is further decomposed into the directional spectra, which are due to different components of the polarizability tensor, and confronted with the experimental Raman spectra, recorded in different scattering geometries of the single-crystalline film of YAP. The in silico lattice dynamics provides the unequivocal assignment of the observed bands with an excellent match to the experimental spectra, allowing for a complete analysis of the underlying phonon modes in terms of their energy, symmetry and the directional activity. The presented analysis serves as a high-quality reference, potentially useful in the future studies of other YAP materials, where Raman spectroscopy along with the X-Ray diffraction is the first method of choice.

© 2020 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

Yttrium aluminium oxides doped with rare-earth or transition metal ions have recognized unprecedented attention in optoelectronics owing to their excellent optical response. A great technological relevance can be illustrated by their widespread use as efficient laser hosts, with cubic yttrium-aluminium-garnet (Y₃Al₅O₁₂; YAG) given as the prime example. Well-recognized Nd:YAG lasers are subject to thermal birefringence and bifocusing issues, which contribute to large reductions in polarized and fundamental mode outputs when pumped at high average powers [1]. This limitation can be overcome by replacing the YAG host with a suitably oriented birefringent host material. One of such materials is yttrium orthoaluminate, YAlO₃, hereafter, yttrium-aluminium-perovskite, YAP.

Optically, YAP is a negative biaxial crystal. It has a distorted perovskite structure with an orthorhombic unit cell defined by the *Pbnm* – (*D*_{2h}¹⁶) symmetry [2]. While, by convention, one shall refer to

the standardized space group, the conversion to isomorphous *Pnma* – (*D*_{2h}¹⁶) representation can be achieved by altering the x-axis of *Pbnm* to the z-axis of *Pnma* as following [3]:

$$Pbnm \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} Pnma$$

The structural, optical and mechanical properties of YAP have been extensively studied over the past five decades [2,3]. A wealth of information gathered does not indicate any inconsistency in the reported structural properties. Recently, Senyshyn and Vasylechko have extended the knowledge on the low-temperature crystal behavior of both YAP and YAG with the help of high-resolution neutron powder diffraction (NPD), providing a detailed structural analysis down to 3.4 K [4].

In addition to X-Ray and neutron diffraction, Raman spectroscopy has been recognized as the method of choice for structural characterization of the yttrium aluminium oxides. The first-order Raman spectrum of YAP was first explored by Salje [5], and then followed by more detailed analysis by Suda et al. [6], and more recently, by Chopelas [7]. These two works represent the most insightful views into the lattice dynamics of YAP reported to date, while the latter extends the analysis to a number of other perovskites. Notwithstanding a wealth of reports on

* Correspondence to: K. Łuczyńska, Department of Radiospectroscopy, Faculty of Physics, Adam Mickiewicz University, Uniwersytetu Poznańskiego 2, 61-614 Poznań, Poland.

** Corresponding author.

E-mail addresses: k.luczyńska@amu.edu.pl (K. Łuczyńska), tomasz.runka@put.poznan.pl (T. Runka).

Raman spectroscopy of YAP, these results remain inconsistent to some extent. This is partially due to the technical experimental issues along with a lack of sufficient support from ab initio modeling. Ongoing progress in in silico vibrational spectroscopy, pushing the boundaries in accurate modeling of the spectral response of both organic and inorganic systems, stimulates us to fill the gap and extend our understanding of the lattice dynamics of YAP from first-principles.

At present, density functional theory (DFT) is an essential tool for computational material science, owing to its balance of computational cost and accuracy. The development of the linear-response scheme, known as density functional perturbation theory (DFPT), opened the door to efficient and accurate computational schemes, which matured into powerful in silico spectroscopy tools for materials science [8–11]. These include analytical calculations of interatomic force constants as well as response properties of materials subjected to external electric and magnetic fields.

Development of the linear-response scheme was made originally with an emphasis on the plane-wave pseudo-potential method, which in practice, limits the approximations to the exchange-correlation (XC) functional to the semi-local ones. However, this becomes often insufficient for the description of inorganic materials. The presently available XC approximations are plagued by both one- and many-electron self-interaction errors, giving rise to well-known problems in dissociation energies, barrier heights, band gaps, electron affinities, and other [12]. While vibrational spectroscopy technique probes the interatomic potential energy surface, the calculations of the vibrational response inherit all the sins of the XC approximation used. The standard correction (e.g. imposing exact Hartree-Fock exchange) improve one facet (e.g. delocalization error) while worsening another [12]. A progress has been made recently with implementation of the computational strategies for calculating the response properties of periodic materials utilizing a coupled perturbed Hartree-Fock/Kohn-Sham method in the framework of LCAO, facilitating accurate and straightforward treatment of the electron exchange interactions and allowing to routinely go beyond semi-local DFT [13–16]. Such a strategy is used herein to explore the Raman response of the yttrium-aluminium-perovskite from first-principles.

In this paper, the theoretical calculations of Raman response were compared with the experimental spectra recorded for different scattering geometries of the YAlO_3 single-crystalline film grown onto YAlO_3 crystalline substrate. The choice of the single-crystalline film of YAP as modeling object is related to its excellent structural quality as compared to another crystalline forms, owing to a complete absence of the Y_{Al} antisite defects and very low concentration of the oxygen vacancies (see Stanek, Ning and the references therein) [17,18]. Very high quality of the sample enables measurements of the experimental Raman spectra in this film which can be recorded without any background related to the mentioned defect centers.

2. Experimental section

2.1. Materials

The single-crystalline films of YAP were grown by liquid phase epitaxy (LPE) method from melt solution (MS) based on $\text{BaF}_2\text{-BaCO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (40:30:30 mol%) flux in Pt crucible onto crystalline YAlO_3 (YAP) substrates with (010) orientation (sample 8-4-2). The use of the $\text{BaF}_2\text{-BaCO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ flux is very important here, enabling very low concentration of the flux-related dopants in YAP films in comparison with the counterparts grown from the traditional, PbO -based $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ flux [19]. The average thickness of the single-crystalline films of YAP based on the BaO flux equals ca. 6 μm , with a slight variation depending on the surface fragments, which is mainly caused by the roughness of the substrate on a micrometer scale [19].

2.2. Raman spectroscopy

Polarized Raman spectra of the oriented sample of the single-crystalline film of the perovskite, deposited onto a single crystal YAP substrate, were recorded using Renishaw InVia Raman microscope, equipped with a thermoelectrically (TE)-cooled CCD detector and an Ar^+ ion laser working at 488, 514.5 nm. The spectra were recorded in the spectral range of 100–800 cm^{-1} , with the resolution better than 2 cm^{-1} . The power of the laser beam, focused on the sample with an $\times 50$ objective, was kept below 5 mW. The position of peaks was calibrated before collecting the data using a crystalline Si reference.

2.3. Computational methodology

All theoretical calculations were performed in periodic boundary conditions (PBC), starting from the low-temperature structural data for YAP reported by Senyshyn [4].

The calculations were performed with CRYSTAL17 v.1.0.2 [20], which implements the Hartree-Fock (HF) and Kohn-Sham self-consistent field method imposing the linear combination of atomic orbitals (LCAO) approach. The calculations were performed using a number of different approximations to the exchange-correlation functional as stepping the higher rungs of the 'Jacob's ladder' (see the text for more details) [21]. The triple- ζ quality all-electron Gaussian-type basis sets were used to expand the one-electron orbitals. We utilized the pob-TZVP basis set for yttrium (with the f shell coefficient optimized here to 0.51) [22] and the s8511p511d11 basis set from Heifets et al. defined for aluminium (with the outer d shell coefficients further optimized to 2.05 and 0.43, respectively) [23]. Extensive tests were performed employing a number of different basis set definitions for oxygen (see Fig. A.1 in the Supplementary information, SI). Such a benchmark revealed a noticeable influence of the basis-set definition on the resulting Raman spectra. In order to make the basis-set selection impartial, the results were further confronted with the plane-wave DFT calculations performed with CASTEP code [24], imposing semi-local DFT (see the Supplementary Information for more details). As a result, two basis sets were finally selected in their original forms, namely the pob-TZVP and the 8411(d11) by Heifets et al. [22,23] (see the SI). Further insight into the computational Raman outputs justified the use of pob-TZVP in the present case. Hereafter, all the results presented in the main text refer to the use of the pob-TZVP for oxygen.

In all the calculations presented here, the truncation tolerances for the Coulomb and Hartree-Fock exchange integrals were defined using overlap thresholds of 10^{-8} , 10^{-8} , 10^{-8} , 10^{-12} , and 10^{-30} . Reciprocal space was sampled using a regular sub-lattice with the shrinking factor of 16, where the predefined XXLGRID was used. Convergence on the total energy during the SCF cycle has been set to 1×10^{-12} Ha for both the geometry optimization and the construction of the Hessian (through numerical differentiation of the analytical gradients). The atomic structures were fully-relaxed under atmospheric pressure with respect to atomic coordinates and unit cell parameters. The convergence threshold of 1×10^{-5} Ha was imposed for the gradients and 4×10^{-5} Ha for the estimated displacements. The optimization was followed by lattice-dynamics calculations at 0 K, providing the frequencies of the transverse optical (TO) modes and related Raman activities [16].

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

The low-temperature crystal structure of YAP is illustrated in Fig. 1 [4]. Owing to the cryogenic conditions of the neutron-diffraction experiment which we refer to, it serves as the perfect reference to benchmark an overall performance of the LCAO-DFT calculations in prediction of the structural features.

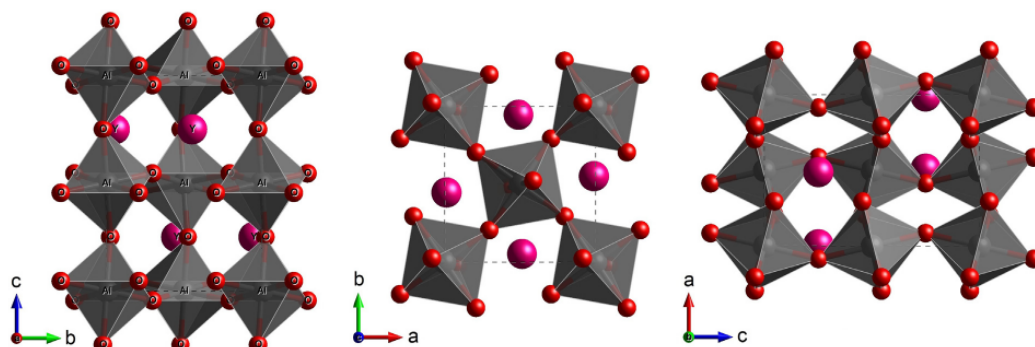


Fig. 1. The crystal structure of yttrium orthoaluminate, YAP, in $Pbnm$ projection according to low-temperature (3.4 K) structural data reported by Senyshyn and Vasylechko [4].

In the present work, we have examined several exchange-correlation approximations. The simplest, local density approximation (LDA), represented by the SVWN functional [25,26], assumes that the density can be treated locally as a uniform electron gas. Surprisingly, despite its principal simplicity, such an approximation performs reasonably well, particularly in the case of inorganic systems, due to its known strong overbinding tendency, which often luckily compensates for the environmental and bonding effects difficult to handle by more sophisticated approaches [27].

LDA constitutes the lowest rung of the Perdew's hierarchy. Its higher levels incorporate increasingly complex ingredients constructed from the density or the Kohn-Sham orbitals in or around the volume element [21]. The most conventional is the generalized gradient approximation (GGA). GGA allows for a systematic improvement over the LDA in describing chemical bonds, by acting against the overbinding tendency, which is to a great part related to the exchange energy. Most GGA approximations can be, hence, classified in terms of an analytic function, known as the exchange energy enhancement factor ($F_x(s)$) used to improve over LDA. One may consider the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) approximation as the standard one as obeying many of the exact theoretical conditions and avoiding any fitting parameters [28,29]. One may further examine its so-called 'soft' revision dedicated to solids, PBEsol [30], introducing the exchange enhancement factor that increases more slowly with the reduced density gradients, and including one empirical constrain. On the ground of the PBEsol, an alternative, empirical-free approach has been proposed, i.e. SOGGA [31]. On the contrary, we also consider a 'hard' GGA formulation with more empirical motivation, i.e. BLYP, which combines the Becke's exchange term (B88) [32], with the correlation definition from Lee-Yang-Parr [33].

The highest accessible level in the solid-state computational methodology applied here is represented by global hybrid-functionals, incorporating a portion of the exchange energy by Hartree-Fock (HF) theory. Here, the hybrid versions of the GGA approaches tested were considered, differing with an amount of the HF contribution, namely 20% for PBE0 and PBEsol0 [30,34]; 25% for B3LYP [35]; and 16% for WC1LYP [36]. The WC1LYP has been optimized to predict accurately the vibrational properties of aluminosilicates. It combines the WC (GGA) exchange functional proposed by Wu and Cohen, that was specifically designed for solids [37], which is mixed with the exact non-local HF exchange, and employs the LYP definition of the correlation part [33,37].

The performance of the aforementioned set of functionals has been illustrated in Fig. 2 as referring to the equilibrium cell-parameters and the Al—O bond-lengths. The AlO_6 octahedra are elongated in the axial direction, with two equatorial Al—O bonds are visibly shorter. By inspection of the figure one can notice a clear trend, between the two extreme approaches, i.e. LDA (SVWN) and hard-GGA (BLYP). While the former manifests its well-known overbinding tendency, acting against this issue by incorporation of a large exchange-enhancement factor

results in strong overestimation of both the cell-constants and the Al—O distances. In this respect, the use of standard-(PBE) and soft-GGA (PBEsol, SOGGA) acts much better. Further improvement can be achieved by imposing the exact HF exchange, which reduces by a half the deviations of the native BLYP or PBE. Incorporating the HF exchange into the soft-GGA (PBEsol), however, ends with overbinding tendency typical to LDA. From the structural perspective, the most reasonable results are delivered by PBEsol and SOGGA along with PBE0 and WC1LYP. Use of a different basis-set for oxygen (Heifets et al. [23]) confirms the presented trend, with a more consistent cell-constants description, but with worse reproduction of the AlO_6 octahedra structure (see Fig. A2 in the SI). As the vibrational spectroscopy is particularly sensitive to the local structural arrangement rather than global crystal packing we continue our discussion with the pob-TZVP basis set. To this end we refer to the vibrational response of the title system.

3.2. Phonon frequencies and Raman intensities

Taking the optimized geometry as the reference, the phonon frequencies, ν_n , at the Γ point were calculated in harmonic approximation by diagonalizing the mass-weighted Hessian matrix W , constructed by numerical differentiation of the analytical gradients with respect to atomic displacements, u [38–43]:

$$W_{ai,bj}^0(\Gamma) = \frac{H_{ai,bj}^0}{\sqrt{M_a M_b}}$$

where M stands for the atomic a and b and $H_{ai,bj}^0$ is the Hessian matrix, $\frac{\partial^2 E}{\partial u_{ai}^0 \partial u_{bj}^0}$, in which the atoms are displaced from their equilibrium position (0) along the i -th and j -th Cartesian directions, respectively.

In Fig. 3, we analyze the differences in the frequencies predicted by each exchange-correlation functional as confronted with the Raman spectroscopy results reported by Chopelas, obtained for all six components of the polarizability tensor [7].

The disclosed trends in under- and overestimation of both the cell constants and the Al—O bond lengths clearly reflect in the predicted phonon wavenumbers. According to Fig. 3, a strong overbinding tendency of LDA results in blue-shifts reaching 35 cm^{-1} . Similarly, an underestimation of the structural parameters by GGA (BLYP) results in the red-shifts reaching ca. 40 cm^{-1} . These errors become smaller for softer GGA formulations. Nevertheless, the mean deviations in predicted wavenumbers generally allow each level of theory tested to interpret the experimental Raman spectra. Among the tested approaches, WC1LYP provides nearly zero average deviation, with maximal blue- and red-shifts below 10 cm^{-1} . While this approximation

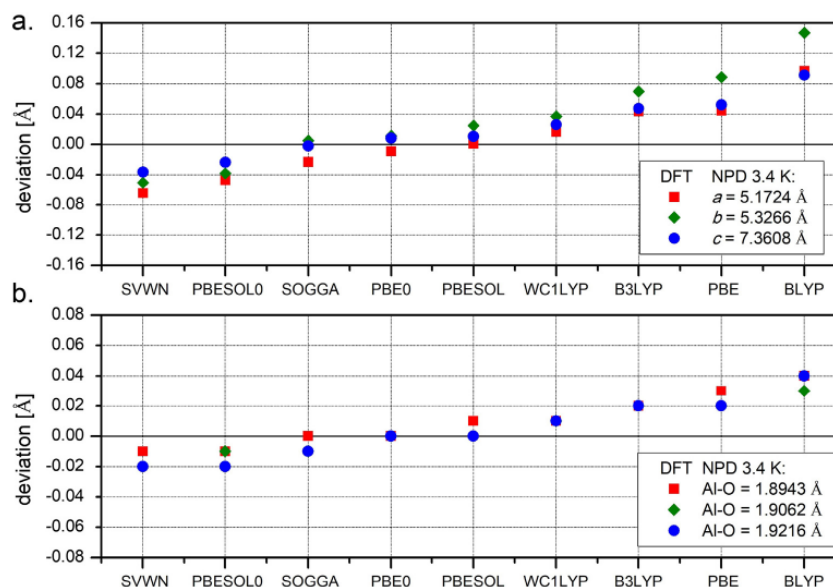


Fig. 2. Deviations in the predicted (DFT at 0 K) cell constants (a.) and Al–O bond lengths (b.) for the orthorhombic, *Pbnm* structure of yttrium orthoaluminate, YAP, with respect to the low-temperature (3.4 K) structural data reported by Senyshyn and Vasylechko (NPD 3.4 K) [4].

outperforms here all the XC functionals examined, we based our interpretation on these results.

The vibrational dynamics of YAP can be further understood in terms of symmetry of the phonon modes. For an extensive factor group analysis of the *Pbnm* along with the equilibrium coordinates we refer to the SI. In brief, the reducible representation of the orthorhombic *Pbnm* phase of YAP can be decomposed as follows:

$$\Gamma_{Pbnm}^{red} = 7A_g + 8A_u + 7B_{1g} + 5B_{2g} + 5B_{3g} + 8B_{1u} + 10B_{2u} + 10B_{3u}$$

where B_{1u} , B_{2u} , B_{3u} are the acoustic modes with zero frequency at the Γ point ($q = 0$). All *gerade* modes are Raman active, whereas the A_u modes are optically silent.

Fig. 4 provides the percentage contributions to the total atomic displacement for all the Raman-active phonon modes. It is evident that the vibrational response is highly dominated by oxygen motion. Translations of the yttrium atoms only contribute in part to the modes below 300 cm^{-1} . Interestingly, for all the *gerade* modes the aluminium atoms give zero-contribution. That means, that all the Raman-active vibrations are related either to yttrium translations and/or deformations of the AlO_6 octahedra. A similar analysis of the all the zone-centre

modes is presented in the SI (see Fig. A.3 therein), clearly revealing visible contribution of the Al atoms to the *ungerade* modes.

We finally refer to our experimental results, first focusing on the YAP single-crystalline film, grown onto YAP substrate from BaO-based flux, studied with Raman spectroscopy. To this end, we first consider the modeling of the directional Raman intensities.

For a given phonon mode, Q_{obj} , defined by the frequency, ω_i , the Raman Stokes intensity, I , which is due to the $\alpha_{pp'}$ component of the polarizability tensor α , can be predicted according to [16]:

$$I_{pp'} \propto C \left(\frac{\partial \alpha_{pp'}}{\partial Q_{obj}} \right)^2$$

where C is the prefactor transforming predicted activities into the intensities to be directly compared with the experiment. The prefactor C accounts both for the laser excitation wavelength, ω_{laser} as well as the temperature T :

$$C \sim (\omega_{laser} - \omega_i)^4 \frac{1 + n(\omega_i)}{30\omega_i}$$

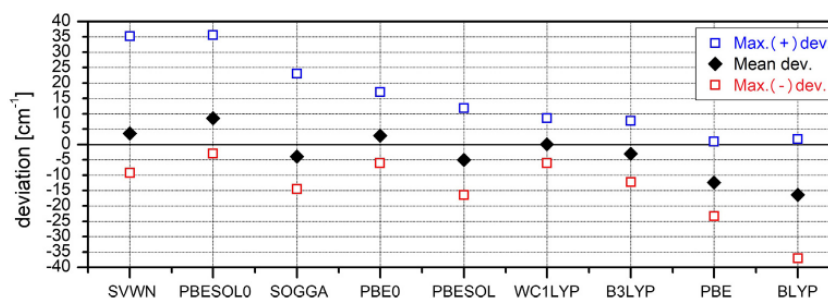


Fig. 3. Deviations in the predicted harmonic frequencies for the orthorhombic, *Pbnm* structure of yttrium orthoaluminate, YAP, with respect to the room-temperature Raman spectroscopy data provided by Chopelas [7]. For each XC functional, the results were presented as maximal blue-shifts in the predicted wavenumbers (Max. (+) dev.), maximal red-shifts (Max. (-) dev.) and mean overall error (Mean dev.).

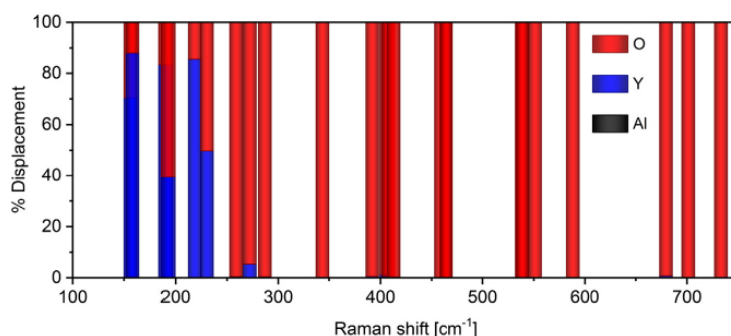


Fig. 4. Percentage contribution of the oxygen, yttrium and aluminium atoms to the total mean square displacement amplitude for each Raman-active mode of YAlO_3 ($Pbnm$ according to WC1LYP-LCAO harmonic lattice-dynamics calculations).

where the Bose factor, $n(\omega_i)$, is further defined as:

$$1 + n(\omega_i) = \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}\right) \right]^{-1}$$

The results of the theoretical WC1LYP calculations are compared with the experimental spectra recorded for selected polarizations in Fig. 5. These results are quantitatively analyzed in Table 1, providing a

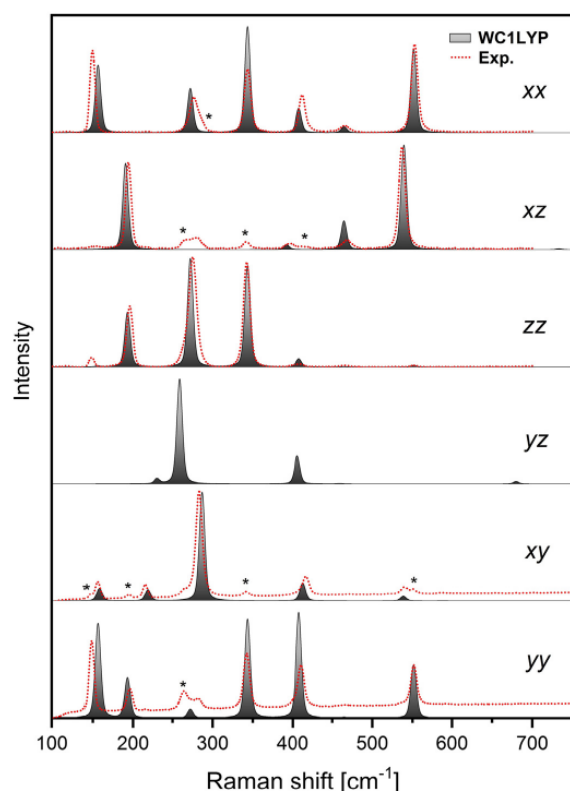


Fig. 5. Calculated and experimental spectra for the Raman-active vibrational modes of YAlO_3 according to their symmetry. The excitation wavelength $\lambda = 514.5$ nm and $T = 298$ K were used in generating the simulated Raman Stokes intensities. 'Spurious' experimental peaks due to 'leakage' from other symmetries are denoted with an asterisk. A pseudo-Voigt mixture of Gaussian and Lorentzian lines with a half width of 8 cm^{-1} has been used to generate the theoretical spectra.

tentative assignment of each Raman-active mode. For the full collection of the theoretical frequencies we refer the reader to the SI (Table A.1). These data also includes the animations of all normal modes of YAP unit cell (deposited at: <http://katluc2-dft.home.amu.edu.pl/yap.html>).

The provided theoretical output delivers very good overall agreement for both the wavenumbers and intensities relations in each scattering geometry studied. The disagreement (in percentage) between the experimental and calculated wavenumbers of Raman modes is presented in Table A.2 (SI). The average disagreement for 18 modes observed is 1.16%. The A_g symmetry modes are active in each principal polarization (xx ; yy ; zz), whereas the B_{1g} , B_{2g} and B_{3g} can only be observed in the xy ; xz and yz polarizations, respectively. Herein, the yz contributions could not be observed directly because of the geometry of the studied sample, but they do contribute as polarization leaks in the measurements covering the xz polarization. An excellent match of the theoretical spectra allows for a trustful assignment of all disclosed normal modes of YAP.

In brief, the spectral range below 275 cm^{-1} involves the translations of the yttrium atoms accompanying the librations of the AlO_6 octahedra, $\tau(\text{O}_h)$. The rocking modes of the AlO_6 units, $\rho(\text{O}_h)$ cover the range $275\text{--}405 \text{ cm}^{-1}$. The $\delta(\text{Al-O-Al})$ deformations contribute at around 410 cm^{-1} as well as at 540 cm^{-1} . The range above 450 cm^{-1} is generally covered by a number of Al-O stretching modes, $\nu_{\text{as}}(\text{O}_h)$. The highest frequency modes, however, could not be detected experimentally because of very low Raman intensity.

Hereafter, we present depth profiling study of the YAP single-crystalline film grown onto the bulk substrate of same perovskite. The Raman spectroscopy investigation of cross-section of the film-substrate interface was carried out in one of the polarizations, i.e. (YY). As it was previously mentioned, the orientation of the single-crystalline film is the same as for the YAP substrate i.e. (010) [19]. The thickness of the film is approximately equal to $6 \mu\text{m}$. The Raman spectra of the YAP film and the substrate were recorded in the spectral range of $100\text{--}750 \text{ cm}^{-1}$. The spectra were recorded through the cross-section of the sample every $1 \mu\text{m}$, starting from the edge of the YAP film and ending with the substrate material. The profiling evolution of the Raman spectra for different depths relative to the surface of the perovskite film is presented in Fig. 6.

Due to the isomorphous structure of crystalline film and substrate we do not observe significant changes in Raman spectra. As it is seen, the doublet in the spectral range $250\text{--}300 \text{ cm}^{-1}$ changes the intensity ratio during the transition from the film to the substrate and decreases in the intensity of one of the components. Decrease in the intensity and increase in the width of the bands upon passing to the substrate can be connected with the rise of the number of the antisite defects, and the concentration of oxygen vacancies in the YAP substrate. However, because the lattice constants of the YAP film and the substrate are very close to each other we do not observe the notable changes in frequency of the Raman modes as compared to the substrate [19].

Table 1

Collection of the experimentally determined frequencies ($\bar{\nu}_{\text{exp}}$) of the Raman-active modes of YAlO_3 (YAP) according to this work and another references [5–7]. The results are compared to the output of the first-principles WC1LYP-LCAO modeling ($\bar{\nu}_{\text{DFT}}$). The symmetry of each transverse-optical Raman-active mode is provided (Γ_{TO}) along with the predicted directional Raman activities (not accounting for the excitation line and the thermodynamic conditions). The tentative assignment of each normal mode has been given in the last column. See the SI for the animations of normal modes.

$\bar{\nu}_{\text{exp}}$ (cm^{-1})				$\bar{\nu}_{\text{DFT}}$ (cm^{-1})	Γ_{TO}	Predicted directional Raman activity (Pbnm, arb.u.)	Tentative assignment
RS	[7]	[6]	[5]				
149	148	152	150	156.5	A_g	xx: 413.3/yy: 330.5/zz: 9.7	$Y \rightarrow b\text{-axis}; \tau(O_h)$
156	157	160	–	158.3	B_{1g}	xy: 98.6	$Y \rightarrow a\text{-axis}; \tau(O_h)$
194	194	–	–	190.6	B_{2g}	xz: 170.0	$Y \rightarrow c\text{-axis}; \tau(O_h)$
196	195	197	197	193.1	A_g	xx: 0.5/yy: 141.6/zz: 504.0	$Y \rightarrow a\text{-axis}; \tau(O_h)$
216	216	218	219	218.6	B_{1g}	xy: 86.9	$Y \rightarrow b\text{-axis}; \tau(O_h)$
–	–	–	240	230.3	B_{3g}	yz: 30.7	$Y \rightarrow c\text{-axis}; \tau(O_h)$
264	265	267	270	258.9	B_{3g}	yz: 670.8	$\tau(O_h)[ab\text{-axes}]$
276	275	280	278	272.1	A_g	xx: 273.0/yy: 31.7/zz: 1000.0	$\tau(O_h)[bc\text{-axes}]$
284	284	287	283	286.8	B_{1g}	xy: 838.1	$\rho(O_h)$
344	343	350	345	343.5	A_g	xx: 652.9/yy: 348.2/zz: 933.6	$\rho(O_h)$
–	–	–	–	392.1	B_{2g}	xz: 9.6	$\rho(O_h)$
402	403	407	403	405.8	B_{3g}	yz: 180.1	$\rho(O_h)$
412	411	415	412	407.8	A_g	xx: 150.1/yy: 371.6/zz: 74.9	$\delta(\text{Al-O-Al})$
417	418	422	416	412.9	B_{1g}	xy: 140.2	$\delta(\text{Al-O-Al})$
–	–	–	–	459.1	B_{2g}	yz: 3.3	$\nu_{\text{as}}(O_h)$ (equa.)
469	–	–	–	464.3	B_{2g}	xz: 56.4	$\nu(O_h)$ (ax/equa.)
466	466	–	470	464.4	A_g	xx: 37.7/yy: 3.1/zz: 3.8	$\nu_{\text{as}}(O_h)$ (equa.)
540	543	–	–	538.3	B_{1g}	xy: 35.1	$\delta(\text{Al-O-Al})$
537	537	545	540	539.1	B_{2g}	xz: 207.5	$\delta(O_h)$ (equa.)
553	552	550	553	551.2	A_g	xx: 514.6/yy: 188.2/zz: 15.3	$\nu_{\text{as}}(O_h)$ (equa.)
587	–	–	–	588.3	B_{1g}	xy: 1.4	$\nu_2(O_h)$ (equa.)
–	–	–	–	679.5	B_{3g}	yz: 16.2	$\nu_3(O_h)$ (ax.)
–	–	–	–	701.4	B_{1g}	xy: 0.0	$\nu_3(O_h)$ (equa.)
–	–	–	–	733.1	B_{2g}	xz: 1.5	$\nu_3(O_h)$

4. Conclusion

The Raman spectra of the single-crystalline film of YAP, grown using the Liquid Phase Epitaxy technology onto the YAlO_3 single crystal substrate from melt solution based on the BaO-based flux were recorded and analyzed for the first time. The positions and the number of Raman bands detected are very close to those previously reported for the bulk samples. This suggests that the single-crystalline film of YAP generally behaves as bulk material. Meanwhile slight changes in the bands position can be linked to an occurrence of small differences in the lattice constants of the film due to the lack of the Y_{Al} antisite defects as compared to the bulk crystals. The experimental Raman spectra were

fully interpreted using accurate periodic density functional theory calculations, providing a robust benchmark of modern approximations to the exchange-correlation functional. Among many of the tested approximations, WC1LYP was found to be superior. This approximation outperforms all the examined approximations in terms of the prediction of the local structure of the AlO_6 octahedra, which dynamics is clearly reflected in the observed Raman response. The in silico lattice dynamics provides unequivocal, complete assignment of the observed bands with a complete analysis of the underlying phonon modes in terms of their energy, symmetry and directional activity. An excellent agreement between the experimental and theoretical directional spectra has been achieved, serving as a robust reference for future studies of the YAP based materials.

CRediT authorship contribution statement

Wioletta Dewo: Investigation. **Katarzyna Łuczyńska:** Investigation. **Yuriy Zorenko:** Investigation. **Vitaliy Gorbenko:** Investigation. **Kacper Drużbicki:** Investigation. **Tomasz Runka:** Investigation.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgement

The work has been partially supported by PL-Grid Infrastructure and Prometheus facility (Grant IDs: latticedynamics07–10), National Science Centre Poland project No. 2016/21/B/ST8/03200 and the research Project of the Polish Ministry of Science and Higher Education 06/65/SBAD/1952. Katarzyna Łuczyńska and Kacper Drużbicki acknowledge the financial support from the research grants (Poland-JINR/Dubna Contribution: 104/22.02.2019/10/1121/6 and 253/26.04.2018/10/1121/5).

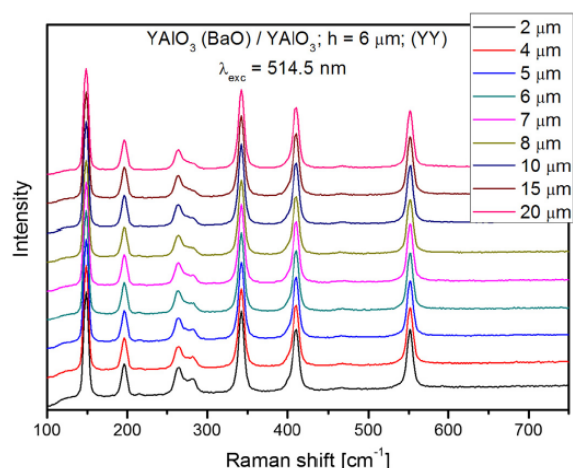


Fig. 6. Evolution of the Raman spectra recorded through the cross-section of the sample with a 1 μm step, starting from the edge of the layer down to the substrate material.

Appendix A. Supplementary data

Discussion on the computational details and the basis set selection, additional theoretical results, animations of the phonon modes.

These results are deposited at: <http://katluc2-dft.home.amu.edu.pl/yap.html>. Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118111>.

References

- [1] G.A. Massey, *Appl. Phys. Lett.* 17 (1970) 213–215.
- [2] M.J. Weber, M. Bass, K. Andringa, R.R. Monchamp, E. Comperchio, *Appl. Phys. Lett.* 15 (1969) 342–345.
- [3] R. Diehl, G. Brandt, *Mater. Res. Bull.* 10 (1975) 85–90.
- [4] A. Senyshyn, L. Vasylechko, *Acta Phys. Pol. A* 124 (2013) 329–335.
- [5] E. Salje, *Phys. Status Solidi A* 22 (1974) K117–K119.
- [6] J. Suda, O. Kamishima, K. Hamaoka, I. Matsubara, T. Hattori, T. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* 72 (2003) 1418–1422.
- [7] A. Chopelas, *Phys. Chem. Miner.* 38 (2011) 709–726.
- [8] S. Baroni, P. Giannozzi, A. Testa, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 1861–1864.
- [9] X. Gonze, *Phys. Rev. A* 52 (1995) 1096–1114.
- [10] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, *Rev. Mod. Phys.* 73 (2001) 515–562.
- [11] K. Refson, P.R. Tulip, S.J. Clark, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 155114–12.
- [12] A. Bajaj, J.P. Janet, H.J. Kulik, *J. Chem. Phys.* 147 (2017), 191101.
- [13] M. Ferrero, M. Rérat, R. Orlando, R. Dovesi, *J. Comput. Chem.* 29 (2008) 1450–1459.
- [14] M. Ferrero, M. Rérat, R. Orlando, R. Dovesi, *J. Chem. Phys.* 128 (2008), 014110.
- [15] M. Ferrero, M. Rérat, B. Kirtman, R. Dovesi, *J. Chem. Phys.* 129 (2008), 244110.
- [16] L. Maschio, B. Kirtman, M. Rérat, R. Orlando, R. Dovesi, *J. Chem. Phys.* 139 (2013) 164102.
- [17] C.R. Stanek, K.J. McClellan, M.R. Levy, R.W. Grimes, *J. Appl. Phys.* 99 (2006), 113518.
- [18] L. Ning, W. Cheng, C. Zhou, C. Duan, Y. Zhang, *Energetic, J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 19940–19947.
- [19] Y. Zorenko, M. Nikl, J.A. Mares, V. Gorbenco, V. Savchyn, T. Voznyak, M. Kucera, A. Beitlerova, R. Kucerkova, A. Fedorov, *Phys. Status Solidi A* 206 (11) (2009) 2586–2592.
- [20] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalieri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, et al., *WIREs Comput. Mol. Sci.* 8 (2018) 1360.
- [21] J.P. Perdew, K. Schmidt, *AIPL Conf. Proc.* 577 (2001) 1–20.
- [22] J. Laun, D.V. Oliveira, T. Bredow, *J. Comput. Chem.* 39 (2018) 1285–1290.
- [23] E. Heifets, E.A. Kotomin, A.A. Bagaturyants, J. Maier, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 2847–2851.
- [24] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.I.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, *Z. Kristallogr.* 220 (2005) 567–570.
- [25] P.A.M. Dirac, *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* 26 (1930) 376.
- [26] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200–1211.
- [27] R.K. Hocking, R.J. Deeth, T.W. Hambley, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 8238–8244.
- [28] J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 16533–16539.
- [29] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868.
- [30] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.J. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008), 136406.
- [31] Y. Zhao, D.G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* 128 (2008) 184109.
- [32] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098–3100.
- [33] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785–789.
- [34] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 6158–6170.
- [35] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648–5652.
- [36] R. Demicheli, B. Civalieri, M. Ferrabone, R. Dovesi, *Int. J. Quantum Chem.* 110 (2009) 406–415.
- [37] Z. Wu, R.E. Cohen, *Phys. Rev. B* 73 (2006), 235116.
- [38] C. Carteret, M.D.L. Pierre, M. Dossot, F. Pascale, A. Erba, R. Dovesi, *J. Chem. Phys.* 138 (2013), 014201.
- [39] F. Pascale, C.M. Zicovich-Wilson, F.L. Gejo, B. Civalieri, R. Orlando, R. Dovesi, *J. Comput. Chem.* 25 (2004) 888–897.
- [40] C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, C. Roetti, V.R. Saunders, R. Orlando, R. Dovesi, *J. Comput. Chem.* 25 (2004) 1873–1881.
- [41] A. Erba, M. Ferrabone, R. Orlando, R. Dovesi, *J. Comput. Chem.* 34 (2012) 346–354.
- [42] J. Baima, M. Ferrabone, R. Orlando, A. Erba, R. Dovesi, *Phys. Chem. Miner.* 43 (2015) 137–149.
- [43] S. Salustro, A. Erba, C.M. Zicovich-Wilson, Y. Nöl, L. Maschio, R. Dovesi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 21288–21299.

7.2. Mn-Doped XAlO_3 ($\text{X} = \text{Y}, \text{Tb}$) single-crystalline films grown onto YAlO_3 substrate: Raman spectroscopy study toward visualization of mechanical stress

W publikacji przedstawiono wyniki kompleksowej charakterystyki spektroskopowej krystalicznych warstw (SCF) ortoglinianu terbu TbAlO_3 (TbAP) i itru YAlO_3 (YAP) domieszkowanych jonami Mn^{2+} krystalizujących na podłożach monokrystalicznych YAlO_3 (YAP). Na podstawie wyników badań dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) określono strukturę krystaliczną oraz niedopasowanie stałych sieci dla próbek $\text{TbAlO}_3\text{:Mn/YAlO}_3$ (TbAP:Mn/YAP) i $\text{YAlO}_3\text{:Mn/YAlO}_3$ (YAP:Mn/YAP). Widma Ramana zarejestrowane z przekroju poprzecznego próbki pozwoliły na przypisanie poszczególnym pasmom drgań odpowiednich jonów i grup molekularnych występujących w strukturze badanych materiałów oraz odseparowanie sygnałów pochodzących od warstwy, warstwy przejściowej i podłoża. Zmiany jakościowe pojawiające się w widmach TbAP:Mn/YAP związane ze zmianą położenia pasm podczas przejścia z warstwy SCF do podłoża powiązano z zmianą masy jonów zajmujących pozycję A (jony Tb^{3+} i Y^{3+}) w strukturze krystalicznej. Udowodniono, że zmiany występujące w widmach Ramana warstwy SCF i podłoża nie są spowodowane wyłącznie różnicą masy atomowej jonów Tb^{3+} i Y^{3+} , ale należy również wziąć pod uwagę występowanie innych efektów. W pracy uwzględnione zostały zmiany stałych sieci w wyniku których następuje zmiana długości wiązań Al – O i Tb/Y – O oraz zmiana kąta pochylenia oktaedrów AlO_6 związana ze zmianą rozmiaru promienia jonowego kationów zajmujących pozycje A. Znaczne zmiany w widmach Ramana próbki TbAP:Mn/YAP zarejestrowano z wykorzystaniem filtra NExT w obszarze niskich wartości liczb falowych do 180 cm^{-1} . Dotychczas grubość warstwy SCF ($9\text{ }\mu\text{m}$) szacowana była na podstawie pomiarów masy próbki przed i po procesie wzrostu. Natomiast z załączonych do pracy widm Ramana wynika, że zmiany obserwowane są od grubości $7\text{ }\mu\text{m}$. Powstałe różnice mogą sugerować występowanie pewnych nieprawidłowości przy określaniu grubości warstw za pomocą metody wagowej. W przypadku próbki YAP:Mn/YAP nie zaobserwowano występowania zmian w widmach Ramana podczas przechodzenia z warstwy SCF do podłoża. Zostało to powiązane z występowaniem izomorficznej struktury warstwy YAP:Mn i podłoża YAP oraz niską wartością niedopasowania stałych sieci warstwy i podłoża wynoszącą około $0,07\%$.

W pracy zamieszczono również wyniki pomiarów widm Ramana w zależności od kąta obrotu próbki w układzie pomiarowym. Widma rejestrowane były z objętości próbki (warstwa SCF + podłoże). Próbka TbAP:Mn/YAP miała tylko częściowo określoną orientację krystalograficzną tzn. główna płaszczyzna warstwy SCF i podłoża miała orientację (010), ale kierunki krystalograficzne a i c nie były znane. Pomiary widm Ramana w zależności od kąta obrotu próbki pozwoliły na określenie orientacji badanej próbki oraz śledzenie zmian parametrów widmowych w zależności od zmiany kąta. Zostało to uwidocznienie w postaci wykresów zależności intensywności oraz intensywności integralnej wybranych pasm od kąta obrotu próbki.

Widma wysokorozdzielczej luminescencji próbki TbAP:Mn/YAP zarejestrowane podczas przemieszczania się wzdłuż przekroju poprzecznego próbki składają się z licznych wąskich linii widmowych, których intensywność maleje wraz z przemieszczaniem się w stronę podłoża. Zostały one przypisane do konkretnych przejść elektronowych $4f - 4f$ jonów Tb^{3+} . Zrejestrowano również pasmo związane z charakterystyczną luminescencją jonów Mn^{4+} (przejście ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$). W widmach zarejestrowanych z wykorzystaniem linii wzbudzającej 785 nm pojawiły się wąskie pasma, które zmniejszają swoją intensywność podczas przemieszczania się w stronę podłoża. Pasma te przypisano do przejść elektronowych $4f - 4f$ jonów lantanowców (np. jony Nd^{3+}) występujących w badanych materiałach w postaci nieintencjonalnych zanieczyszczeń substratów wykorzystywanych podczas procesu krystalizacji metodą LPE.

Ważną część pracy stanowiły mapy Ramana wykonane dla przekroju poprzecznego próbki TbAP:Mn/YAP w pobliżu warstwy przejściowej występującej na granicy warstwy SCF i podłoża. Stworzono mapy z zmiany położenia wybranych pasm oraz zmiany stosunku intensywności dwóch pasm tworzących dublet (540 i 550 cm^{-1}). Mapa stworzona na podstawie zmiany położenia wybranego pasma pozwoliła na zobrazowanie naprężeń występujących w badanym materiale kompozytowym. Największe zmiany położenia pasm obserwowane były w obrębie występującej warstwy przejściowej, której grubość została oszacowana na $1-1,5\text{ }\mu\text{m}$. W obszarze mapy Ramana odpowiadającej warstwie SCF obserwowano zmiany odcienia odpowiadające niewielkim zmianom położenia pasm (mniej niż 1 cm^{-1}), które powiązane zostały z rozkładem (relaksacją) w obszarze warstwy SCF naprężeń mechanicznych powstających w warstwie przejściowej. Mapa utworzona ze zmiany stosunku intensywności pasm pokazuje, że podczas przemieszczania się z warstwy SCF w stronę podłoża zmianie ulega

stosunek intensywności pasm 540 i 550 cm^{-1} przypisanych odpowiednio do warstwy TbAP:Mn i podłoża YAP, ale w obszarze warstwy przejściowej intensywność tych dwóch pasm jest porównywalna. Natomiast analiza zmian kolorów mapy w obszarze warstwy przejściowej wykazała szerszy zakres zmian odcieni od strony podłoża. Powiązane to zostało z procesem wzrostu podczas, którego powierzchnia w pierwszym etapie wzrostu jest delikatnie topiona, a następnie rozpoczyna się wzrost warstwy przejściowej (pozycje A w strukturze krystalicznej zajmowane przez jony Y^{3+} są częściowo zajmowane przez jony Tb^{3+}).

Mn-Doped XAlO_3 ($X = \text{Y, Tb}$) Single-Crystalline Films Grown onto YAlO_3 Substrates: Raman Spectroscopy Study toward Visualization of Mechanical Stress

Wioletta Dewo, Vitaliy Gorbenko, Yurii Syrotich, Yuriy Zorenko,* and Tomasz Runka*



Cite This: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c03922>



Read Online

ACCESS |



Metrics & More

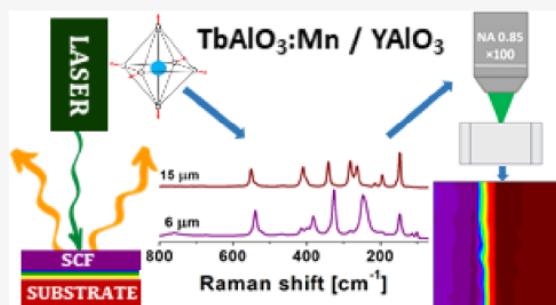


Article Recommendations



Supporting Information

ABSTRACT: Single-crystalline films (SCFs) of perovskites TbAlO_3 (TbAP) and YAlO_3 (YAP) doped with Mn ions were grown using the liquid-phase epitaxy (LPE) method on YAlO_3 single-crystal (SC) substrates and investigated using Raman spectroscopy. The cross-section of the above-mentioned epitaxial structures was probed to obtain Raman signals of TbAP:Mn, YAP:Mn SCFs, and the YAP SC substrate. The undisturbed Raman signals of TbAP:Mn and YAP:Mn were recorded. For the TbAP:Mn sample, due to the difference in lattice constants between the SCF and the substrate, significant changes in the Raman spectra were observed. Over the interface between the SCF and the substrate, called the transition layer, gradual changes in the Raman spectra were observed. The changes are connected with the replacement of Tb^{3+} ions with Y^{3+} cations and are manifested as shifts of the modes assigned to translational, librational, and internal vibrations. Angular-dependent measurements of polarized spectra allowed determination of the TbAP:Mn SCF orientation in the ac plane (010). High-resolution luminescence spectra confirmed electronic transition attributed to Tb^{3+} cations and Nd^{3+} trace impurities in the YAP substrate. The Raman map recorded for the region close to the transition layer showed a shift of the Raman band at 552 cm^{-1} (YAP) related to the changes in the lattice constants and mechanical stress.



1. INTRODUCTION

Intensive development of optoelectronics and quantum electronics in recent years has required the use of materials with various optical properties. Particularly noteworthy in this context are oxide compounds that are used as active media for solid-state lasers, optical components for shaping and processing of the spectral characteristics of radiation, scintillators, and media for optical recording of information.^{1–9} From among them, special attention should be paid to oxide materials doped with rare earth ions, assuming the perovskite structure.^{1–6} The single-crystalline films (SCFs) of perovskites have found extensive applications as thin-film laser media,^{10,11} scintillators for the radiation monitoring of α - and β -particles,^{12,13} cathodoluminescence screens,^{14,15} and screens for visualization of X-ray images with a high spatial resolution.^{7,16}

Typically, the perovskite SCFs with a thickness of several micrometers and high structural and optical quality have been obtained using the liquid-phase epitaxy (LPE) method. It has been shown that the perovskites obtained by LPE method have significantly lower concentrations of structural defects than the single crystals (SC) obtained from the melt, for example, using the Czochralski or Bridgman growth methods. This is related to a lower crystallization temperature, of about $1000\text{ }^\circ\text{C}$, as

compared to a significantly higher growth temperature of about $2000\text{ }^\circ\text{C}$ in the Czochralski/Bridgman methods. Therefore, the LPE growth technique is a more suitable method for the production of SCFs of different oxide compounds for applications in optoelectronics, detection of ionizing radiation,^{17–21} and screens for visualization of X-ray images with a high spatial resolution.^{8,9,22} Furthermore, SCFs of perovskites doped with Tb^{3+} and Mn^{2+} ions are considered as potential matrices for luminescent converters of UV and blue-emitting LEDs. To accomplish this, the emission of LED has to be absorbed by Tb^{3+} cations and transferred to Mn^{2+} cations.²³

In this paper, we report a comprehensive spectroscopic characterization of the SCFs of TbAlO_3 (TbAP) and YAlO_3 (YAP) perovskites, doped with Mn^{2+} ions. It is important to note that the TbAP:Mn SCF can be grown on the oriented undoped YAP substrate under the conditions of large (above

Received: May 1, 2021

Revised: June 30, 2021

1%) misfit between the lattice constants of SCF and the substrate in contrary to the homoepitaxial growth of YAP:Mn SCF on the YAP substrate when the SCF/substrate lattice mismatch is negligible.^{22,23} One of the most important physical problems concerning such composite materials is characterization of the transition layer which arises between TbAP SCF and the YAP substrate during the LPE growth process. Our studies of such epitaxial structures have confirmed the occurrence of mechanical stress over the transition layer. Although the optical properties of these materials have been investigated in detail,^{8,9,17–24} the knowledge on vibrational properties of SCF of perovskites and other oxide compounds is vestigial. We want to present μ -Raman spectroscopic characterization of the cross-section of TbAP:Mn SCF/YAP SC and YAP:Mn SCF/YAP SC structures in order to investigate the SCF, the substrate, and in particular the SCF/substrate interface, also known as the transition layer. Expecting the mechanical stress in this region, we investigated its influence on vibrational and optical properties of the material investigated.

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1. Synthesis of the Materials. TbAP:Mn and YAP:Mn SCFs were grown by using the LPE method from the melt solution based on the $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ flux in a Pt crucible onto YAP substrates with two orientations: (010) and close to (112).^{23,25} The thicknesses of the TbAP:Mn and YAP:Mn SCFs were equal to 9 and 52 μm , respectively. The Mn concentrations in these SCF samples were 0.011 and 1.114 at. %, respectively.

2.2. Raman Spectroscopy. Unpolarized and polarized spectra of TbAP:Mn and YAP:Mn SCFs deposited on the YAP SC substrate were recorded using a Renishaw inVia Raman microscope equipped with a thermoelectrically (TE) cooled CCD detector, an Ar^+ -ion laser working at 488 and 514.5 nm, and a semiconductor laser emitting light in the near-infrared region of a 785 nm wavelength. The spectra were recorded in the spectral range of 100–800 cm^{-1} with a spectral resolution better than 2 cm^{-1} . The power of the laser beam focused on the sample with a $\times 50$ objective was kept below 5 mW. The position of peaks was calibrated using crystalline Si before collecting the data. The spectral parameters of the bands, such as peak center position, intensity, integral intensity, and full width at half-maximum (fwhm) were determined by using the fitting procedure in the Wire 3.1 software.

2.3. High-Resolution Luminescence Spectroscopy. High-resolution luminescence spectra were recorded using the same experimental setup (Renishaw inVia Raman microscope) for excitation lines of 488 and 785 nm in the spectral ranges of 20,400–11,500 cm^{-1} and 12,650–6,750 cm^{-1} , respectively, with a resolution better than 2 cm^{-1} .

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Materials. For characterization of SCF quality, the XRD patterns of TbAP:Mn and YAP:Mn SCFs with the (112) orientation in comparison with the YAP substrate were recorded using a modified DROM 4 diffractometer ($\text{CuK}\alpha$) (Figure 1). The crystal structure details of YAP and TbAP perovskites (space group *Pnma* in standardized notation) have been published elsewhere.^{23,25} For TbAP:Mn SCF, the two peaks on the right and one on the left side of the figure correspond to TbAP SCF and the YAP substrate, respectively

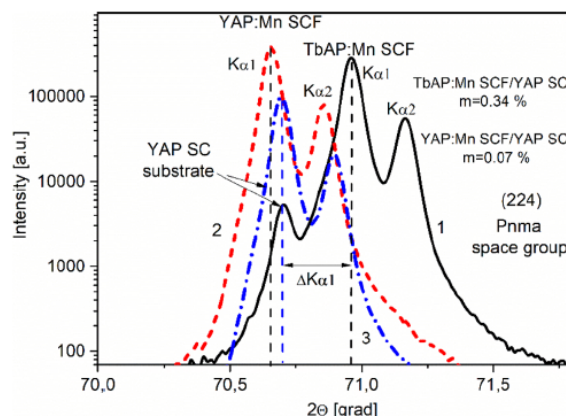


Figure 1. XRD pattern of TbAP:Mn SCF (1) and YAP:Mn SCF (2) grown onto the YAP SC substrate in comparison with the XRD pattern of the YAP SC substrate (3).

(see Figure 1, curve 1). The lattice mismatch between the lattice constants of the YAP substrate and TbAP:Mn SCF $m = a_{\text{SCF}} - a_{\text{sub}}/a_{\text{sub}} \times 100\%$ was significant and equal to 0.34% (Figure 1). In the XRD pattern of the YAP:Mn/YAP epitaxial structure (Figure 1, curve 3), the positions of peaks corresponding to the SCF strongly overlap the respective peaks from the substrate due to very small (approximately 0.07%) lattice mismatch between their lattice constants.

At first, the above-mentioned TbAP:Mn SCF/YAP SC and YAP:Mn SCF/YAP SC epitaxial structures were prepared for confocal Raman spectroscopy measurements by breaking the edge along one of the crystallographic axes. The cross-section was examined by Raman spectroscopy from the SCF edge through the transition layer to the substrate. The optical microscopy image of the cross-sections of TbAP:Mn SCF/YAP SC and YAP:Mn SCF/YAP SC structures taken using an optical microscope of the inVia system is shown in Figure 2. The red line indicates the direction in which Raman spectra were recorded from the edge of SCF deep into the substrate, whereas the green dashed line indicates roughly the border between SCF and the substrate.

3.2. Raman Spectroscopy Results. The primitive cell of Tb/Y aluminum perovskites described by the *Pbnm* space group (in non-standardized notation) contains four formula units ($Z_p = 4$).²⁶ The 60 normal modes of vibrations near the center of the Brillouin zone ($k \sim 0$), predicted by the group-theoretical analysis for the above-mentioned structures, are distributed as follows:

$$\Gamma_{\text{Pbnm}}^{\text{red}} = 7A_g + 7B_{1g} + 5B_{2g} + 5B_{3g} + 8A_u + 8B_{1u} + 10B_{2u} + 10B_{3u}$$

The Raman spectroscopy investigation of the cross-section of the SCF/substrate for TbAP:Mn and YAP:Mn SCFs grown on the YAP substrate of the (010) orientation was carried out by polarization analysis of incident and scattered light, that is, the recorded spectra were polarized.

The Raman spectra of TbAP:Mn and YAP:Mn SCFs and the YAP substrate were recorded in the spectral range of 100–800 cm^{-1} through the cross-section of the sample with a 1 μm step, starting from the edge of the film (SCF) to the substrate material. The evolution of selected Raman spectra for different

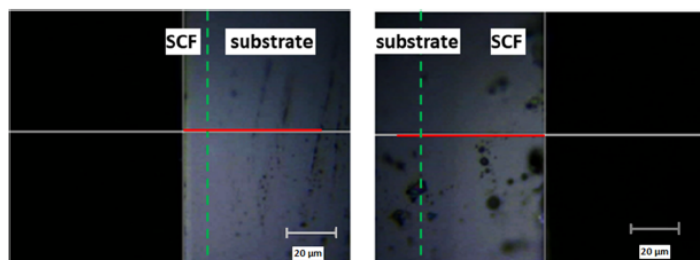


Figure 2. Optical microscopy image of the cross-section of the SCF/substrate for TbAP:Mn SCF/YAP SC (left) and YAP:Mn SCF/YAP SC (right), magnification of the objective $\times 50$. The red line indicates the direction in which Raman spectra were recorded from the edge of SCF deep into the substrate, whereas the green dashed line indicates roughly the border between SCF and the substrate.

depths relative to the edge of the SCF of TbAP:Mn is presented in Figure 3. The thickness of TbAP:Mn SCF is equal

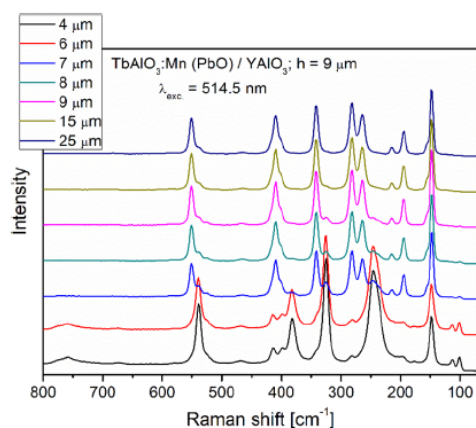


Figure 3. Evolution of Raman spectra recorded for TbAP:Mn SCF on the YAP substrate going from the film to the substrate.

to 9 μm . The orientation of the substrate used in the growth process was (010). In the spectral range below 200 cm^{-1} , three modes at 101, 114, and 148 cm^{-1} are observed for TbAP:Mn SCF. In the spectra recorded on passing from TbAP:Mn SCF to the substrate material (YAP), the positions of lattice modes changed. Due to the smaller atomic mass of Y^{3+} cations ($\sim 89\text{ a.m.u.}$) as compared to Tb^{3+} cations ($\sim 159\text{ a.m.u.}$), a blue shift of Raman modes to 147, 155, 195, and 214 cm^{-1} was observed for the YAP substrate. Similar changes were noted for all modes above 180 cm^{-1} recorded for SCF of TbAP:Mn. The spectra recorded at the depth of 7–8 μm showed qualitative changes, and the bands in them were shifted to higher wavenumbers. In analysis of the positions of all modes recorded for TbAP:Mn SCF and the YAP substrate at the depths of 4 and 15 μm , respectively, special attention should be paid to the low-wavenumber modes.

The positions, symmetries, and assignments of all modes recorded at the depths of 4 and 15 μm are listed in Table 1. In the spectral range below 400 cm^{-1} , only translational and librational modes of A-site cations and AlO_6 octahedra are found. On the basis of theoretical calculations, Dewo et al. have suggested that in the spectra of the YAP structure, the modes in the range of $400\text{--}250\text{ cm}^{-1}$ are assigned to librations and rocking vibrations of AlO_6 octahedra, whereas the modes

recorded below 250 cm^{-1} are attributed to translational motions of Y^{3+} cations and librations of AlO_6 octahedra.

This suggests that the modes appearing in this range are not pure and may contain contributions of some kind of motion different for different modes. As for the librations and rocking vibrations, these modes have A_g , B_{1g} , B_{2g} , and B_{3g} symmetries; however, usually the modes assigned to B_{2g} and B_{3g} symmetries have very low intensity.²⁶

Hereafter, we will analyze three modes for the SCF of TbAP:Mn positioned at 114, 148, and 198 cm^{-1} . Two of them, that is, 114 and 148 cm^{-1} of A_g symmetry, are assigned to translational motions of Tb^{3+} cations with some contribution from librations of AlO_6 octahedra, whereas the third mode at 198 cm^{-1} is attributed only to the librations of AlO_6 octahedra. Assuming that the main contribution to the first two modes is related to translational motions of A-site cations, the positions of the modes corresponding to them in the spectrum of the YAP substrate can be estimated using the formula $k_Y = k_{\text{Tb}} \sqrt{M_{\text{Tb}}/M_Y}$, where k is the wavenumber. Taking into account only the effect of mass of cations and the values of wavenumbers of the above-mentioned bands for TbAP:Mn compound as a reference, one can calculate the wavenumbers of the corresponding modes for the YAP substrate as 151 and 198 cm^{-1} . The experimentally observed bands assigned to translational motions of Y^{3+} cations appear at 147 and 195 cm^{-1} . The difference between the estimated and experimentally observed bands does not exceed 4 cm^{-1} . If we apply this estimation for the mode at 198 cm^{-1} (TbAP:Mn SCF), the obtained wavenumber for YAP is 263 cm^{-1} , showing very good agreement with the position of the experimentally measured wavenumber of 264 cm^{-1} . However, such an estimation does not correctly describe the shifts of the other modes, when we compare the positions of the modes recorded for SCF and the substrate. Hence, besides the mass effect, the contributions of other effects should be taken into account.

The first important change takes place in the lattice constants that can be followed by changes in the bond lengths in AlO_6 octahedra and Tb/Y–O distances. Another substantial element is the change in the tilt angle of octahedral units depending on the ionic radii of A-site cations. The ionic radii of Tb^{3+} and Y^{3+} are equal to 1.2122 and 1.1897 Å, respectively. In consequence, for the compound with the ions of a lower radius, a greater orthorhombic lattice distortion occurs, that is, the tilt angle of AlO_6 octahedra is greater. Martín-Carrón et al. have proved for the group of REMnO_3 compounds that the position of the tilt modes in the Raman spectrum is strongly correlated with the tilt angle. For the two compounds studied by these authors, that is, TbMnO_3 and YMnO_3 , the change in

Table 1. Experimental Wavenumbers (cm^{-1}) and Assignments of Raman Modes for TbAP:Mn SCF and the YAP Substrate^a

Experimental wavenumbers [cm ⁻¹]		References				Symmetry type	Assignment
SCF	YAP substrate	YAP					
TbAP:Mn		[26]	[27]	[28]	[29]		
101							RE ³⁺ translation + librations of the AlO ₆ octahedra
114							
	147	149	148	152	150	A _g	
148							
	156	156	157	160	157	B _{1g}	
	195	196	195	197	197	B _{2g}	
198							AlO ₆ octahedra Librations + rocking vibrations of AlO ₆
	215	216	216	218	219	B _{1g}	
237							
247							
	264	264	265	267	-	B _{3g}	
282	282	284	284	287	283	B _{1g}	
325							of AlO ₆ Deformations + stretching vibrations of AlO ₆
336							
	341	344	343	350	345	A _g	
382							
399							
	400	402	403	407	403	B _{3g}	
	410	412	411	415	412	A _g	Deformations + stretching vibrations of AlO ₆
414							
	466	466	466	-	-	A _g	
469							
522							of AlO ₆
	538	537	537	545	540	B _{2g}	
539							
	551	553	552	550	553	A _g	

^aThe literature data for YAP single crystals are also included.^{26–29}

the tilt angle is about 1° and it causes a change in the position of the tilt mode by about 20 cm^{-1} .³⁰ In our discussion, we neglect the issue concerning the Jahn–Teller distortion that is characteristic of manganite. Ending this part of analysis, we can conclude that the changes in the positions of Raman bands passing from TbAP:Mn SCF to the YAP substrate can be associated with the mass effect ($M_{\text{Tb}}/M_{\text{Y}}$), changes in the tilt angle of AlO_6 octahedra, and the lattice constants resulting from the change in the ionic radius of A-site cations. All these factors are responsible for the blue shift of the Raman modes assigned to translational vibrations of A-site cations and external and internal vibrations of AlO_6 octahedra.

As shown in Figure 3, the phonon mode at about 100 cm^{-1} lies in the low-wavenumber limit of the edge filter characteristics and its physical shape can be distorted, resulting in incorrect determination of its intensity and position. In order to avoid the inaccuracy, additional measurements in the low-wavenumber region were carried out using the NExT filter which allows Raman spectra measurements from 10 cm^{-1} . The spectral resolution in this case is better and reaches about 1 cm^{-1} . The Raman spectrum recorded in the range $40\text{--}180$

cm^{-1} is presented in Figure 4. The first mode is recorded at 101 cm^{-1} , and its intensity is much higher than that of the second mode at 147 cm^{-1} . The relation between the intensities of the bands presented in Figure 4 is different from that between the intensities of the same modes shown in Figure 3 for a $4 \mu\text{m}$ depth. Moreover, the intensity of the band at 114 cm^{-1} recorded for TbAP:Mn SCF is very low and completely disappears after passing to the YAP substrate. The same observation was made for the strong band at 101 cm^{-1} [see (b,d) of Figure 5]. Additionally, the position of this mode changes by about 0.9 cm^{-1} . Although this value is within the experimental error, the dependence from Figure 5c was confirmed by several measurements. As seen from Figure 5a, the width of the band at 148 cm^{-1} decreased by about 15–20% when passing from SCF to the substrate.

Although the average thickness of TbAP:Mn SCF is $9 \mu\text{m}$ (estimated from the mass of the sample before and after the growth process and the whole area of the substrate), we observe significant changes in the spectra from $7 \mu\text{m}$ up, which may imply some inaccuracy in the determination of SCF thickness using the weight methods.

D

<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c03922>
J. Phys. Chem. C XXXX, XXX, XXX–XXX

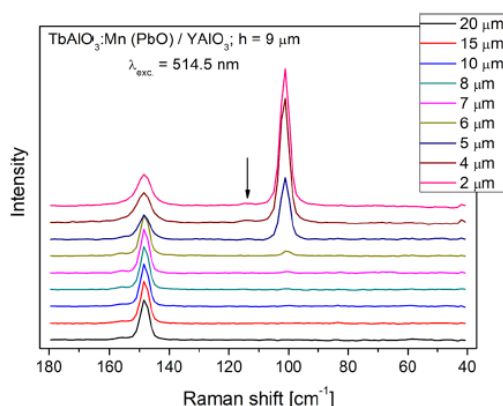


Figure 4. Evolution of the low-wavenumber Raman spectra recorded for TbAP:Mn SCF on passing from the film to the YAP substrate.

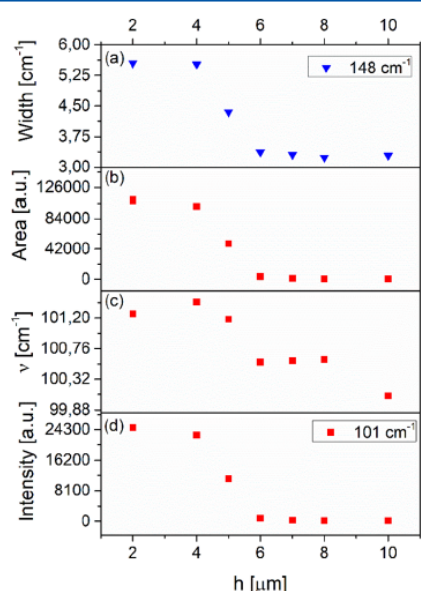


Figure 5. Dependencies of spectral parameters of the low-wavenumber Raman phonons recorded for TbAP:Mn SCF passing from the film to the YAP substrate: width of the 148 cm^{-1} band (a) and area (b), wavenumber (c), and intensity (d) of the 101 cm^{-1} band.

The evolution of selected Raman spectra for different depths from the surface of the SCF recorded for YAP:Mn SCF grown on the YAP substrate is presented in Figure 6. Due to the isomorphous structure of SCFs and the substrate, we do not observe noticeable changes in Raman spectra. The lattice mismatch between SCF and the substrate is about 0.07% (Figure 1). Because the lattice constants of the SCF and the substrate are very close, we do not observe changes in the positions of Raman modes for SCF with respect to those recorded for the substrate. The positions, symmetries, and assignments of all modes recorded for 5 and 55 μm depths are collected in Table S1. As compared to TbAP:Mn SCF, there is no effect of mass of A-site cations and a change in the tilt angle of AlO_6 octahedra for YAP:Mn SCF. Thus, we should not expect essential changes in the Raman spectra of YAP:Mn SCF on the YAP substrate when passing from SCF to the substrate.

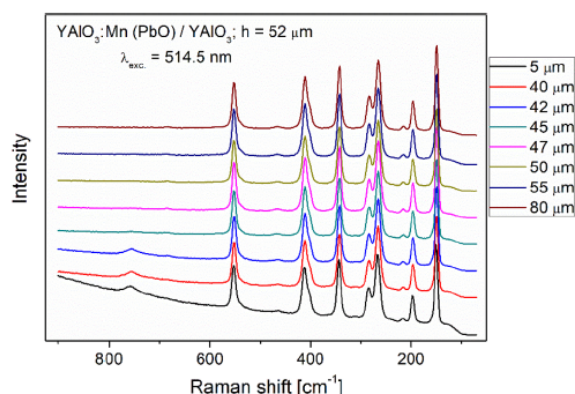


Figure 6. Evolution of Raman spectra recorded for YAP:Mn SCF going from the film to the YAP substrate.

3.3. Angular-Dependent Raman Spectra. The set of Raman spectra of TbAP:Mn SCF grown on the YAP substrate recorded for different angles are presented in Figure 7. The

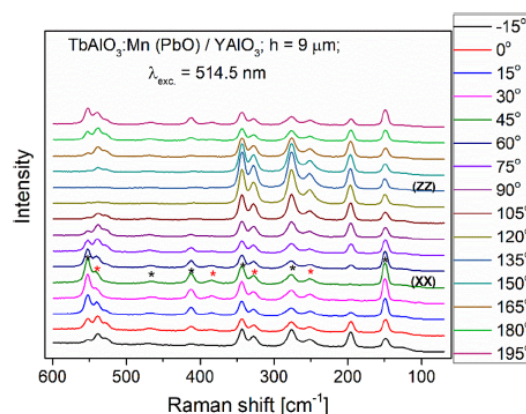


Figure 7. Raman spectra recorded for TbAP:Mn SCF on the YAP substrate for different angles. Black asterisks denote the bands assigned to YAP, whereas the additional bands marked with red asterisks correspond to the contribution of the TbAP:Mn compound.

angle-dependent measurements were carried out for the scattering geometry defined by Porto's notation $\vec{k}_i(\hat{e}_i\hat{e}_s)\vec{k}_s$, where $\vec{k}_i$ and $\vec{k}_s$ are wavevectors of the incident and scattered light, respectively, whereas $\hat{e}_i$ and $\hat{e}_s$ are the directions of polarization of the incident and scattered light, respectively. The sample of TbAP:Mn SCF has only partial crystallographic orientation, that is, the main plane of the substrate and grown SCF has the orientation (010), however, crystallographic directions a and c are unknown in the (010) plane. For the backscattering configuration, the relations between the wavevectors and the laboratory coordinate system are as follows: $\vec{k}_i \parallel Y$ and $\vec{k}_s \parallel \bar{Y}$. The sample was rotated around the Y -axis (the Y -axis is parallel to the crystallographic b -axis of the orthorhombic structure). The angle-dependent Raman spectra recorded for TbAP:Mn SCF on the YAP substrate allow determination of the sample orientation (the substrate and grown SCF).

Analysis of the spectra from Figure 7 indicates that the spectrum recorded for 45° corresponds to the $(XX) \equiv (aa)$

polarization, whereas the spectrum for 135° corresponds to the $(ZZ) \equiv (cc)$ polarization. The Raman spectra recorded in parallel polarization for 45 and 135° are in very good agreement with the experimental results and theoretical calculations for YAP SCF presented by Dewo et al.²⁶

Because in such measurement configuration, Raman signals from SCF and the substrate are obtained simultaneously, some of the bands are attributed to TbAP:Mn SCF (red asterisks) and some to the YAP substrate (marked with black asterisks). Besides determination of the sample orientation, we can follow the angular changes in the spectral parameters of selected modes.

The angle-dependent spectra were recorded in parallel and perpendicular polarization. Figure 8 shows the dependence of

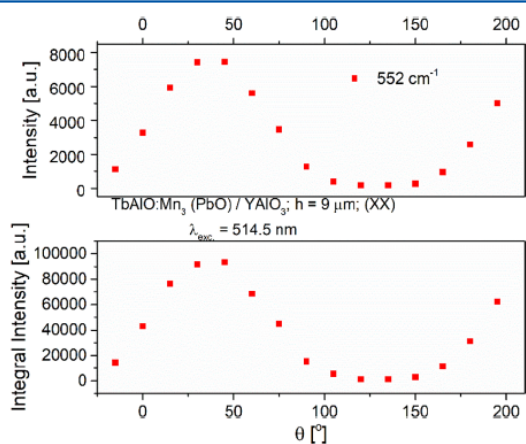


Figure 8. Angular dependence of intensity and integral intensity of the band assigned to asymmetric stretching of AlO_6 octahedra (552 cm^{-1}) in the YAP substrate.

intensity and integral intensity of the band at 552 cm^{-1} assigned to the asymmetric stretching vibration of AlO_6 units of the YAP substrate (parallel polarization). The character of changes in intensity and integral intensity is practically the same. The maximum intensity/integral intensity occurs for angles of 30 and 45° , although for the latter, this parameter is slightly higher, which is consistent with the $(XX) = (aa)$ spectrum, Figure 7. The minimum intensity is observed for the angle range of 120 – 150° . As mentioned above, the Raman spectrum recorded for 135° in parallel polarization corresponds to $(ZZ) \equiv (cc)$ polarization. The shapes of maximum and minimum are not symmetric (broader for the angle of 135°) because of the inequivalent crystallographic directions a and c (c is the long axis in the $Pbnm$ orthorhombic structure). It is worth noting that this space group describes the structures of the family of rotationally distorted perovskites, for which the tilts of AlO_6 octahedra can be expressed in Glazer's notation ($b^-b^-c^+$). The octahedra rotations are as follows: (i) in-phase around the $[001]$ direction of cubic perovskite (the c -axis in $Pbnm$) and (ii) out-of-phase around the $[100]$ and $[010]$ cubic axes.

In order to compare the same kind of vibration as in Figure 8 for YAP but assigned to TbAP:Mn SCF, the angular dependence of the mode at 538 cm^{-1} is shown in Figure 9. Although a general trend is similar, one can notice some differences. First, there is no maximum of intensity at 45° but rather a local minimum between two maxima at about 0 and

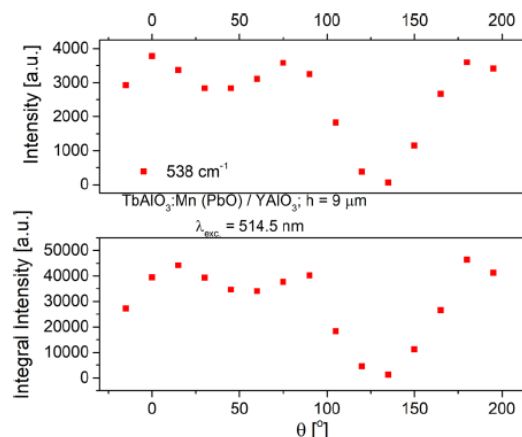


Figure 9. Angular dependence of intensity and integral intensity of the band assigned to asymmetric stretching of AlO_6 octahedra (538 cm^{-1}) in TbAP:Mn SCF.

75° . Quite a sharp minimum of intensity at 135° is observed. These slightly different changes in the angular dependence of intensity can be explained mainly by the mutual influence of the bands in the triplet in the spectral range of 520 – 560 cm^{-1} . On one hand, it can be a numerical problem of the fitting procedure, but on the other hand, the reason can be a change in the tilt angle of AlO_6 octahedra in TbAP:Mn SCF as compared to that of the YAP substrate. Moreover, the transition layer between SFC and the substrate, to be more exact the mechanical stress in this layer, should be taken into account in the interpretation of the results. Similar dependencies were observed for the bands in perpendicular polarization for the other modes (Supporting Information, Figure S1). The angular changes in the position and bandwidth (fwhm) of the librational mode of AlO_6 octahedra at about 276 cm^{-1} are similar (see Figure 10). The changes in the position occur in the range of 1 cm^{-1} (below spectral resolution), while the changes in fwhm occur in the range of 3 cm^{-1} . In all dependencies, the maxima and minima occur at the angles comparable to those previously presented, that is, at about 45 and 135° (see Figures 8 and S1).

3.4. High-Resolution Luminescence Spectra. Selected high-resolution luminescence spectra recorded for different depths relative to the edge of TbAP:Mn SCF, passing to the YAP substrate, are presented in Figures 11 and 12 for the excitation wavelengths of 488 and 785 nm , respectively. The applied laser powers for the above-mentioned excitation wavelengths were 1 and 20 mW , respectively. As seen in Figure 11, the high-resolution luminescence spectra of TbAP:Mn SCF excited with the 488 nm wavelength show a great number of narrow lines. The intensity of all lines strongly decreases with increasing depth, that is, on passing from TbAP:Mn SCF to the YAP substrate. Groups of lines marked with numbers from 1 to 5 are assigned to the emission of Tb^{3+} cations related to the following transitions: $1-^5\text{D}_4-^7\text{F}_6$, $2-^5\text{D}_4-^7\text{F}_5$, $3-^5\text{D}_4-^7\text{F}_4$, $4-^5\text{D}_4-^7\text{F}_3$, $5-^5\text{D}_4-^7\text{F}_2$, and $6-^5\text{D}_4-^7\text{F}_1$. The characteristic luminescence of Mn^{4+} ions, related to the $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ transitions, should be observed at 696 nm ($14,370\text{ cm}^{-1}$),²³ see also ref 31. Additional lines recorded for the excitation in the near-infrared region (785 nm) in the range of $11,000$ – $11,600\text{ cm}^{-1}$ are attributed to the electronic transitions of Nd^{3+} ions as unintentional impurities.³²

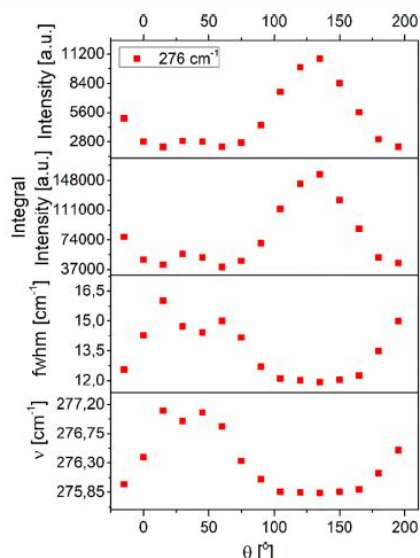


Figure 10. Angular dependence of intensity and integral intensity, bandwidth, and position of the band assigned to the librational mode of AlO_6 octahedra at 276 cm^{-1} in TbAP:Mn SCF .

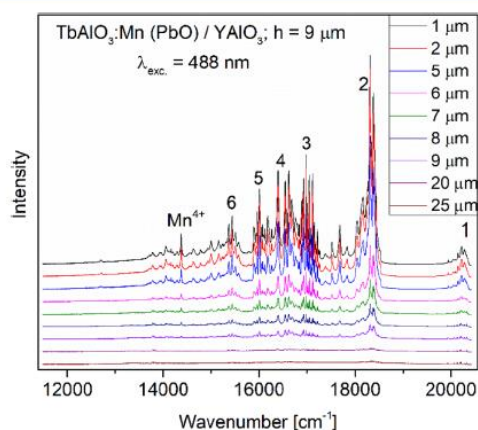


Figure 11. Evolution of high-resolution luminescence spectra recorded for TbAP:Mn SCF going from the film to the YAP substrate (excited with 488 nm). The emission of Tb^{3+} cations is marked as follows: 1— $^5\text{D}_4\text{--}^7\text{F}_6$, 2— $^5\text{D}_4\text{--}^7\text{F}_5$, 3— $^5\text{D}_4\text{--}^7\text{F}_4$, 4— $^5\text{D}_4\text{--}^7\text{F}_3$, 5— $^5\text{D}_4\text{--}^7\text{F}_2$, and $^5\text{D}_4\text{--}^7\text{F}_1$. The luminescence of Mn^{4+} ions corresponds to the $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ transitions.

3.5. Raman Mapping. One of the possibilities offered using an advanced Raman microscope is to measure Raman maps from the surface of the sample. In our study, such a map was measured from the cross-section of the sample near the interface between the TbAP:Mn SCF and the YAP substrate. The spectra were recorded from the surface of the size of $10 \times 5\text{ }\mu\text{m}^2$ with a step of $0.5\text{ }\mu\text{m}$. In order to make the map, the band at 552 cm^{-1} for the YAP substrate was selected. In order to determine the stress distribution in this composite material, the map was created on the basis of the position (wavenumber) of this band. On the left side, one can see the vibrational image of TbAP:Mn SCF ; on the right side, the

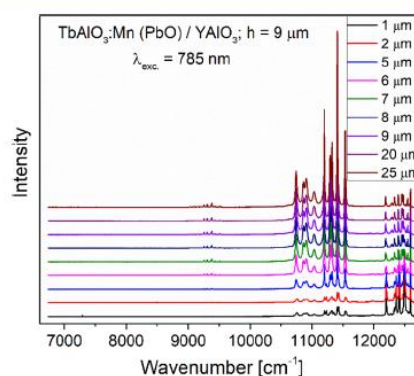


Figure 12. Evolution of the high-resolution luminescence spectra recorded for TbAP:Mn SCF going from the film to the YAP substrate and excited with 785 nm .

substrate; and between them, the transition layer (see Figure 13).

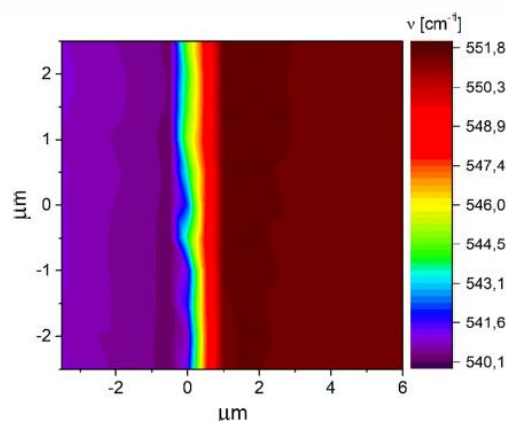


Figure 13. Raman map created from the band of the wavenumber of 540 cm^{-1} (left) corresponding to SCF (purple) and the substrate (dark red) for TbAP:Mn/YAP . The rainbow-hued region corresponds to the transition layer.

In the rainbow-hued region between 0 and $1.5\text{ }\mu\text{m}$ corresponding to the transition layer (see Figure 13), the greatest change in the position of the Raman band is observed. The band shifts by about 7 cm^{-1} over the distance of the transition layer thickness of $1\text{--}1.5\text{ }\mu\text{m}$. The transition layer forms after some melting of the substrate surface at the beginning of the SCF growth process. The mechanism of transition layer formation during the crystallization process of SCF of the perovskites and garnets has been described in detail elsewhere.^{25,33} The thickness of the transition layer for TbAP:Mn growth was estimated as $1.75\text{ }\mu\text{m}$.²³ The Raman map image confirms more or less the thickness of the transition layer; however, we observe changes in its thickness from point to point. It is worth noting that Raman maps were recorded with an optical resolution of the Raman microscope restricted by the diffraction limit. Moreover, moving along the cross-section from the transition layer toward the edge of the SCF and deep into the substrate, the position of the Raman band changes (see the change in hue). Gradual changes in the shade

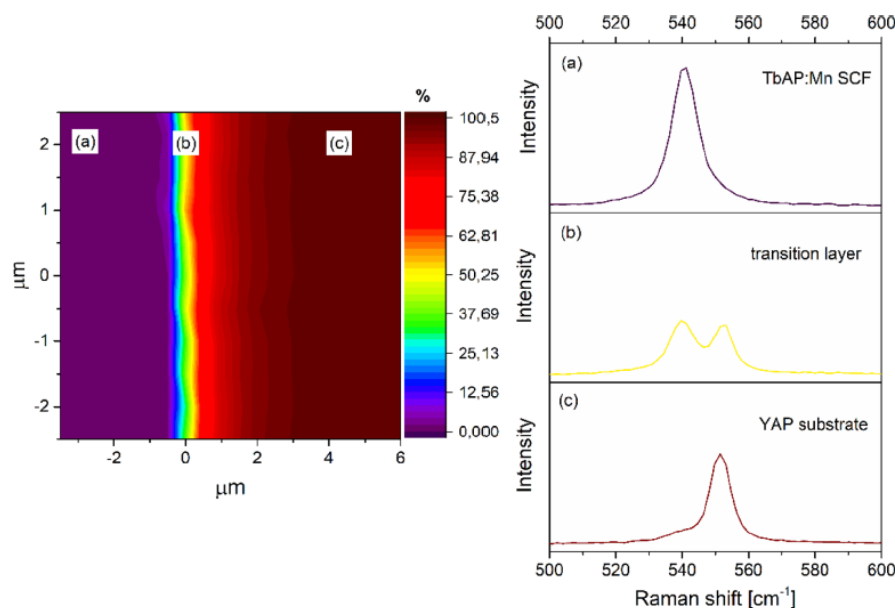


Figure 14. Raman map created on the basis of the ratio of integral intensities of modes at 550 and 540 cm^{-1} (left) and the spectra (right) corresponding to SCF (purple), the transition layer (yellow), and the substrate (dark red) for TbAP:Mn/YAP.

of purple, corresponding to small changes in the position of the Raman band (less than 1 cm^{-1}), are observed in the Raman map region corresponding to SCF. These changes correspond to the mechanical stress distribution from the transition layer deep into SCF.

Below, we present the Raman map made on the basis of the ratio of intensities of the two bands forming a doublet positioned at about 540 and 550 cm^{-1} in the region of the transition layer. However, for SCF and the substrate, a band with a low asymmetry is observed (see Figure 14). It is worth noting that the band at about 540 cm^{-1} is attributed to TbAP:Mn SCF, whereas the band at about 550 cm^{-1} is attributed to the YAP substrate. As seen from Figure 14a–c, three spectra correspond to points (a), (b), and (c) on the Raman map. The Raman spectra recorded along the cross-section of the sample from in the direction from the SCF layer to the substrate show changes, see Figure 14a–c; for the transition layer, a doublet of bands of similar intensities appears, see Figure 14b.

Analysis of the changes in colors of the map in the region corresponding to the transition layer (around point 0 μm on the horizontal axis) reveals a significantly broader range of color change from the substrate side (about 3 μm) than on the side corresponding to SCF (below 1 μm). Because the map was made on the basis of the ratio of intensities of the above-mentioned bands, one can conclude that the broader range of color change on the side corresponding to the substrate is related to the growth process, that is, in the first stage of SCF growth, the surface of the substrate is gently melted and then the growth of the interface (transition layer) starts. The occupancy of the A-site crystallographic position changes from Y to Tb in the transition layer, creating something like a buffer layer between the substrate and SCF.

4. CONCLUSIONS

The Raman spectra of SCF of Mn-doped TbAlO_3 (TbAP) and YAlO_3 (YAP) perovskites, grown using the LPE method onto the YAP single-crystal substrate, have been recorded and analyzed for the first time. The cross-section of the sample was probed to obtain Raman signals of TbAP:Mn and YAP:Mn SCF and the YAP crystal substrate.

The undisturbed Raman signal of YAP:Mn was recorded. For this compound, due to a very small difference in the lattice constants of SCF and the substrate, the positions of Raman modes were observed not to change. For the TbAP:Mn compound, the difference in the lattice constants between the crystalline film and the substrate is significant; thus, essential changes in the Raman spectra were observed.

In the interface between the crystalline film and the substrate, called the transition layer, gradual changes in the Raman spectra were observed. In this region, gradual replacement of Y^{3+} cations with Tb^{3+} cations takes place. The replacement of cations causes significant changes in the Raman spectra, that is, the shifts of the modes assigned to translations, librations, and internal vibrations. Some of them are related to changes in the atomic mass of A-site cations, while the other ones are related to changes in the tilt angle and lattice constants. Angular-dependent measurements of polarized spectra allowed determination of the orientation of the TbAP:Mn sample in the ac plane (010).

High-resolution luminescence spectra confirmed the electronic transition attributed to Tb^{3+} cations and unintentional impurities of Nd^{3+} cations. The Raman maps recorded for the region close to the transition layer for the TbAP:Mn compound showed a shift of the Raman band at about 550 cm^{-1} (YAP) related to changes in the lattice constants (bond lengths of AlO_6 octahedra) and mechanical stress.

■ ASSOCIATED CONTENT

■ Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.1c03922>.

Angular dependence of intensity and integral intensity of modes at 325 and 539 cm^{-1} and position, symmetry, and assignment of all recorded modes for 40 and 55 μm depths (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

Yuriy Zorenko – Institute of Physics, Kazimierz Wielki University, 85-090 Bydgoszcz, Poland; orcid.org/0000-0001-6641-3172; Phone: +48 61 665 3155; Email: tomasz.runka@put.poznan.pl

Tomasz Runka – Faculty of Materials Engineering and Technical Physics, Poznan University of Technology, 60-965 Poznań, Poland; orcid.org/0000-0002-0965-2676; Phone: +48 52 321 6191; Email: zorenko@ukw.edu.pl

Authors

Wioletta Dewo – Faculty of Materials Engineering and Technical Physics, Poznan University of Technology, 60-965 Poznań, Poland

Vitaliy Gorbenko – Institute of Physics, Kazimierz Wielki University, 85-090 Bydgoszcz, Poland

Yurii Syrotych – Institute of Physics, Kazimierz Wielki University, 85-090 Bydgoszcz, Poland; Faculty of Mechatronic, Kazimierz Wielki University, 85-074 Bydgoszcz, Poland

Complete contact information is available at:

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.1c03922>

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

This work has been partially supported by the Research Project of the Polish Ministry of Education and Science 0511/SBAD/2151, 0511/SBAD/0014 (DSMK) and National Science Centre Poland project No. 2019/33/B/ST3/00406.

■ REFERENCES

- (1) Hernández-Rodríguez, M. A.; Montenegro, V.; Lozano-Gorrín, A. D.; Manjón, F. J.; González-Platas, J.; Rodríguez-Hernández, P.; Muñoz, A.; Lavín, V.; Martín, I. R.; Rodríguez-Mendoza, U. R. Structural, Vibrational, and Elastic Properties of Yttrium Orthoaluminate Nanoperovskite at High Pressures. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 15353–15367.
- (2) Ju, M.; Lu, C.; Yeung, Y.; Kuang, X.; Wang, J.; Zhu, Y. Structural Evolutions and Crystal Field Characterizations of Tm-Doped YAlO_3 : New Theoretical Insights. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 30422–30429.
- (3) Ning, L.; Cheng, W.; Zhou, C.; Duan, C.; Zhang, Y. Energetic, Optical, and Electronic Properties of Intrinsic Electron-Trapping Defects in YAlO_3 : A Hybrid DFT Study. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 19940–19947.
- (4) Toro, R. G.; Malandrino, G.; Fragalà, I. L.; Keshu, W.; Leto, A.; Pezzotti, G. Cathodoluminescence Investigation of Residual Stress in

$\text{Er}^{3+}:\text{YAlO}_3$ Thin Films Grown on (110) SrTiO_3 Substrate by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 23977–23981.

(5) Ueda, K.; Tanaka, S.; Yoshino, T.; Shimizu, Y.; Honma, T. Site-Selective Doping and Site-Sensitive Photoluminescence of Eu^{3+} and Tb^{3+} in Perovskite-Type LaLuO_3 . *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 10890–10897.

(6) Onishi, Y.; Nakamura, T.; Sone, H.; Adachi, S. Luminescence properties of Eu^{3+} -activated TbAlO_3 perovskite compound synthesized by metal organic decomposition. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2018**, *57*, 082601.

(7) Martin, T.; Koch, A. Recent developments in X-ray imaging with micrometer spatial resolution. *J. Synchrotron Radiat.* **2006**, *13*, 180–194.

(8) Riva, F.; Douissard, P.-A.; Martin, T.; Carlà, F.; Zorenko, Y.; Dujardin, C. Epitaxial growth of gadolinium and lutetium-based aluminum perovskite thin films for X-ray micro-imaging applications. *CrystEngComm* **2016**, *18*, 608–615.

(9) Gorbenko, V.; Zorenko, T.; Paprocki, K.; Riva, F.; Douissard, P. A.; Martin, T.; Zhdachevskii, Y.; Suchocki, A.; Fedorov, A.; Zorenko, Y. Epitaxial growth of the single crystalline films scintillating screens based on the Eu^{3+} doped RAlO_3 ($\text{R} = \text{Y, Lu, Gd, Tb}$) perovskites. *CrystEngComm* **2018**, *20*, 937–945.

(10) Van der Ziel, J. P.; Bonner, W. A.; Kopf, L.; Van Uitert, L. G. Coherent emission from Ho^{3+} ions in epitaxially grown thin aluminum garnet films. *Phys. Lett.* **1972**, *42*, 105–106.

(11) Nakieska, M.; Kosko, J.; Sarniecki, J.; Malinowski, M.; Piramidowicz, R. Fluorescence properties in the visible of highly Pr^{3+} doped YAG planar waveguides. *Opt. Mater.* **2008**, *30*, 759–762.

(12) Robertson, J. M.; van Tol, M. W. Cathodoluminescent garnet layers. *Thin Solid Films* **1984**, *114*, 221–240.

(13) Hrytskiv, Z. D.; Zorenko, Y.; Gorbenko, V.; Pedan, A. D.; Shkliarskiy, W. I. Single crystalline film screens for cathode-ray tubes: New life of television scanning optical microscopy. *Radiat. Meas.* **2007**, *42*, 933–936.

(14) Zorenko, Y.; Gorbenko, V.; Mihokova, E.; Nikl, M.; Nejezchleb, K.; Vedda, A.; Kolobanov, V.; Spassky, D. Single crystalline film scintillators based on Ce- and Pr-doped aluminium garnets. *Radiat. Meas.* **2007**, *42*, 521–527.

(15) Prusa, P.; Cechak, T.; Mares, J. A.; Nikl, M.; Beitlerova, A.; Solovieva, N.; Zorenko, Y. V.; Gorbenko, V. I.; Tous, J.; Blazek, K. The α -particle excited scintillation response of the liquid phase epitaxy grown $\text{LuAG}:\text{Ce}$ thin films. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 041903.

(16) Zorenko, Y.; Gorbenko, V.; Konstantevych, L.; Grinev, B.; Globus, M. Scintillation properties of $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ single-crystalline films. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **2002**, *486*, 309–314.

(17) Zorenko, Y.; Nikl, M.; Mares, J. A.; Gorbenko, V.; Savchyn, V.; Voznyak, T.; Kucera, M.; Beitlerova, A.; Kucerkova, R.; Fedorov, A. The luminescent and scintillation properties of YAlO_3 and $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$ single crystalline films grown by liquid phase epitaxy from BaO -based flux. *Phys. Status Solidi A* **2009**, *206*, 2586–2592.

(18) Zorenko, Y.; Gorbenko, V.; Voloshinovskii, A.; Vistovskii, V.; Nikl, M.; Mihokova, E.; Nejezchleb, K. Intrinsic and Ce^{3+} -Related Luminescence of Single Crystals and Single Crystalline Films of YAP Perovskites: New Results. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **2008**, *55*, 1186–1191.

(19) Zorenko, Y.; Voloshinovskii, A.; Gorbenko, V.; Zorenko, T.; Nikl, M.; Nejezchleb, K. Intrinsic luminescence of YAlO_3 perovskites. *Phys. Status Solidi C* **2007**, *4*, 963–967.

(20) Zorenko, Y. V.; Voloshinovskii, A. S.; Stryganyuk, G. M.; Konstantevych, I. V. Ultraviolet Luminescence of Single Crystals and Single-Crystal Films of YAlO_3 . *Opt. Spectrosc.* **2004**, *96*, 70–76.

(21) Babin, V.; Gorbenko, V.; Kondakova, I.; Kämer, T.; Laguta, V. V.; Nikl, M.; Zazubovich, S.; Zorenko, Y. Time-resolved spectroscopy of exciton states in single crystals and single crystalline films of YAlO_3 and $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2011**, *44*, 315402.

(22) Zorenko, Y.; Gorbenko, V.; Zorenko, T.; Voznyak, T.; Riva, F.; Douissard, P. A.; Martin, T.; Fedorov, A.; Suchocki, A.; Zhdachevskii, Y. Growth and luminescent properties of single

crystalline films of Ce^{3+} doped $\text{Pr}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AlO}_3$ and $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AlO}_3$ perovskites. *J. Cryst. Growth* **2017**, *457*, 220–226.

(23) Zorenko, Y.; Gorbenko, V.; Vozniak, T.; Batentschuk, M.; Osvet, A.; Winnacker, A. Growth and luminescent properties of $\text{TbAlO}_3\text{:Mn}$ single crystalline films. *Phys. Status Solidi A* **2010**, *207*, 967–973.

(24) Zorenko, Y.; Gorbenko, V.; Savchyn, V.; Kuklinski, B.; Grinberg, M.; Bilski, P.; Gieszczyk, W.; Twardak, A.; Mandowski, A.; Mandowska, E.; et al. Luminescent properties of $\text{YAlO}_3\text{:Mn}$ single crystalline films. *Opt. Mater.* **2012**, *34*, 1979–1983.

(25) Zorenko, Y. V.; Gorbenko, V. I. Growth and luminescence properties of single-crystalline films of RAlO_3 ($\text{R} = \text{Lu}, \text{Lu-Y}, \text{Y}, \text{Tb}$) perovskite. *Phys. Solid State* **2009**, *51*, 1800–1808.

(26) Dewo, W.; Łuczyńska, K.; Zorenko, Y.; Gorbenko, V.; Drużbicki, K.; Runka, T. In silico Raman spectroscopy of YAlO_3 single-crystalline film. *Spectrochim. Acta, Part A* **2020**, *231*, 118111.

(27) Chopelas, A. Single-crystal Raman spectra of YAlO_3 and GdAlO_3 : comparison to several orthorhombic ABO_3 perovskites. *Phys. Chem. Miner.* **2011**, *38*, 709–726.

(28) Suda, J.; Kamishima, O.; Hamaoka, K.; Matsubara, I.; Hattori, T.; Sato, T. The First-Order Raman Spectra and Lattice Dynamics for YAlO_3 Crystal. *J. Phys. Soc. Jpn.* **2003**, *72*, 1418–1422.

(29) Gupta, H. C.; Ashdhir, P. Zone Center Phonons of Orthorhombic Perovskite YAlO_3 . *J. Solid State Chem.* **1999**, *146*, 287–290.

(30) Martín-Carrón, L.; de Andrés, A.; Martínez-Lope, M. J.; Casais, M. T.; Alonso, J. A. Raman phonons as a probe of disorder, fluctuations, and local structure in doped and undoped orthorhombic and rhombohedral manganites. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2002**, *66*, 174303.

(31) Zhydashchuk, Y.; Galanciak, D.; Kobayakov, S.; Berkowski, M.; Kamińska, A.; Suchocki, A.; Zakharko, Y.; Durygin, A. Photoluminescence studies of Mn^{4+} ions in YAlO_3 crystals at ambient and high pressure. *J. Phys.: Condens. Matter* **2006**, *18*, 11385–11396.

(32) Dewo, W.; Gorbenko, V.; Zorenko, Y.; Runka, T. Raman spectroscopy of Ce^{3+} doped $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ single crystalline films grown onto $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ substrate. *Opt. Mater.: X* **2019**, *3*, 100029.

(33) Zorenko, Y.; Gorbenko, V. Growth peculiarities of the $\text{R}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($\text{R} = \text{Lu}, \text{Yb}, \text{Tb}, \text{Eu-Y}$) single crystalline film phosphors by liquid phase epitaxy. *Radiat. Meas.* **2007**, *42*, 907–910.

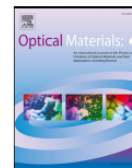
7.3. Raman spectroscopy of Ce^{3+} doped $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ single crystalline films grown onto $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ substrate

Badaniom poddano warstwy SCF granatu $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuAG) domieszkowane jonami Ce^{3+} krystalizujące na podłożu $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG). W pracy przedstawione zostały widma Ramana oraz luminescencji zarejestrowane z przekroju poprzecznego próbki przy wykorzystaniu linii wzbudzającej 514,5 i 785 nm. Widma Ramana rejestrowane z wykorzystaniem linii wzbudzającej 785 nm składały się z nakładających się na siebie pasm przypisanych do poszczególnych drgań aktywnych ramanowsko oraz przejść elektronowych $4f - 4f$ jonów lantanowców (Ln^{3+}). Jony lantanowców pojawiają się w badanych materiałach w postaci śladowych (nieintencjonalnych) zanieczyszczeń powstających podczas procesu krystalizacji. Rejestracja widma Ramana z wykorzystaniem linii wzbudzającej 514,5 nm nie była możliwa ze względu na występowanie silnej luminescencji przypisanej do przejść elektronowych $5d - 4f$ jonów Ce^{3+} . Analiza widm Ramana zarejestrowanych przy wzbudzeniu linią 785 nm pozwoliła na przypisanie poszczególnych pasm do drgań odpowiednich jonów i grup molekularnych występujących w strukturze krystalicznej badanych materiałów zarówno w przypadku warstwy LuAG:Ce jak i podłoża YAG. Liczba drgań obserwowanych eksperymentalnie była niższa niż liczba drgań określona w obliczeniach wykorzystujących metody teorii grup. Zostało to powiązane z degeneracją niektórych drgań lub ich niską intensywnością. Zmiany położenia pasm dla warstwy i podłoża związane są z zmianą stałej sieci (mniejsza dla warstwy SCF niż dla podłoża). Podczas przemieszczania się od krawędzi warstwy SCF do podłoża pasma przesuwają się w stronę większych wartości liczb falowych. Zamieszczone w pracy ewolucje widma Ramana obrazują m.in. zmianę stosunku intensywności dubletu pojawiającego się około 790 cm^{-1} , która pozwoliła na oszacowanie grubości warstwy przejściowej. Pomiary potwierdziły, że obszar występowania warstwy przejściowej można traktować jak roztwór stały $\text{Y}_{3(1-x)}\text{Lu}_{3x}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dla x zmieniającego się w zakresie od 0 do 1. Zmiana stosunku intensywności pasm około 790 cm^{-1} została uwidoczniła również na zamieszczonych mapach ramanowskich. Potwierdziło to występowanie warstwy przejściowej i możliwość traktowania jej jako roztwór stały.

Widma luminescencji zamieszczone w pracy zdominowane są przez wąskie pasma o dużej intensywności, które przypisane zostały do przejść elektronowych $4f - 4f$ jonów Ln^{3+} (śladowe zanieczyszczenia obecne w próbce) m.in. Nd^{3+} , Yb^{3+} , Eu^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} . Stwierdzono, że pasma

zarejestrowane dla podłoża charakteryzowały się większą intensywnością niż pasma dla warstwy SCF, co sugerowało występowanie większej ilości zanieczyszczeń w materiale podłożowym. Mapa Ramana utworzona z intensywności pasm przypisanych do przejść elektronowych $4f - 4f$ również potwierdziła występowanie warstwy przejściowej w badanych materiałach.

Wykonano również pomiary temperaturowe z wykorzystaniem komórki chłodząco-grzewczej firmy Linkam, będącej wyposażeniem mikroskopu Ramana, a uzyskane widma przedstawiono w publikacji. Największe zmiany zaobserwowano dla pasm położonych w obszarze $100-400\text{ cm}^{-1}$. Zależność zmian intensywności pasm przypisanych do przejść elektronowych $4f - 4f$ jonu Eu^{3+} i Tm^{3+} od temperatury została przedstawiona na wykresach załączonych w pracy. Warto zwrócić uwagę, że zmiany te nie są jednakowe dla warstwy SCF i podłoża.



Raman spectroscopy of Ce³⁺ doped Lu₃Al₅O₁₂ single crystalline films grown onto Y₃Al₅O₁₂ substrate



Wioletta Dewo^a, Vitaliy Gorbenko^b, Yuriy Zorenko^b, Tomasz Runka^{a,*}

^a Institute of Materials Research and Quantum Engineering, Faculty of Technical Physics, Poznań University of Technology, Piotrowo 3, 60-965, Poznań, Poland

^b Institute of Physics, Kazimierz Wielki University, Weyssenhoffa 11, 85-090, Bydgoszcz, Poland

ARTICLE INFO

Keywords:

Garnet crystals
Rare earth doping
Vibrational spectroscopy
Raman mapping

ABSTRACT

Single crystalline film (SCF) of Lu₃Al₅O₁₂ (LuAG) garnet doped with Ce³⁺ ions grown onto Y₃Al₅O₁₂ (YAG) substrate has been studied for the first time by Raman spectroscopy. In order to record undisturbed spectra (separated signals) of LuAG:Ce SCF and YAG substrate, the sample was broken and the spectra were measured of particular parts of the cross-section. Due to Ce³⁺ doping and intense Ce³⁺ luminescence the Raman spectra had to be measured using the excitation wavelength of 785 nm. The Raman modes recorded for LuAG:Ce SCF and YAG substrate are overlapped with electronic transitions attributed to rare earth (RE) trace impurities of the sample. Moreover, many intense lines were recorded in the spectral range above 900 cm⁻¹ in which the first- and higher-order Raman modes do not occur. The lines above 900 cm⁻¹ were assigned to 4f-4f electronic transitions of RE³⁺ trace impurities present both in SCF and the substrate. The main identified RE impurity ions were Nd³⁺, Yb³⁺, Er³⁺, and Eu³⁺. Both the Raman map and the map obtained on the basis of electronic transitions allow distinction between the SCF, substrate, and transition layer of the sample investigated. In the temperature range 80–318 K, a strong increase in the intensities of a few lines assigned to electronic transitions was observed with decreasing temperature. Some anomaly in the temperature dependence of intensity at about 180 K for some lines recorded for SCF and YAG substrate was observed.

1. Introduction

The scintillators based on the single crystals of Ce³⁺ doped Lu₃Al₅O₁₂ garnet (LuAG:Ce) are characterized by high chemical and mechanical stability, high density ($\rho = 6.67 \text{ g/cm}^3$) and effective atomic number $Z_{\text{eff}} = 58.9$ [1–4]. The absorption coefficient of X-ray in this material is proportional to ρ and Z_{eff}^4 . For the visualization of X-ray images it is important to construct the LuAG:Ce single crystalline film (SCF) screen with the maximum possible absorption coefficient and a good overlap of the emission spectrum with the sensitivity range of CCD detector, which is beneficial when detecting high-energy gamma-ray radiation [5]. Furthermore, a higher content of Ce³⁺ ions can be introduced into the garnet lattice in SCF as compared to crystals grown by the Czochralski method, which enables good light yields from films of micrometer thickness [6].

Single crystalline active layers (screens) based on LuAG:Ce garnets are used in X-ray detectors and high-energy particle detectors in the areas of positron emission tomography, X-ray computed tomography, microtomography, non-destructive testing of industrial samples, holography and high energy physics [1,2,7–11]. Moreover, the RE³⁺ doped

LuAG garnets find applications also as laser crystals, thermal barrier coatings and optical lenses [12].

The SCF of Ce³⁺ doped Lu₃Al₅O₁₂ garnet (LuAG) grown using liquid-phase epitaxy (LPE) method onto undoped Y₃Al₅O₁₂ (YAG) substrate have been found to be materials of wide applications, including that in scintillating and cathodoluminescence screens and phosphors [1,7–10]. Namely, the visualization of X-ray images with micron resolution has been realized by detectors consisting of LuAG:Ce SCF with thickness in the 5–20 μm range in the screen growing on YAG crystalline substrate and back-side illuminated CCD camera as a recording device [2]. Prior investigations have shown also that it is possible to obtain structurally and optically perfect single crystalline layers working as X-ray screens, maintaining high spatial resolution in the submicron range [7]. The increase in resolution below one micron can be achieved only by reducing the SCF thickness to 1–2 μm .

Moreover, Zorenko et al. have reported that SCFs of garnets, e.g. YAG or LuAG grown by LPE method contain lower concentration of substitutional defects in the form of antisite defects (AD) of the Y_{Al} and Lu_{Al} types as compared to the single crystals grown by the Czochralski method [1,9]. For this reason Ce³⁺ doped SCFs of the mentioned

* Corresponding author.

E-mail address: tomasz.runka@put.poznan.pl (T. Runka).

<https://doi.org/10.1016/j.omx.2019.100029>

Received 2 October 2018; Received in revised form 30 March 2019; Accepted 1 April 2019

Available online 23 August 2019

2590-1478/ © 2019 Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

garnets show strong Ce^{3+} luminescence with the negligible role of luminescence centers related to AD and vacancy-type defects occurring in single crystalline bulk materials of the same composition [1,8,9].

In this paper, we present for the first time Raman spectroscopy investigation of freshly broken sample of the Ce^{3+} doped LuAG SCF deposited onto YAG substrate. The cross-section exposed allows us to measure Raman spectra from SCF, transition layer between SCF and substrate and substrate material. From the evolution of Raman spectra overlapped by intra-configurational 4f-4f electronic transitions assigned to RE^{3+} trace impurities in the materials of SCF and substrate, recorded along the line leading through the interface between the layer and substrate, we can separate the signals from all mentioned parts of the epitaxial structure. Moreover, the map collected from the area near the SCF/substrate interface allows differentiation of the region of SCF (LuAG) and YAG substrate confirming the existence of a transition layer between SCF and substrate.

2. Material and methods

2.1. Synthesis of the materials

Ce^{3+} doped LuAG SCF sample was grown on (100) YAG single crystal substrate by LPE method from the super-cooled melt-solution based on the $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ (12:1 mol/mol) flux and crystal-forming Lu_2O_3 , Al_2O_3 and CeO_2 oxides with 5N purity. The purity of Y_2O_3 and Al_2O_3 oxides for YAG crystal growth was 4N. During the growth process no additional doping was used to decrease the lattice mismatch (about of -1%) between the LuAG film and YAG substrate [2]. The range of optimal CeO_2 oxide concentration was determined experimentally as 10 mol % of garnet-forming components, at which the light yield of SCF reaches a maximum (see Ref. [2] for more details). Due to very low segregation coefficient at LPE growth, the real Ce^{3+} content in the SCF samples was about of 0.1 at %.

2.2. Raman spectroscopy

Non-polarized spectra of non-oriented samples of LuAG SCF doped with Ce^{3+} ions deposited onto single crystalline YAG substrate were recorded using Renishaw InVia Raman microscope equipped with a thermoelectrically (TE)-cooled CCD detector, an Ar^+ ion laser working at 488, 514.5 and semiconductor laser emitting light of 785 nm wavelengths. In the measurements, laser light of wavelength 785 nm was mainly used due to strong luminescence of LuAG:Ce SCF occurring in the visible range. The spectra were recorded in the spectral range 100–3600 cm^{-1} with a spectral resolution better than 2 cm^{-1} . The power of the laser beam focused on the sample with $\times 50$ objective was kept below 1 mW for 514.5 nm and below 20 mW for 785 nm. The position of peaks was calibrated before collecting the data using a Si crystalline sample as an internal standard. The temperature measurements were carried out using Linkam THMS 600 cooling/heating stage in the temperature range 318 – 80 K (30 K temperature step). The spectral parameters of the bands, such as peak center position, intensity, integral intensity, and FWHM (full width at half maximum) were determined by using the fitting procedure of the Wire 3.1 software. All bands were fitted with Lorentzian line shape function.

3. Results and discussion

3.1. Materials

It was found that the crystallographic structure of LuAG single crystal is described by O_h^{10} space group [13–16]. The crystallographic structure of LuAG SCF, doped with Ce^{3+} ions (0.1 at. %), grown by LPE method onto LuAG substrate has been studied recently by X-ray diffraction experiment [17]. It was previously confirmed that the SCF of LuAG:Ce has exactly the same (100) crystalline orientation as the LuAG

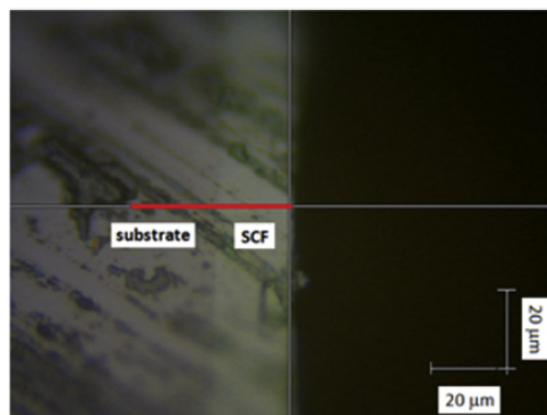


Fig. 1. The optical image of the LuAG:Ce SCF (yellow side on the left side from the centre of the crosshair) on YAG substrate (gray side on the left from the LuAG:Ce layer) taken by optical microscope of Raman spectrometer using an objective of magnification $\times 50$. Red line indicates the direction in which Raman spectra were recorded from the edge of SCF deep into the substrate. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

substrate, but substantially smaller lattice constant. The obtained lattice constant for SCF was 11.9002 Å, whereas for the substrate it was 11.9062 Å, which gives the lattice mismatch of 0.05% [17]. Because LuAG and YAG substrate are crystallographically isomorphous, no significant differences between the lattice constant of SCF LuAG:Ce, grown onto LuAG or YAG substrate are expected.

The optical image taken from the surface of the cross-section of LuAG:Ce SCF on YAG substrate is presented in Fig. 1. The image was recorded by an optical microscope using the objective of magnification $\times 50$. The left side from the centre of the crosshair (yellow) shows SCF of LuAG:Ce on the YAG substrate (gray). The average thickness of SCF oscillates around 28 μm . The yellow color LuAG:Ce SCF is due to Ce^{3+} doping. Red line indicates the direction in which Raman spectra were recorded from the edge of SCF deep into the substrate.

3.2. Spectroscopic characterization of the materials

The primitive cell of rare earth garnets described by O_h^{10} space group contains 4 formula units ($Z_p = 4$). The 240 normal modes of vibrations near the center of Brillouin zone ($k \sim 0$) predicted by group-theoretical analysis for the above-mentioned structure are distributed as follows:

$$\Gamma = 18F_{1u} + 3A_{1g} + 8E_g + 14F_{2g} + 5A_{2g} + 5A_{1u} + 5A_{2u} + 10E_u + 14F_{1g} + 16F_{2u}$$

From among them, 25 ($3A_{1g} + 8E_g + 14F_{2g}$) are the Raman-active modes, 17 F_{1u} are active in infrared absorption, 55 are optically inactive (silent modes), and one is an acoustic F_{1u} mode [13–16,18,19].

The Raman spectra of LuAG:Ce SCF, YAG substrate on which SCF was deposited, and YAG single crystal were recorded in the range 100–900 cm^{-1} and are presented in Fig. 2. The Raman spectra of LuAG:Ce SCF and YAG substrate recorded upon excitation with 785 nm wavelength consist of overlapping Raman and electronic 4f-4f transitions, while the spectra of YAG single crystal, grown by Czochralski method treated as a reference sample, were recorded upon excitation with two different wavelengths 514.5 nm and 785 nm. The spectra of YAG single crystal recorded upon excitation with 514.5 nm and 785 nm wavelengths are significantly different (see Fig. 2). The reason is that upon excitation with 785 nm, additional bands assigned to 4f-4f electronic transitions of the RE^{3+} trace impurities occurring in the crystal

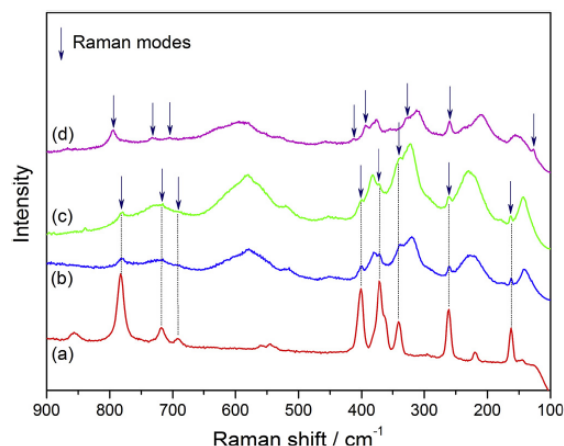


Fig. 2. The spectra of YAG single crystal recorded upon excitation with 514.5 nm (a), 785 nm (b), YAG substrate - 785 nm (c), and LuAG:Ce SCF - 785 nm (d) wavelength.

appear. Such a situation does not occur upon excitation with 514.5 nm. This observation can be explained by the presence of RE^{3+} impurities during the synthesis of materials containing RE elements. They can be contained in the chemical reagents used in the synthesis or in the residues RE elements in the crucible after previous crystallization process. If the spectrum is excited with 514.5 nm wavelength (Fig. 2a) only Raman features appear. In general, the first-order Raman spectrum of garnet crystals can be divided into two regions: (i) high-wavenumber range 500–900 cm^{-1} and (ii) low-wavenumber range below 500 cm^{-1} . The vibrations in the high-wavenumber range (i) are mainly assigned to ν_1 (breathing mode), ν_2 (quadruple) and ν_4 (deformation) molecular internal modes related to AlO_4 groups, while in the low-wavenumber range (ii) the lattice modes (translational motion of RE^{3+} ions and translational and libration motion of AlO_4 units) and internal ν_3 anti-symmetric stretching vibration of AlO_4 groups appear [13,14,18]. As shown in Fig. 2, the Raman spectrum of YAG single crystal consists of fifteen modes.

Number of experimentally observed modes is lower than that predicted by group theory. This is probably due to degeneracy of several modes and/or some modes being too weak to be observed [14]. The positions and symmetries of the modes observed are listed in Table 1. Due to the presence of Ce^{3+} ions in LuAG:Ce SCF, the Raman spectra cannot be measured upon excitation wavelength in visible range, e.g. 514.5 nm because of strong 5d-4f luminescence. In order to measure the Raman spectra across the interface from the SCF to the substrate, the 785 nm excitation wavelength was applied. In the spectrum of YAG substrate, many broad peaks and a few sharp low-intensity lines were observed. This spectrum was very similar to that recorded for YAG single crystal upon excitation with 785 nm. The bands marked with arrows are Raman modes, while the broad bands are related to electronic transitions attributed to the RE^{3+} impurities present in the substrate. Similarly as in Fig. 2, the spectrum of LuAG:Ce SCF is dominated by broad bands, assigned to electronic transitions of RE^{3+} impurities and shows a few low-intensity Raman modes (marked with arrows).

As follows from a comparison of the positions of Raman modes in the spectra of LuAG:Ce SCF and YAG substrate, only one Raman band appears at almost the same wavenumber, at about 260 cm^{-1} . The other bands appear at different positions in the spectra of LuAG:Ce SCF and YAG substrate. One band at 341 cm^{-1} for YAG substrate is shifted to 327 cm^{-1} for SCF. The bands above 350 cm^{-1} are shifted to higher wavenumbers (see Table 1). It is due to the change in the lattice constant which is smaller for the SCF than for YAG substrate [17]. A

smaller lattice constant means shorter distances between the atoms (shorter bond lengths) and hence the blue shift of Raman modes.

Fig. 3 shows the spectra recorded for YAG substrate, the border between the SCF and YAG substrate, called the transition layer, and SCF. The spectra were recorded alongside the red line shown in Fig. 1. In the spectrum of the transition layer a doublet at around 790 cm^{-1} is observed. Three spectra were recorded with step 1 μm near the transition layer (see Fig. 3, spectra b, c and d). These spectra reveal a change in the intensity ratio of this doublet. Although the thickness of LuAG transition layer on YAG substrate is much below 1.0 μm as proved by SEM measurement [24], the thickness of the transition layer seems to be a little bit greater from optical measurements due to the spatial resolution of the optical microscope. The spatial resolution (diameter of the laser spot) of the optical microscope for the objective of magnification $\times 50$, NA = 0.75, and 785 nm wavelength is of about 1.3 μm , so that it is possible to measure the Raman spectra of the transition layer. The observed doublet at around 790 cm^{-1} consists of two bands one at the position characteristic of SCF and the second one at the position characteristic of the substrate. Thus, the doublet in the spectra shown in Fig. 3, curves b, c and d (see the frame) of transition layer shows change in the intensity ratio in the range of about 3 μm . This is the region where the transformation from the structure of YAG substrate to LuAG:Ce SCF occurs. It can be treated as solid solution $Y_{3(1-x)}Lu_{3x}Al_5O_{12}$, where x changes from 0 to 1, because the SCF grows onto the YAG substrate gradually changing the occupancy of eight coordinated site of Y^{3+} ions by Lu^{3+} ions. The content of Ce^{3+} ions in SCF is about of 0.1 at% and the traces of RE^{3+} impurities in both SCF and the substrate are at much lower level, thus their influence can be neglected in the above formula. The measurements confirm the existence of transition layer in the material investigated.

The Raman spectra of LuAG:Ce SCF and YAG substrate recorded in the broader spectral range 100–3600 cm^{-1} are presented in Fig. 4. The spectra were recorded upon the excitation with laser light of 785 nm. Previously, the part of the spectrum below 900 cm^{-1} was analyzed and interpreted. As mentioned above, in this region the overlapping Raman modes and 4f-4f electronic transitions of RE^{3+} impurities in both SCF and substrate occur. It is known that for garnets there are no Raman-active modes above 900 cm^{-1} [13,14,16,18,19].

As shown in Fig. 4 many intense lines above 900 cm^{-1} are observed. The intensity of these lines is significantly stronger for YAG substrate than for SCF. To find the origin of these lines, an additional spectrum excited with 633 nm wavelength was measured (see Fig. 5). In Fig. 5, the spectra recorded upon excitation with 785 nm and 633 nm are collected and plotted in absolute wavenumber and wavelength scale. Comparing the spectra one can notice that the lines observed in the spectral range 9800–11800 cm^{-1} in each spectrum independently of excitation wavelength. It is worth noting that the spectrum recorded upon excitation with 633 nm was taken in different scattering geometry (not from the cross section of the sample but from the surface of the sample) which means that the signal from both the SCF and the substrate was collected. It confirms that the lines observed in this spectral range originate from 4f-4f electronic transitions of RE^{3+} trace impurities present in the sample.

Analysis of the positions and relative intensities of the lines indicates that the obtained spectrum is a superposition of the signals from substrate and SCF, but the main contribution comes from the substrate. Park et al. [25] have discussed the Raman spectroscopy results for the sample of $Lu_{3(1-x)}Ce_xAl_5O_{12}$ for 3x values changed in the range from 0.1 to 1. The Raman spectra they analyzed were also measured upon excitation with 785 nm. These authors assigned the bands recorded in the same spectral range to overtones and combination modes. The interpretation presented by Park et al. is in contradiction to our interpretation. In this paper we present additionally the spectrum of LuAG:Ce SCF and YAG substrate excited with 633 nm which prove that lines observed in the 9800–11800 cm^{-1} spectral range should be attributed to RE^{3+} trace impurities. On the basis of analysis of the

Table 1

The experimental wavenumbers (cm^{-1}) and assignments of Raman modes for LuAG:Ce SCF, YAG substrate and YAG single crystal (SC). The literature data for LuAG and YAG single crystals are also included [12, 13, 20–23].

Experimental frequency [cm ⁻¹]			Literature						Symmetry type	Assignemnt
SCF LuAG:Ce ³⁺	YAG substrate	YAG SC	LuAG			YAG				
			[20]	[21]	[12]	[13]	[22]	[23]		
126			130	127	130				<i>E_g</i>	RE ³⁺ Translation
	162	162				162	161	164	<i>E_g</i>	
259			261	261	261				<i>T_{2g}</i>	Translation + Rotation + ν ₃ (AlO ₄)
	260					259	261	261	<i>T_{2g}</i>	
		261				259	261	261	<i>T_{2g}</i>	
327			330	331	330				<i>E_g</i>	
	341	341				340	339	340	<i>E_g</i>	
	371	371				373	372	372	<i>A_{1g}</i>	
394			396	396	396				<i>E_g</i>	
	401					403	403	403	<i>E_g</i>	
		402				403	403	403	<i>E_g</i>	
412			415	417	417				<i>T_{2g}</i>	
	691					690	690	692	<i>T_{2g}</i>	
		692				690	690	692	<i>T_{2g}</i>	
707			708	709	708				<i>T_{2g}</i>	ν ₁ + ν ₆ (AlO ₄)
		718				719	714	719	<i>T_{2g}</i>	
	721					719	714	719	<i>T_{2g}</i>	
731			736	735	736				<i>T_{2g}</i>	
	781					783	785	783	<i>A_{1g}</i>	
		783				783	785	783	<i>A_{1g}</i>	
794			797	799	797				<i>A_{1g}</i>	

positions of all lines recorded in the spectral range 9200–12700 cm^{-1} the RE³⁺ ions were identified. The lines appearing in the range 869–900 nm, at 939 nm and 946 nm, and at around 1064 nm were assigned to Nd³⁺ ions. Moreover, the lines in the range 960–1040 nm and 840–865 nm were attributed to Yb³⁺, Er³⁺ and Eu³⁺, Er³⁺, respectively. The broad bands below 840 nm (the range of Raman scattering) were assigned mainly to the electronic transition of Tm³⁺ ions [26,27].

3.3. Raman map and map from 4f-4f electronic transition

Using the measuring capabilities of the Raman microscope to record the chemical maps, called usually the Raman maps, from the surface of the sample, a map was measured from the cross section of the sample near the interface between the SCF and the substrate. The spectra were measured from the surface of sizes $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ with a step $1 \mu\text{m}$ on the interface between LuAG:Ce SCF and YAG substrate. In order to make

the map, the band at 781 cm^{-1} for YAG substrate was selected (see Fig. 6). The map was created on the basis of the intensity at the maximum of this band. On the left side one can see the image of SCF, on the right side the substrate, and between them the transition layer.

Representative spectra recorded for the sites marked as A and B in Fig. 6 are presented in Fig. 7. As follows from their comparison, the band at 781 cm^{-1} (spectrum B) practically disappears, whereas a new band at 794 cm^{-1} appears (spectrum A).

For comparison, the map on the basis of the intensity of the band assigned to the 4f-4f electronic transitions of RE³⁺ ions is shown in Fig. 8. The map was made on the basis of the intensity at the maximum of the band at 838 cm^{-1} (YAG substrate). On the left side one can see the image of SCF, on the right side the substrate, and between them the transition layer.

Representative spectra recorded at sites marked as A and B in Fig. 8 are presented in Fig. 9. As follows from their comparison, the band at

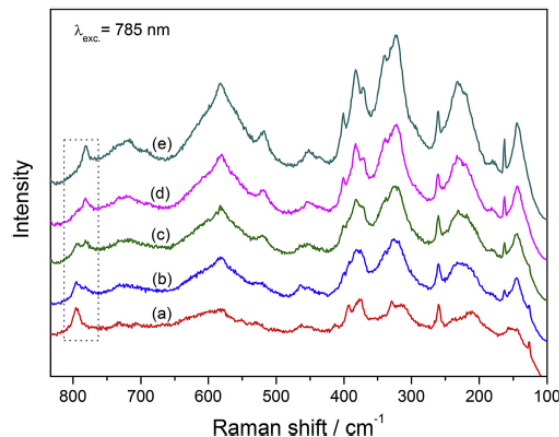


Fig. 3. The Raman spectra recorded for LuAG:Ce SCF (a), transition layer (b-d) and YAG substrate (e).

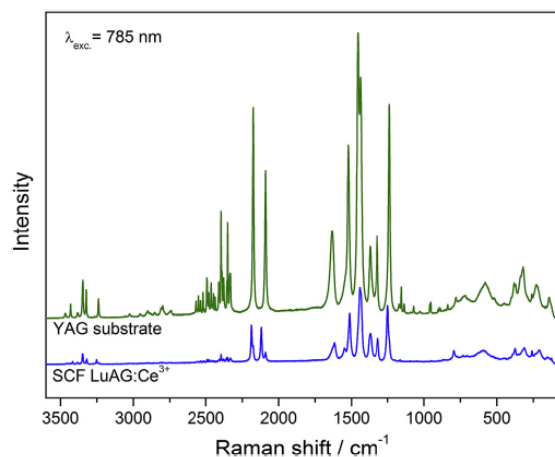


Fig. 4. The spectrum of LuAG:Ce SCF and YAG substrate recorded in 100–3600 cm^{-1} for excitation with 785 nm wavelength.

838 cm^{-1} (spectrum B) practically disappears in the spectrum of SCF (spectrum A).

As seen in Figs. 6 and 8, the contrast between SCF and substrate is better for the map obtained from the line assigned to the electronic transition at 838 cm^{-1} because of a stronger signal, and the transition layer in this map is significantly sharper than in the map obtained on the basis of the Raman mode at 781 cm^{-1} .

3.4. Temperature measurements

Temperature measurements of LuAG:Ce SCF and YAG substrate were carried out in the range 80–318 K. Fig. 10 shows the temperature evolution of selected spectra recorded in the spectral range 100–900 cm^{-1} . The most important changes in the spectra are observed in the range below 400 cm^{-1} .

A five high intensity lines are observed for the substrate material and nine significantly lower intensity lines are observed for SCF at 80 K. Five of them at 143, 233, 322, 343, and 382 cm^{-1} are recorded for both SCF and YAG substrate. The increase in the intensity between 318 K and 80 K is much higher for substrate than for SCF. The observed lines can be attributed to electronic transitions of Eu^{3+} and Tm^{3+} and are the

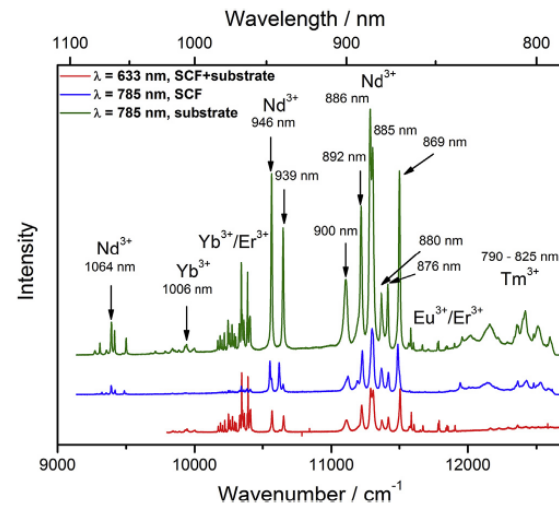


Fig. 5. The spectrum of LuAG:Ce SCF and YAG substrate in the spectral range 9150–12700 cm^{-1} (in absolute wavenumbers) for excitation with 785 nm wavelength and the spectrum of SCF + substrate recorded upon excitation with 633 nm.

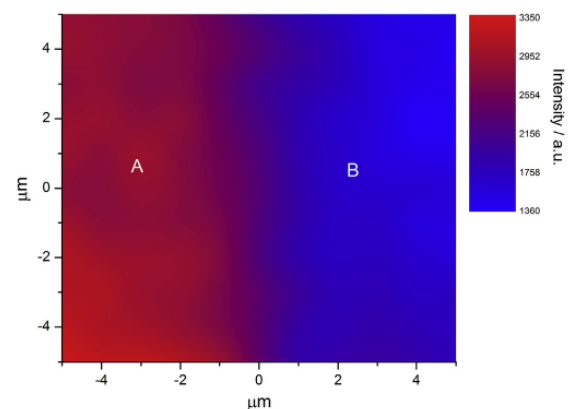


Fig. 6. Raman map of sizes $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ created on the basis of the intensity of the band at 781 cm^{-1} is presented. LuAG:Ce SCF (red), YAG substrate (blue) and the transition layer is seen. The representative spectra collected at points A and B are presented in Fig. 7. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

called electronic Raman lines [27].

The temperature dependence of the intensity of two selected lines assigned to electronic transitions at 343 and 382 cm^{-1} recorded for YAG substrate is depicted in Fig. 11. The increase in the intensity of the lines at 343 and 382 cm^{-1} in the temperature range studied is equal to 21 and 15 times, respectively. As seen from this figure there is some anomaly at about 180 K. Similar dependencies are also observed for SCF, however, the increase in the line intensity is significantly smaller (see Fig. 10).

4. Conclusions

Raman spectroscopy studies of LuAG:Ce single crystalline film (SCF), grown by LPE method onto YAG substrate were carried out for the first time. The optical image indicates that the thickness of SCF is greater than 20 μm , but the previously determined average thickness of

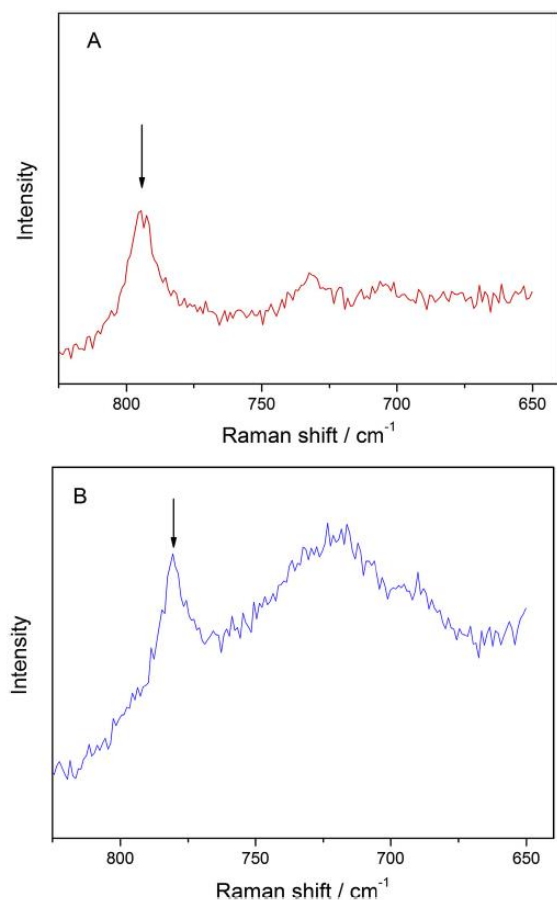


Fig. 7. The representative Raman spectra in narrower spectral range collected at sites A (left) and B (right) of the map shown in Fig. 6. The scale of intensity is the same in both cases.

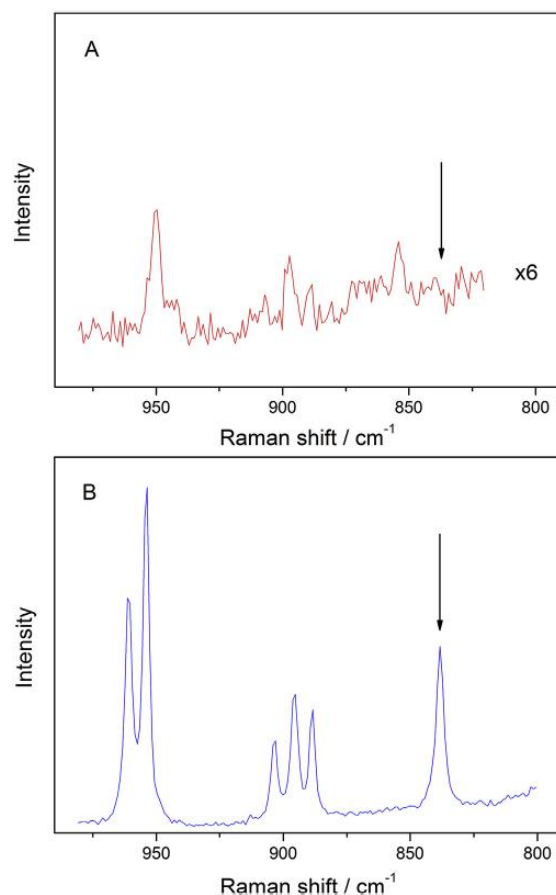


Fig. 9. The representative spectra in narrower spectral range collected at sites A (left) and B (right) of map shown in Fig. 8 are presented.

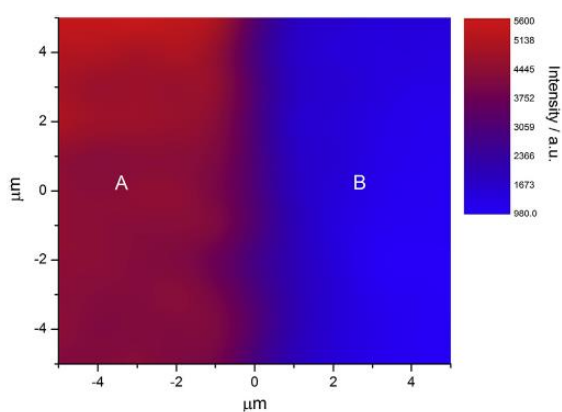


Fig. 8. The map of sizes $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ obtained on the basis of the intensity of the band at 838 cm^{-1} is presented. The LuAG:Ce SCF, YAG substrate and the transition layer is seen. The representative spectra collected at sites A and B are presented in Fig. 9.

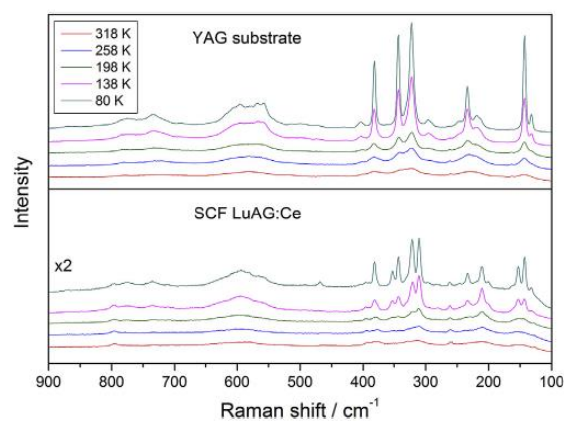


Fig. 10. The temperature evolution of selected spectra recorded for LuAG:Ce SCF and YAG substrate in the range $100\text{--}900 \text{ cm}^{-1}$, upon excitation with 785 nm.

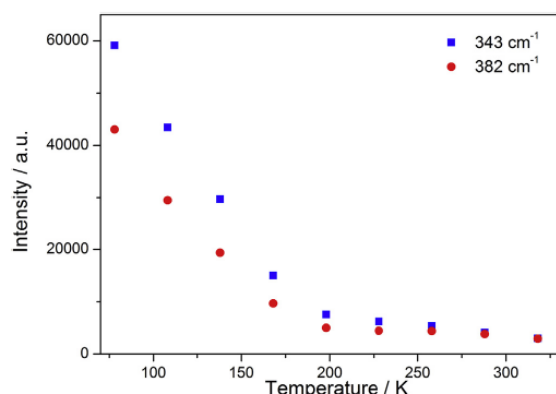


Fig. 11. The temperature dependence of intensity of lines at 343 and 382 cm^{-1} recorded for YAG substrate upon excitation with 785 nm.

the layer was 28 μm . Because of strong luminescence caused by the 5d-4f transition of Ce^{3+} ions in SCF upon excitation in visible range, the Raman spectra were excited using the laser line from near infrared region. Unfortunately, even if the spectra were excited with 785 nm wavelength, besides Raman modes the electronic transitions were observed in the range 100–900 cm^{-1} and above this range. The assignment of Raman modes recorded for SCF and the substrate was made. Moreover, many additional lines recorded in the so-called Raman range and outside this range were identified and attributed to 4f-4f electronic transitions of RE^{3+} impurities. Spectroscopic measurements and maps obtained allow a distinction between SCF and the substrate and furthermore allow identification of a transition layer between SCF and YAG substrate. The transition layer can be treated as solid solution because SCF grows into the YAG substrate gradually changing the occupancy of eight coordinated site of Y^{3+} ions by Lu^{3+} ions. Strong increase in the intensity of a few lines attributed to electronic transitions was observed with decreasing temperature. Some anomaly in the temperature dependence of intensity at about 180 K for some lines for SCF and YAG substrate was observed.

Author agreement

All authors of the manuscript have checked the manuscript and have agreed to the submission.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

This work was partially supported by the Research Projects of the Polish Ministry of Science and Higher Education 06/65/SBAD/1952 and National Science Centre Poland 2016/21/B/ST8/03200 project.

A special thanks to Prof. Andrzej Łapiński from the Institute of Molecular Physics, Polish Academy of Sciences, in Poznań for measurement of the spectrum upon excitation with 633 nm wavelength.

References

- [1] V. Babin, V. Gorbenco, A. Makhov, J.A. Mares, M. Nikl, S. Zazubovich, Yu Zorenko, Luminescence characteristics of Pb^{2+} centres in undoped and Ce^{3+} doped $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ single-crystalline films and Pb^{2+} - Ce^{3+} energy transfer processes, J.

- Lumin. 127 (2007) 384–390.
- [2] Yu Zorenko, V. Gorbenco, I. Konstankevych, B. Grinev, M. Globus, Scintillation properties of $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ single-crystalline films, Nucl. Instrum. Methods A 486 (2002) 309–314.
- [3] V. Babin, V. Gorbenco, A. Makhov, M. Nikl, S. Zazubovich, Y. Zorenko, The role of Pb^{2+} ions in the luminescence of $\text{LuAG}:\text{Ce}$ single crystalline films, Phys. Status Solidi 4 (3) (2007) 797–800.
- [4] Chen Hu, Shuping Liu, Yun Shi, Huamin Kou, Li Jiang, Yubai Pan, Xiqi Feng, Qian Liu, Antisite defects in nonstoichiometric $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ ceramic scintillators, Phys. Status Solidi 252 (2015) 1993–1999.
- [5] Weerapong Chewpraditkul, Marek Moszynski, Scintillation properties of $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, Lu_2SiO_5 and LaBr_3 crystals activated with cerium, Phys. Procedia 22 (2011) 218–226.
- [6] M. Kučera, K. Nitsch, M. Nikl, S. Daniš, M. Hanuš, Growth and properties of epitaxial Ce-doped YAG and LuAG films for scintillators, J. Phys. Conf. Ser. 249 (2010) 1–9.
- [7] Yu Zorenko, I. Konstankevych, M. Globus, B. Grinyov, V. Lyubinskiy, New scintillation detectors based on oxide single crystal films for biological microtomography, Nucl. Instrum. Methods A 505 (2003) 93–96.
- [8] Yu Zorenko, V. Gorbenco, I. Konstankevych, A. Voloshinovskii, G. Stryganyuk, V. Mikhailin, V. Kolobanov, D. Spassky, Single-crystalline films of Ce-doped YAG and LuAG phosphors: advantages over bulk crystals analogues, J. Lumin. 114 (2005) 85–94.
- [9] Yu Zorenko, T. Voznyak, V. Gorbenco, T. Zorenko, A. Voloshinovskii, V. Vistovsky, M. Nikl, K. Nejezhle, V. Kolobanov, D. Spassky, Luminescence spectroscopy of excitons and antisite defects in $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ single crystals and single-crystal films, Opt Spectrosc. 104 (2008) 75–87.
- [10] V. Venkatramu, M. Giarola, G. Mariotto, S. Enzo, S. Polizzi, C.K. Jayasankar, F. Piccinelli, M. Bettinelli, A. Speghini, Nanocrystalline lanthanide-doped $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ garnets: interesting materials for light-emitting devices, Nanotechnology 21 (2010) 1–12 175703.
- [11] S.A. Samoylenko, E.V. Tretyak, G.P. Shevchenko, S.E. Kichanov, D.P. Kozlenko, G.E. Malashkevich, A.P. Stupak, B.N. Savenko, Crystal structure and optical properties of $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ obtained by a colloidal chemical synthesis method, J. Appl. Spectrosc. 81 (2015) 1048–1055.
- [12] K. Papagelis, S. Ves, Infrared spectroscopy and lattice dynamical calculations of $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ single crystals, J. Phys. Chem. Solids 64 (2003) 599–605.
- [13] K. Papagelis, G. Kanellis, S. Ves, G.A. Kourouklis, Lattice dynamical properties of the rare earth aluminum garnets ($\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), Phys. Status Solidi 233 (2002) 134–150.
- [14] K. Papagelis, J. Arvanitidis, S. Ves, G.A. Kourouklis, Pressure evolution of the phonon modes and force constants of $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, Phys. Status Solidi 235 (2003) 348–353.
- [15] K. Papagelis, S. Ves, Vibrational properties of the rare earth aluminum garnets, J. Appl. Phys. 94 (2003) 6491–6498.
- [16] K. Papagelis, G. Kanellis, J. Arvanitidis, G.A. Kourouklis, S. Ves, Phonon in rare-earth aluminum garnets and their relation to lattice vibration of AlO_4 , Phys. Status Solidi 215 (1999) 193–198.
- [17] H. Przybylińska, A. Wittlin, Chong-Geng Ma, M.G. Brik, A. Kamińska, P. Sybilski, Yu Zorenko, M. Nikl, V. Gorbenco, A. Fedorov, M. Kučera, A. Suchocki, Rare-earth antisites in lutetium aluminum garnets: influence on lattice parameter and Ce^{3+} multicenter structure, Opt. Mater. 36 (2014) 1515–1519.
- [18] S. Kostić, Z.Ž. Lazarević, V. Radojević, A. Milutinović, M. Romčević, N.Ž. Romčević, A. Valčić, Study of structural and optical properties of YAG and Nd:YAG single crystals, Mater. Res. Bull. 63 (2015) 80–87.
- [19] V. Monteseguro, P. Rodríguez-Hernández, H.M. Ortiz, V. Venkatramu, F.J. Manjón, C.K. Jayasankar, V. Lavín, A. Muñoz, Structural, elastic and vibrational properties of nanocrystalline lutetium gallium garnet under high pressure, Phys. Chem. Chem. Phys. 17 (14) (2015) 9454–9464.
- [20] K. Papagelis, J. Arvanitidis, G. Kanellis, G.A. Kourouklis, S. Ves, High pressure Raman study of $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, Phys. Status Solidi 211 (1999) 301–307.
- [21] Jin-Joo Song, P.B. Klein, R.L. Wadsack, J. M. Selders, T.S. Mroczkowski, R.K. Chang, Raman-active phonons in aluminum, gallium, and iron garnets, J. Opt. Soc. Am. 63 (9) (1973) 1135–1140.
- [22] D. Chiriu, P.C. Ricci, C.M. Carbonaro, A. Anedda, M. Aburish-Hmidat, A. Grosu, P.G. Lorrai, E. Fortin, Vibrational properties of mixed $(\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12})_x(\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12})_{1-x}$ crystals, J. Appl. Phys. 100 (2006) 033101.
- [23] Y.F. Chen, P.K. Lim, S.J. Lim, Y.J. Yang, L.J. Hu, H.P. Chiang, W.S. Tse, Raman scattering investigation of Yb:YAG crystals grown by the Czochralski method, J. Raman Spectrosc. 34 (2003) 882–885.
- [24] Y. Zorenko, V. Gorbenco, Growth peculiarities of the $\text{R}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($\text{R} = \text{Lu}, \text{Yb}, \text{Tb}, \text{Eu}$) single crystalline film phosphors by Liquid Phase Epitaxy, Radiat. Meas. 42 (4–5) (2007) 907–910.
- [25] K. Park, T. Kim, Y. Yu, K. Seo, J. Kim, Y/Gd-free yellow $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ phosphor for white LEDs, J. Lumin. 173 (2016) 159–164.
- [26] V. Monteseguro, M. Rathiah, K. Linganna, A.D. Lozano-Gorrín, M.A. Hernández-Rodríguez, I.R. Martín, P. Babu, Y.R. Rodríguez-Mendoza, F.J. Manjón, A. Muñoz, C.K. Jayasankar, V. Venkatramu, V. Lavín, Chemical pressure effects on the spectroscopic properties of Nd^{3+} -doped gallium nano-garnets, Opt. Mater. Express 5 (8) (2015) 1661–1673.
- [27] J.A. Koningstein, P. Grunberg, Electronic Raman spectra. VII. Raman spectra of the lanthanides, Can. J. Chem. 49 (1971) 2336–2344.

7.4. Photoconversion, luminescence and vibrational properties of Mn and Mn, Ce doped $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ garnet single crystalline films

Badaniom poddane zostały warstwy SCF niedomieszkowanego granatu $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (TbAG) oraz domieszkowanego jonami Mn^{2+} i współdomieszkowane jonami Mn^{2+} i Ce^{3+} krystalizujące na podłożu $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG). W pracy umieszczone zostały wyniki badań fotokonwersji, spektroskopii Ramana oraz wysokorozdzielczej luminescencji.

Badania fotokonwersji pokazały, że między jonami Ce^{3+} i Mn^{2+} dochodzi do transferu energii. Natomiast zwiększanie grubości warstw SCF powyżej 100 μm ma niewielki wpływ na emisję składowej żółtej widma emisyjnego. Ze względu na niską jakość strukturalną warstw o grubościach powyżej 100 μm dochodzi jedynie do zmniejszenia intensywności składowej niebieskiej, która skorelowana jest z silną absorpcją jonów Ce^{3+} . Stwierdzono, że zastosowanie domieszki w postaci jonów Mn^{2+} ma wpływ na wzmocnienie czerwonej składowej w widmach emisji.

Uwzględniając możliwość zastosowania granatów TbAG:Mn i TbAG:Mn,Ce w technologii WLED wykonano szeroką charakteryzację tych materiałów wykorzystując metodę wysokorozdzielczej luminescencji z zastosowaniem trzech linii wzbudzających 488, 514,5 i 785 nm. Zarejestrowano pasma przypisane do luminescencji jonów Ce^{3+} , Mn^{2+} i Mn^{4+} . Zaobserwowano, że pasmo przypisane do przejścia $^4\text{T}_1 \rightarrow ^6\text{A}_1$ jonów Mn^{2+} posiada asymetrię, która została powiązana z lokalnymi zniekształceniami struktury krystalicznej, co skutkować może zmianą stanu walencyjnego jonów Mn i zmianą siły pola krystalicznego. W widmach luminescencji pojawiły się również liczne pasma przypisane do przejść elektronowych $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ jonów Tb^{3+} . Z przedstawionych w pracy ewolucji widm luminescencji wynika, że intensywność pasm związanych z luminescencją jonów Mn^{2+} , Mn^{4+} , Tb^{3+} i Ce^{3+} maleje podczas przemieszczania się w stronę podłoża. Intensywność tych pasm jest bardzo słaba lub zanika całkowicie dla grubości powyżej 10 μm (tzn. dla podłoża YAG). Pomiary wysokorozdzielczej luminescencji z wykorzystaniem linii wzbudzającej 785 nm pozwoliły na identyfikację przejść elektronowych 4f – 4f przypisanych do śladowych zanieczyszczeń jonami lantanowców (m.in. Tm^{3+} , Nd^{3+}). Wraz z przemieszczaniem się w stronę podłoża YAG zaobserwowano znaczny wzrost intensywności pasm oraz tła luminescencyjnego. Oznacza to wzrost zanieczyszczeń jonami (Ln^{3+}) podłoża.

Ze względu na silną luminescencję związaną z przejściem elektronowym $5d - 4f$ jonów Ce^{3+} , pojawiających się granatach TbAG w postaci celowej domieszki lub nieintencjonalnych zanieczyszczeń, widma Ramana przedstawione w pracy rejestrowane były z wykorzystaniem linii wzbudzającej 785 nm. Uzyskane z przekroju poprzecznego widma dla podłoża YAG obrazują nakładanie się na siebie pasm przypisanych do drgań aktywnych ramanowsko dla tej struktury oraz pasm luminescencji przypisanych do przejść elektronowych $4f - 4f$ jonów (Ln^{3+}). Natomiast widma zarejestrowane dla warstwy TbAG zawierały wyłącznie pasma przypisane do drgań aktywnych ramanowsko dla tej struktury. W przypadku widm Ramana zarejestrowanych dla granatów TbAG:Mn/YAG obserwowano poszerzenie oraz rozdzielanie pasm z maksimum około 550 cm^{-1} dla grubości około $8\text{ }\mu\text{m}$ (obszar warstwy przejściowej). Ponadto stwierdzono, że grubość warstwy SCF jest mniejsza niż grubość oszacowana na podstawie metody wagowej. Ewolucja widm Ramana w postaci stopniowej zmiany położenia i kształtu pasm w obszarze warstwy przejściowej została powiązana z propagacją naprężeń mechanicznych w warstwie SCF i podłożu. Wykonano przypisanie tych pasm do drgań odpowiednich jonów i grup molekularnych w strukturze granatów, a różnice w położeniu pasm dla warstw SCF i podłoża YAG związane są z różnymi wartościami stałych sieci i różnymi masami jonów (RE^{3+}) w pozycjach dodekaedrycznych w strukturze krystalicznej.

W pracy przedstawiono również mapę Ramana wykonaną z przekroju poprzecznego próbki TbAG:Mn/YAG na podstawie zmiany intensywności pasm 778 i 782 cm^{-1} . Pasma 778 cm^{-1} ma największą intensywność w warstwie SCF, a pasmo 782 cm^{-1} w podłożu YAG, w obszarze warstwy przejściowej intensywności tych pasm są porównywalne. Załączona do pracy mapa potwierdza, że w badanych materiałach występuje warstwa przejściowa oraz fakt, że warstwa SCF, podłoże i warstwa przejściowa są rozróżnialne. Prowadzone badania potwierdziły, że uzyskiwane warstwy SCF charakteryzują się wysoką jakością strukturalną oraz czystością składu, a badane materiały nadają się do potencjalnych zastosowań jako konwertery WLED.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Luminescence

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jlumin



Full Length Article

Photoconversion, luminescence and vibrational properties of Mn and Mn, Ce doped Tb₃Al₅O₁₂ garnet single crystalline films

Wioletta Dewo^a, Vitaliy Gorbenko^b, Anton Markovskiy^b, Yuriy Zorenko^{b,*}, Tomasz Runka^{a,*}

^a Faculty of Materials Engineering and Technical Physics, Poznań University of Technology, Piotrowo 3, 60-965, Poznań, Poland

^b Institute of Physics, Kazimierz Wielki University, Powstańców Wielkopolskich 2, 85-090, Bydgoszcz, Poland

ARTICLE INFO

Keywords:

Single crystalline film
Garnet structure
Photoconversion
Luminescence
Raman spectroscopy

ABSTRACT

The Mn²⁺ and Mn²⁺,Ce³⁺ doped single crystalline films (SCFs) of Tb₃Al₅O₁₂ (TbAG) garnet were grown on Y₃Al₅O₁₂ substrates using liquid-phase epitaxy method in order to check their performance as photo-luminescence converters in the white light emitting diodes. The photoconversion properties of TbAG:Mn,Ce SCFs were characterized as functions of the films thickness and activator content. Measurements of high spatial resolution luminescence spectra across the film-substrate cross-section using three excitation lines 488, 514.5 and 785 nm, allowed the assignment of the recorded bands to specific electronic transitions of Ce³⁺, Mn²⁺ and Mn⁴⁺ ions present in the SCFs and the substrate. Results of the Raman spectroscopy studies of the cross-section of TbAG SCF/YAG and TbAG:Mn SCF/YAG epitaxial structures were also presented. From the evolution of the Raman spectra of the SCF and substrate materials, the separate signals from all mentioned parts of the epitaxial structure were selected and recorded along the line leading through the interface between the film and substrate. The obtained spectra were analyzed and the vibrational bands were assigned to the appropriate ions and molecular groups present in the crystal structure of TbAG and YAG garnets.

1. Introduction

The Tb₃Ga₅O₁₂ (TbGG) garnet grown by the Czochralski method is currently a commercially used Faraday magneto-optical material in the visible and near infrared spectral ranges. Single crystals of Tb₃Al₅O₁₂ (TbAG) garnet are also widely used as a hosts in laser crystals, optical lenses, microwave optical elements, computer memory and thermal barrier coatings [1,2]. The use of TbAG garnets as an optical isolator and optical Faraday device has also been suggested [3]. The crystal of TbAG garnet is a potentially better candidate for Faraday isolators thanks to its higher Verdet constant as compared to that of the TbGG counterpart. The problem is however, to obtain single crystals of TbAG garnet with high optical quality. The crystallization of TbAG is very difficult because it takes place simultaneously in the two phases: TbAlO₃ perovskite and Tb₃Al₅O₁₂ garnet, from the melt of composition corresponding to the TbAG stoichiometry [4–7].

Crystallization of the luminescence materials based on TbAG garnet using low-temperature melt solution seems to be an attractive approach to the above-mentioned problem. It has been applied for the first time by Zorenko et al. [8–12] who have reported the possibility of growth of

Ce³⁺ doped single crystalline films (SCF) of TbAG garnet on the Y₃Al₅O₁₂ (YAG) substrates, using the liquid phase epitaxy (LPE) method. The SCFs obtained were used as scintillators for monitoring of α -particles radiation [13] and scintillation screens for visualization of X-ray images [14]. Furthermore, the application of TbAG:Ce SCF would ensure high spatial resolution and a better match of the emission spectrum to the sensitivity range of CCD detectors used for measurements [10,12,13].

The TbAG host is characterized by very effective energy transfer to different activators. The energy transfer processes between the Tb³⁺ cations and Ce³⁺ and Eu³⁺ activators have been investigated by several authors [11,15]. Other well-known activators, such as Mn ions, have been also considered [8,16]. The luminescence of manganese ions associated with the occurrence of their different valence states (Mn²⁺, Mn³⁺, Mn⁴⁺) in the structure of the garnets has been extensively studied, including the investigation of the Mn doped TbAG SCF [4,16–19]. Furthermore, the TbAG SCFs doped with Mn²⁺ ions and co-doped with Ce³⁺ ions are considered as promising materials for luminescent converters for blue emitting LED used for production of white LEDs [4,9,12]. It has been proven that in TbAG host doped with Ce³⁺ and Mn²⁺

* Corresponding author.

** Corresponding author.

E-mail addresses: zorenko@ukw.edu.pl (Y. Zorenko), tomasz.runka@put.poznan.pl (T. Runka).

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119481>

Received 9 September 2022; Received in revised form 27 October 2022; Accepted 29 October 2022

Available online 1 November 2022

0022-2313/© 2022 Published by Elsevier B.V.

ions, there is an efficient cascade energy transfer between Tb^{3+} and Ce^{3+} ions and then between Ce^{3+} and Mn^{2+} ions. Such a complicated energy transfer results in a strong yellow-orange light emission with simultaneous luminescence of Ce^{3+} and Mn^{2+} ions [9,11,12,20,21].

In this paper, we present for the first time a detail study of photoconversion (PC) properties of TbAG:Ce,Mn SCFs with different SCF thickness in the 59–118 μm range. Additionally, high spatial resolution luminescence (HSRL) spectra of the cross-section TbAG:Mn SCF were measured for three different excitation wavelengths 488, 514.5 and 785 nm. Raman spectroscopy study of a freshly broken samples of pure TbAG and TbAG:Mn SCFs was performed. The cross-section exposed allowed us to measure the Raman spectra of SCF, transition layer between SCF and substrate, and substrate material. It is worth noting that Raman spectroscopy studies have been performed till now only on the Czochralski grown TbAG single crystals [1–3,22]. However, there is no information in literature on Raman spectroscopy of SCF of TbAG based garnets, LPE grown on YAG substrate. Due to excellent optical properties and structural homogeneity of TbAG based SCFs [8–12], such investigation is with no doubt more methodologically correct than that of the crystals counterpart of this garnet, usually containing a large amount of perovskite-like secondary phase.

2. Materials and methods

2.1. Synthesis of the SCF samples

A structurally-perfect and optically-transparent TbAG, TbAG:Mn and TbAG:Mn,Ce SCFs were grown by LPE method on YAG substrates from the melt-solutions based on $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ flux. The concentrations of Mn ions in TbAG:Mn and TbAG:Mn,Ce SCFs was 0.07 at. % while the concentration of Ce^{3+} ions in TbAG:Mn,Ce SCF was 0.041 at. %. The details of the mentioned films growth are presented in Refs. [8,16]. The thicknesses of the films $h = \Delta m / (2S \cdot \rho)$ were estimated by the weight method using the difference in the mass of the substrate m_{sub} and the epitaxial structures Δm_{str} , the area of the films on both sides of substrates $2S$ and the density of TbAG garnet ρ .

2.2. Experimental methods

The PC measurements were performed by placing TbAG:Mn,Ce SCFs of different total thicknesses on both sides of the epitaxial structure, in the range 59–118 μm , on the top of the blue LED emitting at 464 nm. Generated light was collected by the AvaSphere-50-IRRAD integrating sphere coupled with a fiber-optic spectrophotometer AvaSpec-uls2048-ltec. The color coordinates (x, y), correlated color temperature (CCT) and color rendering index (CRI) were calculated using the Avantes software.

High spatial resolution luminescence spectra of TbAG:Mn SCF of 19 μm in thickness were recorded at room temperature (RT) using a Renishaw inVia Raman microscope for the excitation lines 488, 514.5 and 785 nm in the spectral range 490–740 nm, 516–838 nm and 789–1484 nm, respectively. The applied laser powers for the three mentioned above excitation lines were 0.005 mW, 0.1 mW and 2 mW, respectively. The spatial resolution was of about 1 μm and 1.5 μm upon excitation in visible (488 and 514.5 nm) and near-infrared region (785 nm), respectively.

Unpolarized Raman spectra of TbAG SCF/YAG (31 μm thickness) and TbAG:Mn SCF/YAG (19 μm in thickness) at RT were recorded using a Renishaw inVia Raman microscope equipped with a thermoelectrically (TE)-cooled CCD detector, an Ar^+ ion laser working at 488, 514.5 nm and a semiconductor laser emitting light in near-infrared region at 785 nm wavelength. The spectra were recorded in the spectral range 100–1050 cm^{-1} with a spectral resolution better than 2 cm^{-1} . The power of the laser beam focused on the sample with an $\times 50$ objective was kept below 5 mW. The positions of peaks were calibrated before collecting the data, using a crystalline Si. The spectral parameters of the

bands, such as peak center position, intensity, integral intensity, and FWHM (full width at half maximum) were determined after baseline correction by using the fitting procedure of the Wire 3.1 software. Figures were prepared in OriginPro 8.

3. Results and discussion

3.1. Photoconversion properties of TbAG:Mn,Ce SCFs

The photoconversion properties of TbAG:Mn,Ce SCFs were studied by placing samples of different thicknesses (59 μm , 79 μm and 118 μm) directly on the blue LED chip OSRAM LBE 6SG ($I_f = 30$ mA, $V = 2.9$ V). The emission spectra of such white LEDs should demonstrate a linear dependence of Ce^{3+} and Mn^{2+} emission intensity on the thickness of TbAG:Mn,Ce SCF. The scheme of energy levels and energy transfer of Ce^{3+} - Mn^{2+} ions in TbAG host is presented in Fig. 1. Because of the low quality of the samples of great thicknesses (>100 μm), an increase in the film thickness has little effect on the emission of the yellow component of the emission spectrum (Fig. 2a) but leads only to a decrease in the blue component emission intensity of such a WLED, which is associated and correlated with the strong absorption of Ce^{3+} ions at 460 nm.

For a more detailed analysis, the emission of WLEDs is plotted in a CIE diagram Fig. 2b. For qualitative comparison, the trend line for TbAG:Ce,Mn SCF converters is compared with that of TbAG:Ce SCF converters, previously published by some of us [9]. It can be seen that the trend line for the studied samples is inclined to the red area, due to the enhanced red emission component related to Mn^{2+} ions luminescence in TbAG:Mn,Ce. This behavior significantly increased the possibility of color tuning of the emission of WLED converters, based on the SCF of rare-earth doped TbAG garnet. In this context, further development of TbAG:Mn,Ce SCF phosphors seems to exhibit high potential for a planar phosphor converter in high-power WLEDs and, in general, for color tuning in solid-state lighting. Although the thermal stability of luminescence of TbAG:Ce SCF is slightly less in comparison with YAG:Ce garnet, but still enough to be considered as a promising material in the photoconversion process, at least in the $-150^\circ\text{C} \leftrightarrow +150^\circ\text{C}$ range [23, 24]. This result has stimulated us to undertake a detail study of the optical, vibrational and photoconversion properties of Mn and Ce doped $\text{TbAl}_5\text{O}_{12}$ SCFs.

3.2. High spatial resolution luminescence

High spatial resolution luminescence spectra of TbAG:Mn/YAG structure at RT were recorded using a $\times 50$ lens, at three excitation wavelengths 488, 514.5 and 785 nm. The HSRL spectra of TbAG:Mn SCF recorded upon the excitation with 488 and 514.5 nm are presented in Figs. 3 and 4, respectively. As shown in these figures, the highest

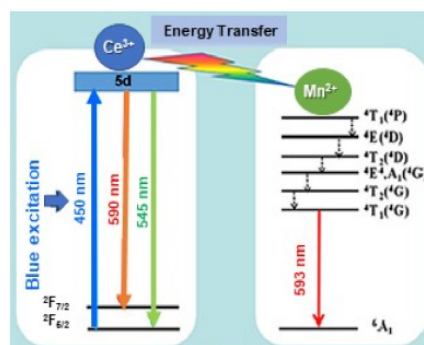


Fig. 1. The scheme of energy levels and energy transfer of Ce^{3+} - Mn^{2+} ions in TbAG host.

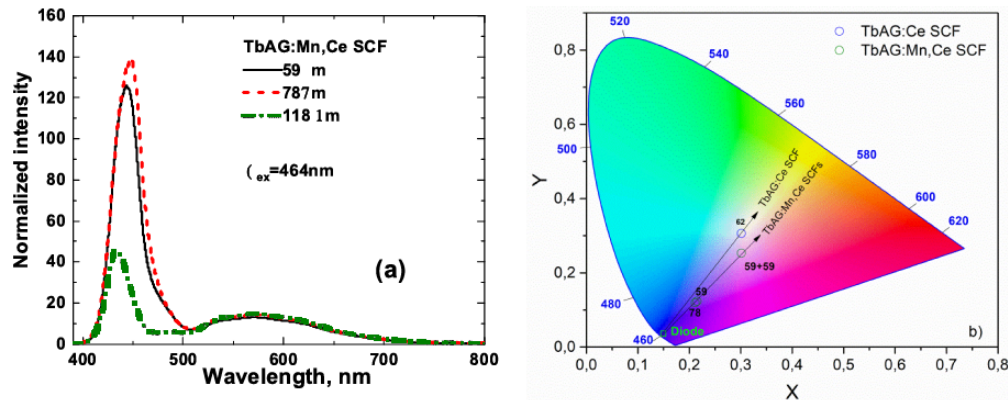


Fig. 2. (a) The spectral performance of TbAG:Mn,Ce SCFs with 59 μm, 78 μm and 118 μm under blue LED excitation; (b) CIE-1931 color space chromaticity diagram.

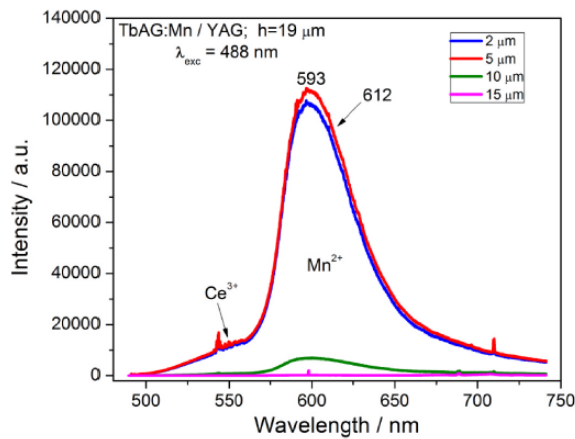


Fig. 3. High spatial resolution luminescence spectra of TbAG:Mn/YAG structure at RT under 488 nm excitation.

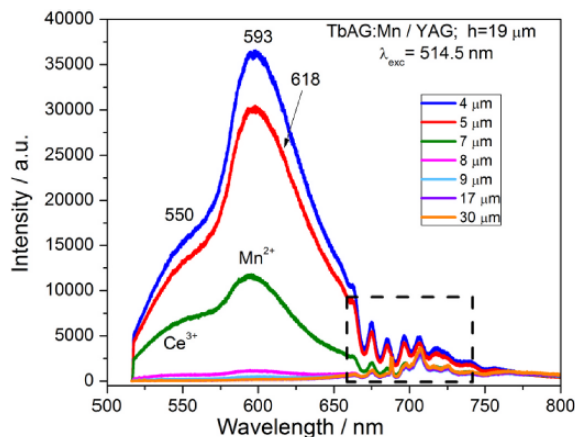


Fig. 4. High spatial resolution luminescence spectra of TbAG:Mn/YAG recorded upon excitation with 514.5 nm at RT. Spectral features in the frame (dashed line) are optical artefacts of the apparatus.

intensity bands in these spectra are assigned to the luminescence of Ce^{3+} and Mn^{2+} ions. Earlier study of the luminescence properties of SCF TbAG:Mn conducted by Zorenko et al. and Wisniewski et al. has proved the presence of manganese ions at different valence states. The above authors have suggested three valence states of Mn^{2+} , Mn^{3+} and Mn^{4+} , and three different crystallographic sites in the garnet structure occupied by these ions. Due to the ionic size, Mn^{3+} cations (0.645 Å) can occupy the octahedral sites of Al^{3+} cations (0.53 Å). Mn^{4+} cations (0.39 Å and 0.53 Å) can occupy the octahedral and tetrahedral sites of Al^{3+} cations. Furthermore, Mn^{2+} cations (0.96 Å and 0.83 Å) can occupy the dodecahedral and octahedral sites [8,16].

Figs. 3 and 4 present the main band with a maximum at 593 nm (16883 cm^{-1}) attributed to the ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ transition of Mn^{2+} ions. In references [8 and 16] the position of this band in the spectrum of TbAG:Mn SCF was at 595 nm. The small disagreement in the band position is probably related to different applied excitation wavelength and different resolution of the experimental setups. Moreover, in our spectra, some asymmetry of the luminescence band is observed. Apart from the main band at 593 nm, additional bands at 612 nm (16332 cm^{-1}) and 618 nm (16180 cm^{-1}) were observed in the spectra recorded upon excitation with 488 nm and 514.5 nm, respectively. The asymmetry is probably related to local distortions of crystal structure, which may result in a change in the valence state of manganese ions and the crystal field strength. In consequence, besides Mn^{2+} ions, some other manganese ions can appear at different valence states. As shown in Fig. 4, the spectra obtained upon excitation with 514.5 nm show many sharp spectral features in the range 745–655 nm for both TbAG:Mn SCF and YAG substrate. These lines are interpreted as artefacts of the optical system, probably related to the spectrograph grating. However, the spectra shown in Fig. 3, recorded upon excitation with 488 nm wavelength and recorded using another grating do not disclose bands in this spectral range. Two bands of very low intensity recorded at 696 nm (14366 cm^{-1}) and 710 nm (14088 cm^{-1}) upon excitation with 488 nm (see Fig. 5a) were assigned to the luminescence of Mn^{4+} ions [8,16].

The spectroscopic data obtained do not confirm the presence of Mn^{3+} ions in TbAG:Mn SCF. In the earlier studies of TbAG:Mn SCF luminescence, also no emission of Mn^{3+} ions was reported. It has been proved that the energy to Mn^{3+} ions cannot be transferred through Tb^{3+} ions [8, 16]. The high spatial resolution luminescence spectra recorded upon excitation with visible light of an Ar⁺ laser (514.5 nm) show a broad band (shoulder of the main band at 593 nm, see Fig. 4) with a maximum at about 545 nm (18349 cm^{-1}). This band was assigned to $5d^{1-4f}({}^2F_{5/2}, {}^7/2)$ of Ce^{3+} ions. Obviously, Ce^{3+} ions doping is not intentional and its presence may be related to the impurities of chemical reagents used or may be a residue of an earlier growth process [10,22,25–27]. Recently, Zorenko et al. have reported the observation of a mixture of Ce^{3+} and

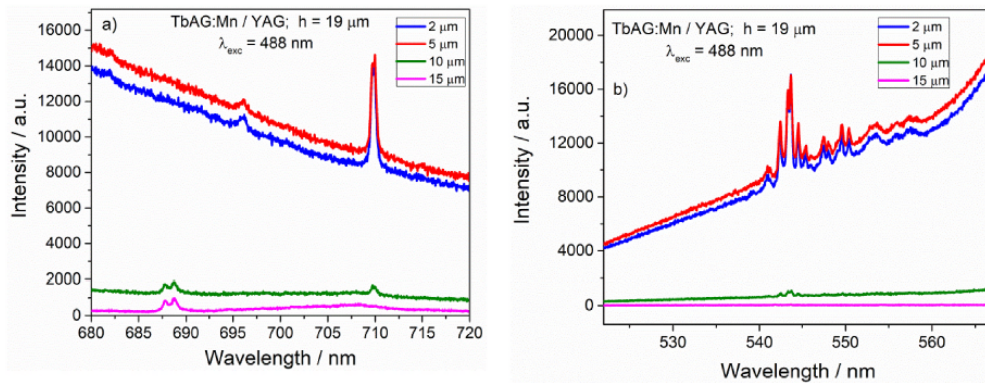


Fig. 5. Parts of the high spatial resolution luminescence spectra of TbAG:Mn/YAG recorded upon excitation with 488 nm at room temperature.

Mn²⁺ luminescence from the co-doped TbAG:Mn, Ce SCFs with the prevailing contribution of the Ce³⁺ emission. At the same time, even at a high concentration of Ce³⁺ ions, 0.041%, the photoluminescence spectra are notably shifted to lower wavelengths as compared to those of TbAG:Ce and YAG:Ce SCFs due to a contribution of Mn²⁺ emission [8]. However, in our study Ce³⁺ ions are unintentional dopants in the substrate or even in the film, so the observed emission of Mn²⁺ is stronger than that of Ce³⁺.

As shown in Fig. 5b, additional sharp bands appeared in the spectral range 540–559 nm (18500–17875 cm⁻¹). These bands were assigned to ⁵D₄→⁷F₄ transitions of Tb³⁺ ions [8,16,28].

Generally, the intensity of the bands, appearing as Mn²⁺, Mn⁴⁺, Tb³⁺ and Ce³⁺ luminescence, decreases with the depth, i.e. on passing from TbAG:Mn SCF to the YAG substrate. Luminescence transitions of the above-mentioned ions are very weak or completely disappear at depths greater than 10 μm, i.e. in the YAG substrate.

The HSRL spectra obtained upon excitation with 785 nm wavelength are presented in Fig. 6. The increase in the intensity of the sharp bands and the background is observed with increasing depth i.e. on passing from TbAG:Mn SCF to the YAG substrate. Fig. 6 shows that the intensity of the lines increases significantly in the YAG substrate. It means that the level of unintentional RE³⁺ impurities is lower in TbAG:Mn SCF than in the YAG substrate. Analysis of the intensity and positions of lines in the range 787–1075 nm (12700–9298 cm⁻¹) indicates the assignment to 4f-

4f electronic transitions of RE³⁺ ions. The broad bands in the range 800–840 nm (12500–11900 cm⁻¹) are attributed to electronic transitions ³H₄ → ³F₆ of Tm³⁺ ions, whereas the lines appearing in the range 870–900 nm (11490–11090 cm⁻¹), 939–947 nm (10640–10555 cm⁻¹), and 1054–1075 nm (9488–9298 cm⁻¹) are assigned to electronic transitions ⁴F_{3/2} → ⁴I_{9/2} and ⁴F_{3/2} → ⁴I_{11/2} of Nd³⁺ ions (as unintentional impurities), respectively [26].

3.3. Raman spectroscopy

In general, garnet matrices intentionally doped or co-doped with Ce³⁺ ions are characterized by very strong 5d-4f luminescence of Ce³⁺ ions upon excitation in visible range, which does not allow to record the Raman spectra [26]. Therefore samples of TbAG and TbAG:Mn SCFs, LPE grown on the same YAG substrate, were prepared especially for Raman experiments. They were broken along one of the crystallographic direction being the cross-sections through TbAG and TbAG:Mn SCFs and YAG substrate. The cross-sections were of quite good optical quality and did not require further preparation for measurements.

The optical images of the TbAG SCF/YAG and TbAG:Mn SCF/YAG cross-sections are presented in Fig. 7 (left) and (right), respectively. The yellow line was drawn only as a guide for the eye, however, it indicates the border between SCF and the substrate. The thickness of the films estimated on the basis of growth parameters is equal to about 31 and 19 μm for TbAG and TbAG:Mn SCFs, respectively. However, Raman measurements carried out along the red line indicate a 10 μm thickness of TbAG:Mn SCF/YAG at the site of measurement. However, it is practically impossible to determine the thickness of TbAG SCF on YAG substrate due to lack the Ce³⁺ dopant in the film.

Garnets' (X₃Al₅O₁₂, X = Y, Lu, Tb etc.) crystal structure belongs to cubic crystallographic system and is described by *Ia* $\bar{3}$ d (*O*_h¹⁰) space group. Primitive cell contains 4 formula units (*Z*_p = 4) giving 80 atoms. Factor group analysis predicts the reducible representation for the *Ia* $\bar{3}$ d space group which can be decomposed as follows:

$$\Gamma = 5A_{1u} + 3A_{1g} + 5A_{2u} + 5A_{2g} + 10E_u + 8E_g + 14T_{1g} + 18T_{1u} + 14T_{2g} + 16T_{2u}$$

where 25 modes (3A_{1g} + 8E_g + 14T_{2g}) are Raman-active, 17 T_{1u} modes are infrared-active, while one triply degenerated T_{1u} mode is acoustic with zero frequency at the Γ point (*q* = 0). The other modes of T_{2u}, T_{1g}, A_{2u}, A_{2g}, E_u and A_{1u} symmetry are optically silent [22,25,26,29].

The unpolarized Raman spectra of the cross-section of undoped TbAG SCF, LPE grown on YAG substrate, upon excitation with 785 nm recorded in the spectral range 100–900 cm⁻¹ are presented in Fig. 8. The first two spectra (at 20 and 37 μm from the edge of SCF) were recorded for SCF, the third one for the region inside the transition layer (39 μm)

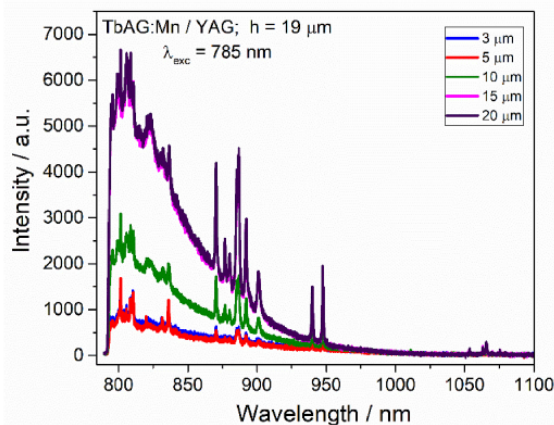


Fig. 6. High spatial resolution luminescence spectra of TbAG:Mn/YAG at RT recorded upon excitation with 785 nm.

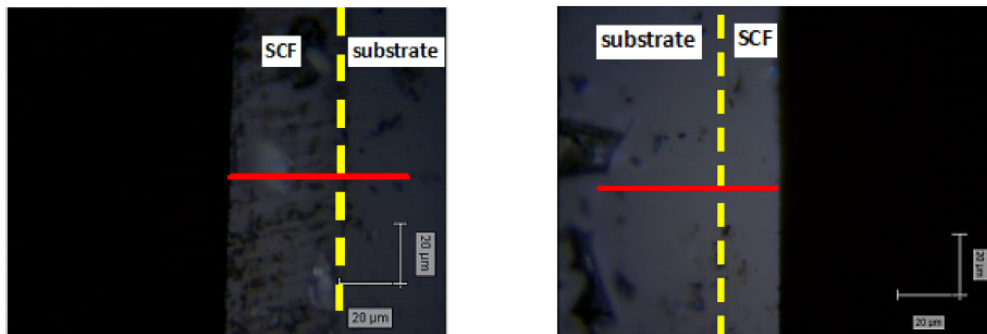


Fig. 7. Optical image of TbAG SCF/YAG (left) and TbAG:Mn SCF/YAG (right) cross-sections recorded using optical microscope of Raman system applying a $\times 50$ lens. Yellow line is only a guide for eye, whereas the horizontal red line is the direction of Raman spectra collection.

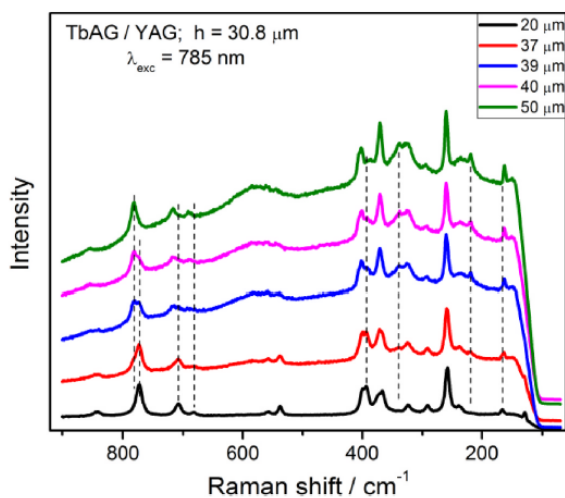


Fig. 8. Unpolarized Raman spectra of TbAG SCF LPE grown on YAG substrate recorded at room temperature using 785 nm excitation wavelength after background correction.

and the last two spectra (40 and 50 μm) for the substrate. The thickness of SCF was estimated to be about 37 μm from our measurements, and it is different than that calculated from the growth conditions (30.8 μm). The spectra recorded at the substrate are a result of interference of Raman modes and weak luminescence bands assigned to 4f-4f electronic transitions of unintentionally present RE elements (see Fig. 8). The Raman spectra of YAG substrate (e.g. 50 μm) consist of a few sharp and broad bands. Increased background in the range 200–400 cm^{-1} and a broad band at about 530 cm^{-1} are attributed to electronic transitions of traces of RE ions present as impurities, whereas the sharp bands at 163, 218, 261, 294, 340, 371, 403, 544, 559, 691, 717, 782 and 856 cm^{-1} are Raman features. The spectra recorded for TbAG SCF (e.g. at 20 μm) contain only Raman modes recorded at 129, 166, 239, 259, 292, 324, 366, 371, 393, 400, 538, 559, 682, 708, 773 and 843 cm^{-1} . It confirms a stable growth and high quality of the obtained TbAG SCF. The assignment of the Raman modes is as follows: (i) the modes below 219 cm^{-1} are assigned to translational motion of Tb^{3+} ions, (ii) the modes in the spectral range 260–500 cm^{-1} are attributed to translational and librational motion of AlO_4 tetrahedra and the antisymmetric stretching vibrations (ν_3) of AlO_4 tetrahedra, (iii) the modes in the range 500–600 cm^{-1} are assigned to bending vibrations (ν_2) of AlO_4 tetrahedra, and (iv)

the modes in the range 600–900 cm^{-1} are attributed to symmetric stretching (ν_1) and bending (ν_4) vibrations of AlO_4 tetrahedra [2,22,25, 26,28–32]. The proposed assignment of the Raman modes recorded for TbAG SCF on YAG substrate is presented in Table 1.

Hereafter we want to present the spectroscopic results for TbAG:Mn SCF on YAG substrate. It is important to note that the TbAG:Mn SCF can be grown on the oriented undoped YAG substrate under the conditions of large (around 0.82%) misfit between the lattice constants of SCF and the substrate.

The unpolarized spectra recorded for the cross-section of TbAG:Mn/YAG sample are presented in Fig. 9. The spectra were recorded upon the excitation with 514.5 nm and at the depths increasing with 1 μm step from the edge of the TbAG:Mn SCF into the YAG substrate. As shown in Fig. 9, the spectra recorded for depths up to 7 μm do not show any Raman features due to the 5d-4f luminescence of Ce^{3+} ions. The presence of Ce^{3+} ions was not intentional, but it can probably be related to either trace impurity in the crucible after previously conducted synthesis processes or a natural impurity of chemical reagents used. In the spectra recorded for depths above 7 μm (transition layer and YAG substrate) one can notice low intensity features in the spectral range investigated (see Fig. 9 and the inset of this figure). Low intensity of these modes is related to low laser power, decreased due to 5d-4f luminescence of cerium impurities.

Fig. 10 shows the Raman spectra recorded for YAG substrate at selected depths ranging from 8 to 11 μm . The laser power was raised up to 5 mW. Such a great change in the background level of Raman spectra, passing from 7 to 8 μm , is the evidence for the transition between TbAG:Mn SCF and YAG substrate (see Fig. 9). This is also the evidence of a much thinner TbAG:Mn layer at the site of measurement than the SCF thickness estimated from the growth process parameters (19 μm). The spectrum recorded for 8 μm consists of the same Raman features as the other spectra (see Fig. 10), but the width of the bands is significantly greater. Moreover, a band of irregular shape at around 550 cm^{-1} for 8 μm splits into two separate lines for greater depths. For this kind of composite materials (SCF-substrate) of perovskites and garnets, the concept of a transition layer (TL) is discussed in literature [9,26,33,34]. Widening of the Raman bands for 8 μm is probably related to a transition layer. Recently, Markovskiy et al. have proved that the TL consists of a mixture of solid solutions between TbAG:Ce and YAG garnets gradually evolving to pure TbAG:Ce towards the film. These authors have estimated the thickness of the formed transition layer to be of about 5–7 nm using HRSTEM measurements [9].

Raman microscopy measurements carried out with optical spatial resolution restricted by the diffraction limit of collection optics (about 1 μm) allowed observation of changes in the Raman spectra only on a micrometer scale in the region of TL. Evolution of Raman spectra in the region of TL indicates that the thickness of TL is of about 2–3 μm .

Table 1

The assignment of Raman bands in the spectra of TbAG SCF, TbAG:Mn SCF and YAG substrate, symmetry of modes and comparison to previously published data.

Wavenumber (this work) [cm-1]			References										Symmetry	Assignment
TbAG:Mn	TbAG	YAG	TbAG					YAG						
			[30]	[25]	[2]	[1]	[3]	[22]	[31]	[28]	[32]			
168	129	163	–	–	–	130	–	162	163	161	164	T _{2g}	RE ³⁺ Translations	
	166		167	–	–	167	–					E _g		
		218	167	–	–	167	–					T _{2g}		
	239							218	220	219	217	T _{2g}		
263	259	261	–	238	238	238	238					T _{2g}	Translations + Librations + ν ₃ (AlO ₄)	
		292	259	–	–	–	–	259	261	261	261	T _{2g}		
296		294	–	263	263	263	263					T _{2g}	Translations + Librations + ν ₃ (AlO ₄)	
	324		293	293	293	293	293	296	295	–	298	T _{2g}		
328			–	326	326	326	326					E _g	ν ₂ (AlO ₄)	
		340	–	326	326	326	326					E _g		
375	366	371	369	369	369	369		340	340	339	340	E _g	Translations + Librations + ν ₃ (AlO ₄)	
								373	372	372	372	E _g		
	371		372	374	374	372	374					A _{1g}		
	393		372	374	374	372	374					A _{1g}		
397			396	395	395	396	395					E _g	Translations + Librations + ν ₃ (AlO ₄)	
	400		396	395	395	396	395					E _g		
542		403	–	–	–	–	–					–	ν ₁ (AlO ₄)+ ν ₄ (AlO ₄)	
	538		–	537	537	–	537	403	402	403	403	E _g		
		544	544	–	–	544	–					T _{2g}		
	559	544	560	558	558	558	558	544	545	545	546	T _{2g}		
686		559										A _{1g}	ν ₁ (AlO ₄)+ ν ₄ (AlO ₄)	
	682		–	–	–	–	–	561	559	560	–	A _{1g}		
713		691	690	686	686	686	686					–	ν ₁ (AlO ₄)+ ν ₄ (AlO ₄)	
	708		–	707	707	–	707	690	691	690	692	T _{2g}		
778		717	715	–	–	–	–					T _{2g}	ν ₁ (AlO ₄)+ ν ₄ (AlO ₄)	
	773		–	774	774	774	774	719	718	720	719	T _{2g}		
848		782	–	774	774	774	774					A _{1g}	Translations + Librations + ν ₃ (AlO ₄)	
	843		–	–	–	–	–	783	783	785	783	A _{1g}		
		856	–	–	–	–	–					–	Translations + Librations + ν ₃ (AlO ₄)	
			848	850	850	850	850	857	857	–	857	T _{2g}		

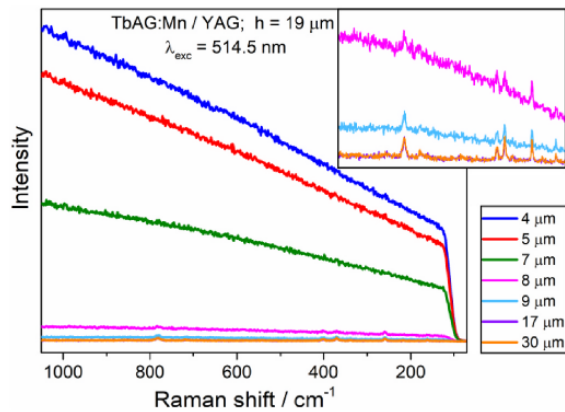


Fig. 9. Unpolarized spectra of the composite TbAG:Mn/YAG sample recorded at RT upon excitation with 514.5 nm. Inset presents Raman spectra recorded in the range 100–500 cm⁻¹ for YAG substrate (8–30 μm) under the same experimental conditions.

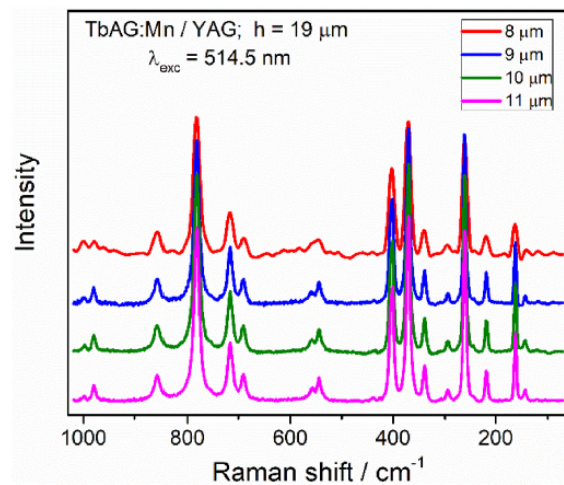


Fig. 10. Unpolarized Raman spectra of YAG substrate recorded at RT upon excitation with 514.5 nm.

Gradual changes in the position and shape of Raman bands and the background in the region of TL may indicate the propagation of mechanical stress deep into SCF and the substrate (see Figs. 11 and 9). The progressive change in the occupancy of dodecahedral sites (Tb/Y) allows a treatment of the interface between SCF and the substrate as a solid solution. The transition layer can be the space of appearing of mechanical stress which may be relaxed through the layer and which can influence the optical properties of such composite materials.

Hereafter, the Raman spectroscopy studies of TbAG:Mn/YAG sample were conducted upon excitation with 785 nm. Fig. 11 shows the Raman spectra recorded for five selected depths; two of them are recorded for TbAG:Mn SCF (3 and 5 μm), two for the YAG substrate (15 and 20 μm) and one (10 μm) for the transition layer. At this site of the sample the thickness of SCF seems to be different as compared to that following from the measurements performed for 514.5 nm excitation wavelength (see Fig. 9). The thickness of SCF estimated from our measurements is different at different sites, which is related to the process of sample preparation i.e. breaking along a selected direction. The thickness of SCF is calculated as a distance from the optically observed edge of SCF to the position of TL. It is possible that upon breaking of the sample, some part of SCF is broken off. That is why we estimated a smaller thickness of SCF than that calculated on the basis of the growth conditions. The spectra of the substrate are the result of interference of Raman modes and luminescence bands assigned to 4f-4f electronic transitions of the RE elements present as impurities (see Fig. 11). The Raman spectra of YAG substrate consist of a few sharp and broad bands. The broad bands at about 220, 330 and 580 cm^{-1} are attributed to electronic transitions of traces of RE ions impurities, whereas the sharp bands at 163, 213, 261, 294, 340, 371, 403, 544, 559, 691, 717, 782 and 856 cm^{-1} are Raman features. The spectra recorded for TbAG:Mn SCF (3 and 5 μm) contain only Raman modes at 163, 263, 296, 328, 375, 397, 542, 686, 713, 778 and 848 cm^{-1} . The shifts of some modes laying at comparable wavenumbers for TbAG:Mn SCF and YAG substrate are related to different lattice constants and masses of the RE ions at dodecahedral sites. The spectrum recorded at the depth of 10 μm was that of the transition layer. The broad bands at 220, 330 and 580 cm^{-1} start to appear and, additionally, two doublets at about 710 and 780 cm^{-1} are observed. Each of these doublets consists of the modes characteristic of SCF (713 and 778 cm^{-1}) and the substrate (717 and 782 cm^{-1}).

The number of Raman modes recorded for TbAG:Mn SCF and YAG substrate equals 11 and 13, respectively. The number of experimentally observed modes in the spectra of both SCF and substrate is lower than

theoretically predicted. This is probably caused by an accidental degeneracy of several modes and/or some modes are too weak to be observed. The wavenumbers, modes symmetry and comparison to literature data are presented in Table 1.

A comparison of the wavenumbers of Raman bands recorded for TbAG:Mn SCF and YAG substrate shows the blue shift of the bands after passing from SCF to the substrate. The shift of translational motions of RE^{3+} ions is related to the change in atomic mass of Tb^{3+} (159 a.m.u.) and Y^{3+} ions (89 a.m.u.). However, the shifts in the range of AlO_4 tetrahedra vibrations are related to a decrease in the lattice constant of the YAG substrate (12.0115 Å) as compared to that of TbAG:Mn SCF (12.0755 Å) [8]. The decrease in the bond lengths of AlO_4 tetrahedra causes an increase in the force constant and then a blue shift of the modes assigned to internal vibrations of the tetrahedra.

3.4. Raman mapping

Raman microscope offers the possibility of Raman maps measurement from the surface of the sample. Raman map was measured from the cross-section of the sample near the interface between TbAG:Mn SCF and the YAG substrate. The spectra were recorded from the surface of the size of $16 \times 4 \mu\text{m}^2$ with a step of 1 μm . The map begins at $-7 \mu\text{m}$ in the x direction which is deep into the sample from its edge ($x = 0$). In order to make the map, the intensity ratio of the bands at 778 cm^{-1} and 782 cm^{-1} was used (see Fig. 12a). On the right hand side (violet color), one can see the vibrational image of TbAG:Mn SCF; on the left hand side (green-yellow-red color), the substrate and between them, the transition layer (blue color). The change in color in horizontal direction corresponds to the changes in activity of the modes at 778 cm^{-1} and 782 cm^{-1} . The mode at 778 cm^{-1} has the maximum intensity in SCF, whereas the mode at 782 cm^{-1} has the maximum intensity in the substrate (YAG). Fig. 12b shows changes in the intensity of both modes along the horizontal line for $y = 0$.

4. Conclusions

The single crystalline films (SCF) of undoped, singly Mn^{2+} doped and doubly Mn^{2+} , Ce^{3+} doped $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (TbAG) garnet were grown using liquid phase epitaxy method on $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) single crystal (SC) substrates in order to verify their applicability as photoluminescence converters in the white light emitting diodes (WLED). The photo-conversion properties of TbAG:Ce,Mn SCFs were investigated under 464 nm blue LED excitation depending on the films thickness and the activator content. It has been shown that Mn^{2+} co-doping extended the possibility of color tuning of the emission of WLED converters in the red range in comparison with the previously developed TbAG:Ce SCF converters. In this context, further optimization of the growth conditions of TbAG:Mn,Ce and the activator content in it, looks much promising for development of a planar phosphor converter in high-power WLEDs.

Moreover, TbAG SCF/YAG SC and TbAG:Mn SCF/YAG SC composite epitaxial structures were also investigated by high spatial resolution luminescence and Raman spectroscopy methods. Detailed analysis of electronic transitions of RE^{3+} ions allowed identification of trace impurities in the TbAG based SCFs and YAG substrate. Due to the luminescence of Mn^{2+} ions and Ce^{3+} ions in the TbAG:Mn and TbAG:Mn,Ce SCFs, the recording of Raman spectra upon excitation in visible range was hindered, whereas for the YAG substrate, the Raman spectra were of good quality. However, the Raman spectra recorded upon excitation with a near infrared laser line of 785 nm wavelength disclose the bands assigned to vibrational transitions in the SCFs and vibrational and electronic transitions in the substrate. The Raman bands characteristic of TbAG and YAG garnets were identified and assigned. Moreover, the existence of a transition layer between SCF and the substrate was evidenced. Gradual change in the position and shape of Raman bands and the background in the region of a transition layer may indicate the propagation of mechanical stress both into the bulk of SCF and the

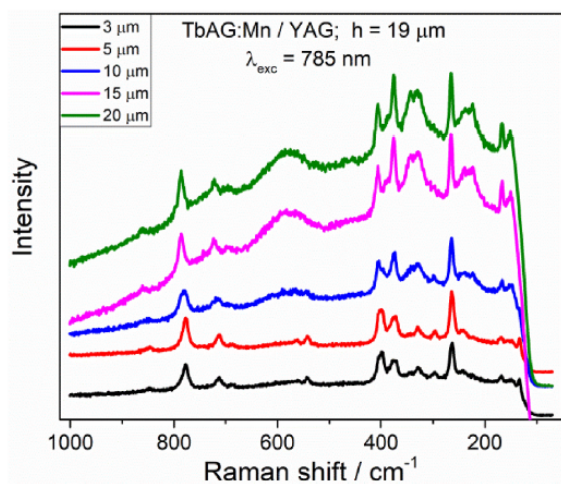


Fig. 11. Unpolarized Raman spectra of TbAG:Mn/YAG recorded at RT using 785 nm excitation wavelength.

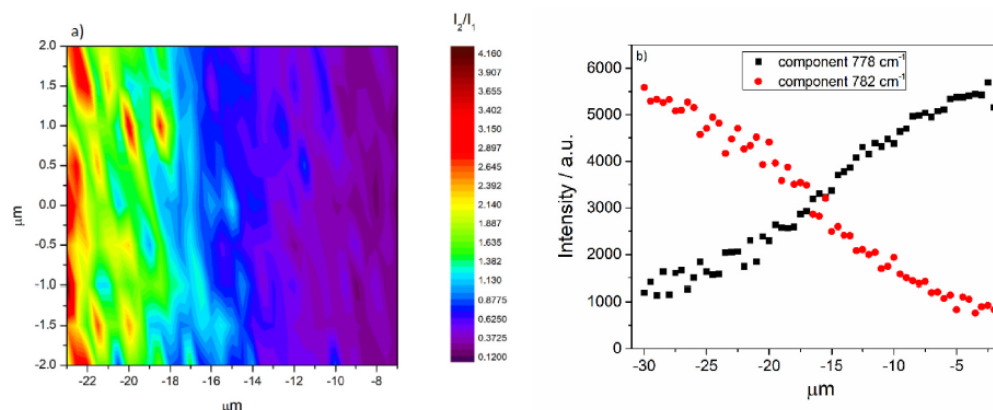


Fig. 12. Raman map made on the basis of the intensity ratio I_{782}/I_{778} (a) and intensity dependence on the depth (b) for TbAG:Mn/YAG epitaxial structure recorded at RT upon excitation with 785 nm wavelength. The thickness of the SCF estimated from (a) is about 13 μm .

substrate. The presence of such a huge mechanical stress in TbAG SCF/YAG SC epitaxial structures is caused by the large difference, of about 0.8%, in the lattice constants of garnet compounds in the SCF and the substrate.

Author contribution statement

Wioletta Dewo: Methodology, Investigation, Data acquisition and processing, Preparation of figures and artwork, Writing and Editing; Vitaliy Gorbenko: Samples synthesis; Anton Markovskiy: Investigation, Data acquisition; Yuriy Zorenko: Conceptualization, Supervision, Writing-Original draft, Tomasz Runka: Conceptualization, Supervision, Writing-Original draft.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgments

This work was supported by the research project of the Polish Ministry of Education and Science 0511/SBAD/2251 and Polish National Centre projects 2017/25/B/ST3/02932 and 2019/33/B/ST3/00406.

References

- [1] K. Papagelis, S. Ves, Infrared spectroscopy and lattice dynamical calculations of $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ single crystals, *J. Phys. Chem. Solid.* 64 (2003) 599–605.
- [2] K. Papagelis, J. Arvanitidis, S. Ves, G.A. Kourouklis, Pressure evolution of the phonon modes and force constants of $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, *Phys. Status Solidi* 235 (No. 2) (2003) 348–353.
- [3] K. Papagelis, J. Arvanitidis, G. Kanellis, S. Ves, G.A. Kourouklis, Effect of high hydrostatic pressure on the phonon modes of $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ single crystals, *Phys. B Condens. Matter* 265 (1999) 277–281.
- [4] J.R. Carruthers, M. Kokta, R.L. Barns, M. Grasso, Nonstoichiometry and crystal growth of gadolinium gallium garnet, *J. Cryst. Growth* 19 (1973) 204–208.
- [5] J. Dai, I.L. Snetkov, O.V. Palashov, Y. Pan, H. Kou, J. Li, Fabrication, microstructure and magneto-optical properties of $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ transparent ceramics, *Opt. Mater.* 62 (2016) 205–210.
- [6] F.J. Sansalón, Compact optical isolator, *Appl. Opt.* 10 (1971) 2329–2331.
- [7] X. Li, Q. Liu, X. Liu, D. Zhu, D. Hu, F. Tian, L. Wu, Z. Yang, T. Xie, H. Chen, J. Li, Sintering parameter optimization of $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ magneto-optical ceramics by vacuum sintering and HIP post-treatment, *J. Am. Ceram. Soc.* 104 (2021) 2116–2124.
- [8] Y. Zorenko, V. Gorbenko, T. Voznyak, M. Batentschuk, A. Osvet, A. Winnacker, Luminescence of Mn^{2+} ions in $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ garnet, *J. Lumin.* 130 (2010) 380–386.
- [9] A. Markovskiy, V. Gorbenko, T. Zorenko, T. Yokosawa, J. Will, E. Spiecker, M. Batentschuk, J. Elia, A. Fedorov, Yu Zorenko, LPE growth of $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ single crystalline film converters for WLED application, *Cryst. Eng. Comm.* 23 (2021) 3212–3219.
- [10] Y. Zorenko, T. Voznyak, V. Vistsovsky, T. Zorenko, S. Nedilko, M. Batentschuk, A. Osvet, A. Winnacker, G. Zimmerer, V. Kolobanov, D. Spassky, Energy transfer to Ce^{3+} ions in $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ single crystalline films, *Radiat. Meas.* 42 (2007) 648–651.
- [11] Y. Zorenko, V. Gorbenko, T. Voznyak, M. Batentschuk, A. Osvet, A. Winnacker, Luminescence and $\text{Tb}^{3+}-\text{Ce}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ ion energy transfer in single-crystalline films of $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce},\text{Eu}$ garnet, *J. Lumin.* 128 (2008) 652–660.
- [12] Y. Zorenko, V. Gorbenko, T. Voznyak, T. Zorenko, B. Kuklinski, R. Turok-Matysyak, M. Grinberg, Luminescence properties of phosphors based on $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (TbAG) terbium-aluminum garnet, *Opt. Spectrosc.: Condensed-Matter Spectros.* 106 (No. 3) (2009) 365–374.
- [13] Y. Zorenko, V. Gorbenko, Growth peculiarities of the $\text{R}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($\text{R} = \text{Lu}, \text{Yb}, \text{Tb}, \text{Eu}$) single crystalline film phosphors by liquid phase epitaxy, *Radiat. Meas.* 42 (No. 4–5) (2007) 907–910.
- [14] Y. Zorenko, P.A. Douissard, T. Martin, F. Riva, V. Gorbenko, T. Zorenko, K. Paprocki, A. Iskalieva, S. Witkiewicz, A. Fedorov, P. Bilski, A. Twardak, Scintillating screens based on the LPE grown $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ single crystalline films, *Opt. Mater.* 65 (2017) 73–81.
- [15] M. Batentschuk, A. Osvet, G. Schiering, A. Klier, J. Schneider, A. Winnacker, Simultaneous excitation of Ce^{3+} and Eu^{3+} ions in $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, *Radiat. Meas.* 38 (2004) 539–543.
- [16] K. Wisniewski, Yu Zorenko, V. Gorbenko, T. Zorenko, B. Kuklinski, M. Grinberg, High pressure spectroscopy study of SCF $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}$, *J. Phys. Conf. Ser.* 249 (2010), 012015.
- [17] S. Kuck, S. Hartung, S. Hurling, K. Peterman, G. Huber, Optical transitions in Mn^{3+} -doped garnets, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 2203.
- [18] F. Donegan, T.J. Glynn, G.F. Imbusch, J.P. Remeika, Luminescence and fluorescence line narrowing studies of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$, *J. Lumin.* 36 (1986) 93–100.
- [19] A.-H. Yang, C.-Yi Lu, Influence of doping and coating on the photoluminescence properties of yttrium aluminum garnet phosphors, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) J397.
- [20] Y. Chen, M. Gong, G. Wang, Q. Su, High efficient and low color-temperature white light-emitting diodes with $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ phosphor, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007), 071117.
- [21] Y. Onishi, T. Nakamura, S. Adachi, Luminescence properties of $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ garnet and related compounds synthesized by the metal organic decomposition method, *J. Lumin.* 183 (2017) 193–200.
- [22] K. Papagelis, G. Kanellis, S. Ves, G.A. Kourouklis, Lattice dynamical properties of the rare earth aluminum garnets ($\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), *Phys. Status Solidi* 233 (No.1) (2002) 134–150.
- [23] K. Bartosiewicz, V. Babin, J.A. Mares, A. Beitlerova, Y. Zorenko, A. Iskalieva, V. Gorbenko, Z. Brykhar, M. Nikl, Luminescence and energy transfer processes in Ce^{3+} activated (Gd,Tb) Al_5O_{12} single crystalline films, *J. Lumin.* 188 (2017) 60–66.
- [24] K. Bartosiewicz, V. Babin, M. Nikl, J.A. Mares, Y. Zorenko, V. Gorbenko, Luminescence and energy transfer processes in (Lu,Tb) Al_5O_{12} single crystalline films doped with Ce^{3+} , *J. Lumin.* 173 (2016) 141–148.

- [25] K. Papagelis, J. Arvanitidis, G. Kanellis, S. Ves, G.A. Kourouklis, High-pressure effects on the Raman spectrum and the force constants of the rare-earth aluminium garnets ($\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), *J. Phys.-Condens. Mat.* 14 (2002) 3875–3890.
- [26] W. Dewo, V. Gorbenco, Y. Zorenko, T. Runka, Raman spectroscopy of Ce^{3+} doped $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ single crystalline films grown onto $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ substrate, *Opt. Mater. X* 3 (2019), 100029.
- [27] Y.-G. Yang, L. Wei, J.-H. Xu, H.-J. Yu, Y.-Y. Hu, H.-D. Zhang, X.-P. Wang, B. Liu, C. Zhang, Q.-G. Li, Luminescence of $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ phosphors co-doped with $\text{Ce}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ for white light-emitting diodes, *Beilstein J. Nanotechnol.* 10 (2019) 1237–1242.
- [28] D. Iriau, P.C. Ricci, C.M. Carbonaro, A. Anedda, M. Aburish Hmidat, A. Grosu, P. G. Lorrai, E. Fortin, Vibrational properties of mixed $(\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12})_x-(\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12})_{1-x}$ crystals, *J. Appl. Phys.* 100 (2006), 033101.
- [29] Y.-C. Lin, P. Erhart, M. Bettinelli, N.C. George, S.F. Parker, M. Karlsson, Understanding the interactions between vibrational modes and excited state relaxation in $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$: design principles for phosphors based on 5d–4f transitions, *Chem. Mater.* 30 (2018) 1865–1877.
- [30] G. Mace, G. Schaack, N. Toaning, J.A. Koningstein, Optical phonons of terbium-, dysprosium-, and ytterbium-garnet, *Z. Phys.* 230 (1970) 391–402.
- [31] J. Arvanitidis, K. Papagelis, D. Christofilos, H. Kimura, G.A. Kourouklis, S. Ves, High pressure Raman study of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, *Phys. Status Solidi* 241 (No. 14) (2004) 3149–3154.
- [32] Y.F. Chen, P.K. Lim, S.J. Lim, Y.J. Yang, L.J. Hu, H.P. Chiang, W.S. Tse, Raman scattering investigation of Yb : YAG crystals grown by the Czochralski method, *J. Raman Spectrosc.* 34 (2003) 882–885.
- [33] W. Dewo, K. Łuczyńska, Y. Zorenko, V. Gorbenco, K. Drużbicki, T. Runka, In silico Raman spectroscopy of YAlO_3 single-crystalline film, *Spectrochim. Acta* 231 (2020), 118111.
- [34] W. Dewo, V. Gorbenco, Y. Syrotych, Yu Zorenko, T. Runka, Mn-doped XAlO_3 ($\text{X} = \text{Y}, \text{Tb}$) single-crystalline films grown onto YAlO_3 substrates: Raman spectroscopy study toward visualization of mechanical stress, *J. Phys. Chem. C* 125 (2021) 16279–16288.

7.5. Photoluminescence and Raman spectroscopy of Ce^{3+} doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ single crystalline films grown onto $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ substrates

W pracy zostały przedstawione wyniki pomiarów spektroskopii Ramana, wysokorozdzielczej luminescencji oraz dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) dla cienkich warstw krystalicznych granatów $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) domieszkowanych jonami Ce^{3+} krystalizujących na podłożach $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) oraz $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuAG). Badania prowadzone z wykorzystaniem metody XRD pozwoliły na oszacowanie wartości stałych sieci, z których wynika, że stała sieci dla warstwy YAG:Ce ($a_f=12,0064 \text{ \AA}$) jest mniejsza niż stała sieci dla podłoża YAG ($a_s=12,0091 \text{ \AA}$). Związane jest to z niską koncentracją defektów międzywęzłowych Y_{Al} (antisite defects) w warstwach SCF w porównaniu do podłoża. Ponadto podczas badań XRD w warstwie SCF zidentyfikowano jedynie piki pochodzące od fazy granatu YAG. W przypadku próbki YAG:Ce/LuAG stałe sieci wynoszą odpowiednio $a_s=12,0012 \text{ \AA}$ oraz $a_f=11,9112 \text{ \AA}$, co daje niedopasowanie sieci między warstwą a podłożem $m=0,75 \%$. Biorąc pod uwagę wartość niedopasowania sieciowego warstwy SCF i podłoża założono, że warstwa SCF może podlegać epitaksjalnemu odkształceniu ściskającemu, co zostało poddane dalszej analizie.

Widma Ramana dla wyżej wymienionych próbek rejestrowane były z wykorzystaniem linii wzbudzającej 785 nm ze względu na występującą luminescencję przypisaną do przejść elektronowych $5d-4f$ jonów Ce^{3+} . Podobnie jak w poprzednich pracach widma były rejestrowane z powierzchni przekroju poprzecznego próbek, co umożliwiło rejestrację widm pochodzących z warstwy SCF, warstwy przejściowej oraz podłoża. Uzyskane widma są efektem nałożenia się pasm przypisanych do drgań aktywnych ramanowsko oraz pasm związanych z przejściami elektronowymi $4f-4f$ jonów (Ln^{3+}). Analiza widm Ramana pozwoliła na przypisanie pasm do drgań konkretnych jonów i grup molekularnych występujących w strukturze krystalicznej badanych materiałów. W przypadku badanych materiałów zaobserwowano mniej drgań aktywnych ramanowsko niż zostało to przewidziane przez teorię grup, co może być związane z degeneracją niektórych drgań, niską intensywnością pasm oraz nakładaniem się pasm związanych z drganiami ramanowskimi i pasm przypisanych do przejść elektronowych $4f-4f$ jonów (Ln^{3+}). Wykonano analizę położenia pasm aktywnych ramanowsko. W przypadku granatu YAG:Ce/YAG zaobserwowano zmianę położenia niektórych pasm (przesuwanie w stronę większych wartości liczb falowych) podczas

przemieszczania się od warstwy SCF podłoża, która powiązana została z występowaniem większej liczby defektów typu Y_{Al} w podłożu. Natomiast dla granatu YAG:Ce/LuAG obserwowano przesunięcie pasm z maksimum powyżej 339 cm^{-1} w stronę większych wartości liczb falowych (porównując warstwę SCF i podłoże). Jest to konsekwencja mniejszych wartości stałych sieci LuAG w porównaniu z YAG:Ce. Różnice powstające w położeniach pasm z maksimum poniżej 339 cm^{-1} są spowodowane przez zmianę masy atomowej jonów RE^{3+} (Y^{3+} , Lu^{3+}) zajmujących pozycje dodektaedryczne w strukturze granatów. Zmiany kształtu i położenia pasm Ramana oraz poziomu szumu zostały powiązane z lokalnymi zaburzeniami występującymi w sieci krystalicznej w początkowej fazie wzrostu. Jest to uzasadnione gdy warstwę przejściową traktujemy jak roztwór stały z zmieniającą się liczbą miejsc zajmowanych przez jony Y^{3+} i Lu^{3+} . W celu obserwacji naprężeń mechanicznych powstających podczas procesu krystalizacji w pracy przedstawiono wykresy zależności zmiany położenia pasm od szacowanej odległości od warstwy przejściowej. Porównano dziewięć par odpowiadających sobie pasm dla obu próbek. Widoczne zmiany były obserwowane w przypadku granatu YAG:Ce/LuAG, a zostały powiązane z różnicami w wartościach stałych sieci dla warstwy SCF i podłoża. Prawdopodobnie prowadzi to do powstania naprężeń ściskających w warstwie YAG:Ce, co może powodować zwiększenie częstotliwości drgań objawiające się przesunięciem w stronę większych wartości liczb falowych. Ponadto nie obserwowano odkształceń epitaksjalnych w warstwach o większej grubości.

Przedstawione w pracy widma wysokorozdzielczej luminescencji pokazują głównie przejścia elektronowe $5d - 4f$ jonów Ce^{3+} oraz $4f - 4f$ jonów (Ln^{3+}) (m.in. Nd^{3+} , Eu^{3+} , Er^{3+}) pochodzące od nieintencjonalnych zanieczyszczeń. Intensywność pasm związanych z luminescencją jonów Ce^{3+} maleje w obrębie SCF i stopniowo zanika w podłożu. Prowadzone badania pokazują, że pasma przypisane do przejść luminescencyjnych jonów Ce^{3+} nie zanikają natychmiast po przejściu przez warstwę przejściową. Intensywność tych pasm zanika stopniowo do głębokości około $5\text{ }\mu\text{m}$ dla YAG:Ce/YAG i $9\text{ }\mu\text{m}$ dla YAG:Ce/LuAG. Zjawisko to zostało powiązane z segregacją jonów Ce^{3+} w strukturze granatów i nagromadzeniem jonów domieszki w obszarze warstwy przejściowej. Natomiast intensywność pasm związanych z emisją jonów (Ln^{3+}) pochodzących od zanieczyszczeń (nieintencjonalnych domieszek) jest największa w podłożu YAG. Widma luminescencji zarejestrowane dla próbki YAG:Ce/ LuAG charakteryzują się mniejszą intensywnością pasm luminescencyjnych przypisanych do zanieczyszczeń jonami (Ln^{3+}), dodatkowo intensywność pasm stopniowo maleje dla większych

głębokości. Sugeruje to większą czystość podłoża LuAG niż warstwy YAG:Ce, co zostało również potwierdzone przez pomiary widm Ramana.



Research Papers

Photoluminescence and Raman spectroscopy of Ce³⁺ doped Y₃Al₅O₁₂ single crystalline films grown onto Y₃Al₅O₁₂ and Lu₃Al₅O₁₂ substrates

Anton Markovskiy^{a,d,*}, Piotr Radomski^b, Wioletta Dewo^b, Vitalii Gorbenko^a,
Alexander Fedorov^c, Tomasz Runka^{b,*}, Yuriy Zorenko^{a,*}

^a Chair for Optoelectronic Materials, Department of Physics, Kazimierz Wielki University, Powstańców Wielkopolskich str., 2, 85-090, Bydgoszcz, Poland

^b Institute of Materials Research and Quantum Engineering, Faculty of Materials Engineering and Technical Physics, Poznań University of Technology, Piotrowo 3, 60-965, Poznań, Poland

^c SSI Institute for Single Crystals, National Academy of Sciences of Ukraine, av. Nauki 60, 61178 Kharkiv, Ukraine

^d Łukasiewicz Research Network - Institute of Microelectronics and Photonics, Aleja Lotników 32/46, 02-668, Warsaw, Poland



ARTICLE INFO

Keywords:

Liquid phase epitaxy
Single crystalline films
Y₃Al₅O₁₂ and Lu₃Al₅O₁₂ garnets
Ce doping
Raman spectroscopy

ABSTRACT

Raman spectroscopy, high spectral resolution luminescence, and X-ray diffraction techniques were employed to study two Ce³⁺ doped Y₃Al₅O₁₂ single crystalline films grown by liquid phase epitaxy method onto Y₃Al₅O₁₂ and Lu₃Al₅O₁₂ single crystal substrates. Optical spectra were obtained with a micrometer step along the cross-sections of epitaxial structures, allowing excellent differentiation of the film, the transition layer, and the substrate of each sample. X-ray measurements demonstrate the mismatch between the lattice constants of the Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ film and its Lu₃Al₅O₁₂ substrate, an effect related to different compositions. Consequently, the film grown onto Lu₃Al₅O₁₂ exhibits higher residual stresses than its counterpart grown onto Y₃Al₅O₁₂. This was confirmed by a mutual comparison of the Raman bands positions of the films. The luminescence spectra of both samples consist mainly of cerium 5d-4f emission, the intensity of which allows for additional study of epitaxial cross section and estimation of the size of transition layer.

1. Introduction

Since its discovery in 1964, yttrium aluminum garnet (Y₃Al₅O₁₂ - YAG) has been widely used in industry and medicine first of all as an excellent host material for solid-state lasers. This application has been possible due to the rich spectroscopic properties of rare earth (RE) ions in the YAG crystal, combined with its excellent mechanical properties (hardness and resistance to chemical and mechanical changes), thermodynamic properties (low thermal expansion and high thermal conductivity) and optical properties (high optical transparency and resistance to optical damage) [1,2] of YAG host. The Ce³⁺ doped YAG, prepared in different forms: bulk single crystals (SC), single crystalline films (SCF), and transparent optical ceramics, powders are widely applied nowadays as cathodoluminescent screens [3], scintillators [4], screens for the visualization of X-ray images [5], luminescent converters in white light emitting diodes [6], and other optoelectronic devices [7]. It is well-known that the luminescence and scintillation properties of YAG:Ce in different forms depend on the synthesis process, which largely determines the types of intrinsic defects that predominate

(vacancies, antisite defects, and their aggregates with impurities), their concentrations and distributions over the main volume and surface of phosphors, and the interaction of the defects with impurity-related centers [8,9]. In all of the aforementioned applications, using single crystal phosphors resolves the problems listed [10,11]. The best phosphor performance at any temperature can be explored and attained using single crystals due to a well-ordered atomic arrangement and a minimal amount of impurities and defects [12]. The concentration of vacancies and other types of defects can be strongly reduced in the case of the single-crystalline films (SCFs) grown by the low-temperature liquid phase epitaxy technique [12]. Nevertheless, the physical properties of bulk material and thin films differ significantly due to substantially different thermodynamic conditions of their preparation. Such differences can result in the dissimilar types and concentrations of the defects as well as in the grain size effect, strains, domain structure, and other factors [13]. Film stresses, for example, can significantly alter mechanical, optical, and electrical properties, as well as ferroelectric domain structure, all of which can have an impact on device reliability. Physical properties, and in particular optical characteristics, which are

* Corresponding authors.

E-mail addresses: a.mark@ukw.edu.pl (A. Markovskiy), tomasz.runka@put.poznan.pl (T. Runka), zorenko@ukw.edu.pl (Y. Zorenko).

<https://doi.org/10.1016/j.matresbull.2024.113141>

Received 14 July 2024; Received in revised form 2 October 2024; Accepted 10 October 2024

Available online 18 October 2024

0025-5408/© 2024 The Author(s). Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

of interest to us in this work, strongly depend on the various strains that can arise during film fabrication.

In the case of epitaxial film growth, the film and substrate lattices, as a rule, differ in certain crystallographic planes. For a film deposited on a thick substrate, the lattice mismatch f along a certain direction can be written in general form:

$$f = \frac{a_f^0 - a_s^0}{a_s^0}, \quad (1)$$

where a_f^0 and a_s^0 are the stress-free lattice parameters of the film and substrate, respectively. If the discrepancy does not exceed the critical value f_{crit} , which usually does not exceed a few percent, then the first layers can grow pseudomorphically, i.e., with a perfect match between the arrangement of the atoms of the film and the substrate. During film growth, the misfit f is compensated by the elastic deformation of the film, which leads to the immediate appearance of the corresponding misfit stresses. The relaxation rates depend on the crystal structure and composition. Stress tolerance is influenced by factors like material properties, structural design, thicknesses (substrate and film), and the extent of lattice and thermal expansion mismatches. In epitaxial films, the mismatch stresses can reach values of the order of $10^9 - 10^{10}$ Pa, which is a significant contribution in comparison with other stress sources [14]. However, for the lattice constant of the crystalline film to relax after the initial epitaxial matched (strained) growth at the interface, dislocation defects must be formed as the thickness increases. The relatively high energy required for dislocation defects to occur in garnet crystals can be considered an advantage from the standpoint of crystal quality; in fact, this could even be interpreted as an indication of why high-quality garnet crystals with large lattice mismatches can be grown relatively easily using liquid phase epitaxy (LPE) [15–17].

As effective instruments for nondestructive structure research, X-ray diffraction (XRD) [18,19] and Raman spectroscopy [20,21] are the most widely utilized techniques that can be employed for lattice dynamics analysis. Raman spectroscopy is useful in conjunction with XRD methods because it is a local probe that detects even subtle changes in symmetry caused by factors such as hydrostatic pressure or stress. The objective of this study is to delve into the structural and luminescence characteristics of YAG:Ce SCF grown using the LPE method onto YAG

and Lu₃Al₅O₁₂ (LuAG) substrates, with lattice constants 12.005 Å and 11.917 Å, respectively [22]. The primary focus is to examine the impact of homoepitaxial and quasi-homoepitaxial growth modes on the vibrational and luminescence properties of YAG:Ce SCFs. The novelty of this research lies also in its approach of employing both Raman scans and luminescence spectra measurements with spatial resolution at the micron level. This methodology enabled excellent differentiation of SCF, substrate, and transition layer properties in both homoepitaxial and quasi-homoepitaxial structures. Moreover, the study of the quasi-homoepitaxial growth mode, in particular, YAG:Ce SCF grown onto LuAG SC substrate, provided valuable information on the effects of different compositions on lattice mismatch and stress relaxation mechanisms.

2. Material and methods

2.1. Sample preparation

The set of YAG:Ce SCFs with the thickness of 10 and 27 μm were grown by LPE technique onto Czochralski grown YAG and LuAG substrates of (1 0 0) crystallographic orientations, respectively. The essence of this method consists of the horizontal immersion of the substrate in the super-cooled melt solution (MS), followed by its rotation (Fig. 1). The LPE process is isothermal. When the substrate is immersed into the MS, SCF growth occurs on the substrate surface due to the supersaturation of the solution concerning the garnet phase at a given temperature. For MS, the starting raw PbO, B₂O₃, Y₂O₃, Ce₂O₃ and Al₂O₃ of 4 N purity materials were used. The film growth was performed in the Pt crucible from the supercooled MS based on PbO-B₂O₃ (12:1 mole/ mole) flux agents and garnet components. The content of garnet components in the melt solutions was in the 2.5–3.0 mole% range. The Y₂O₃/Al₂O₃ oxide content in the melt solutions was chosen with a stoichiometric ratio of 2/3.

The substrate is immersed in a melt-solution heated in a Pt crucible, which consists of flux and crystal-forming components taken in the appropriate ratio to ensure SCF growth. MS is heated at a rate of 150 °C/h to the homogenization temperature, which exceeds the corresponding saturation temperature of MS by 100–120 °C. The homogenization of MS

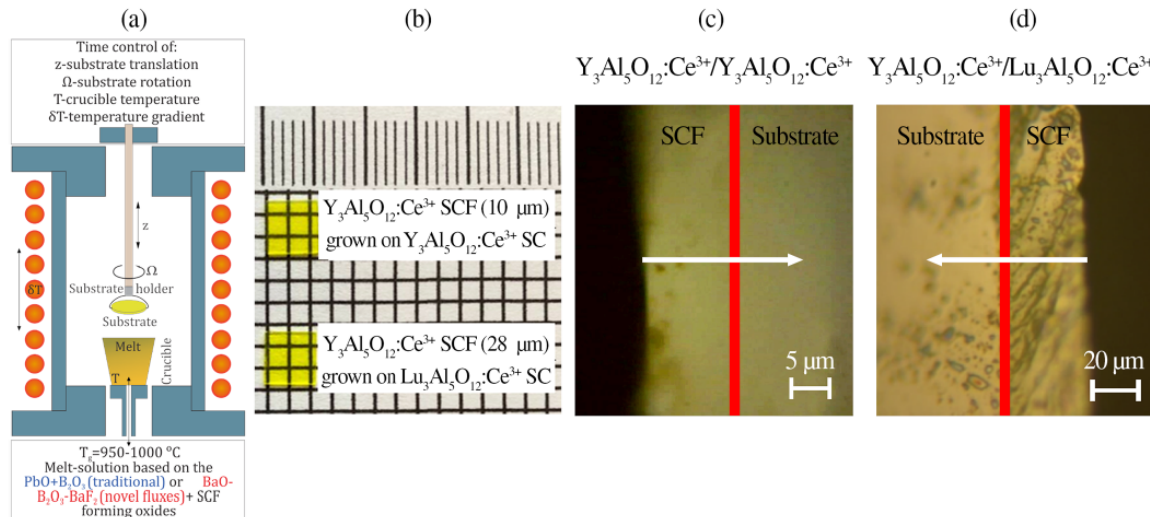


Fig. 1. (a) Scheme of the setup for growth SCF of garnet compounds by the LPE method. (b) Optical picture of as-grown samples. Optical images of (c) Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ SCF grown onto Y₃Al₅O₁₂ SC substrate, and (d) Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ grown onto Lu₃Al₅O₁₂ SC substrate cross-sections taken at magnification ×150 and ×50, respectively. The white arrows indicate the direction of Raman probing starting from the film towards the substrates. The red lines indicate the positions of transition layers estimated by the weighing method (see Section 2.1).

is achieved by stirring with Pt mixer with a speed of 80–100 rpm for 2 h. To enhance the conditions of MS homogenization, a specific temperature gradient was established in the furnace, with the lower zone temperature being 10–20 °C lower and the upper zone temperature being 20–30 °C higher than the temperature of the middle zone. Further, the temperature of MS is slowly reduced to the growth temperature T_g . Upon reaching this temperature, the holder with the mounted substrate is immersed in MS and rotated at a speed of 80–120 rpm during the required time.

In all growth cycles, the growth temperature T_g was in the 950–975 °C range and the growth rate was in the $f_g = 0.2$ – $0.5 \mu\text{m}/\text{min}$ range. The thickness of the film is determined by the growth time. After the end of growth, the holder is pulled out of the MS, kept for 3–5 min, and then quickly rotated (500–800 rpm) to remove MS residues. The holder with the epitaxial structure (SCF grown on both sides of the substrate) is taken out of the furnace and washed from the MS rests in a hot solution of acetic acids. The thickness of the films h was determined by weighing method using formula $h = M_{\text{str}} - m_{\text{sub}} / 2S\rho$, where M_{str} and m_{sub} are mass of epitaxial structure and substrate, respectively, S – the surface of the substrate, ρ – density of SCF. It is also known that the weighing method is very efficient for obtaining the average thickness of the film with an accuracy $\pm 5\%$ [4].

2.2. Experimental methods

X-ray diffraction studies were performed on a modified DRON 4 spectrometer (Cu K α X-ray source) to determine the quality of the YAG:Ce epitaxial layers and the values of SCF/ substrate misfit. The prepared epitaxial structure's crystalline phase was characterized in the 2θ range from 20° to 100° with a 0.02° step.

Unpolarized Raman spectra of YAG:Ce SCF grown onto YAG SC (YAG:Ce/YAG) and YAG:Ce SCF grown onto LuAG SC (YAG:Ce/LuAG) were recorded using a Renishaw inVia Raman microscope equipped with a thermoelectrically (TE)-cooled CCD detector at room temperature (RT). A semiconductor laser emitting light of 785 nm wavelength was chosen due to strong Ce^{3+} luminescence centered at 560 nm. Before measurements, the samples were freshly broken along one of the crystallographic directions. The spectra were recorded in the 100–900 cm^{-1} range with a spectral resolution below 2 cm^{-1} . The spatial resolution for 785 nm wavelength and $\text{NA} = 0.95$ is about $1 \mu\text{m}$. The power of the laser beam focused on the sample with $\times 150$ objective lens was kept at around 20 mW. Before collecting the data, the spectrometer was calibrated using a Si crystalline sample as an external standard. The spectra processing was performed in Wire 3.4 software.

Spectra of high spectral resolution luminescence (HSRL) were recorded at RT using the same inVia Raman microscope and the measurements were carried out in a similar sample orientation. Besides the aforementioned 785 nm excitation source, a 488 nm line of Ar^+ ion laser was also used. The powers of 488 and 785 nm laser lines were equal to 0.005 mW and 1 mW, respectively for the YAG:Ce/YAG and 0.005 mW and 10 mW, respectively for the YAG:Ce/LuAG. The spectral resolution was identical to that of the Raman experiment, i.e. below 2 cm^{-1} . The spatial resolution for 488 nm and 785 nm wavelength ($\text{NA} = 0.95$) is about $0.6 \mu\text{m}$ and $1 \mu\text{m}$, respectively.

3. Results and discussion

3.1. Structural properties of YAG:Ce SCFs

The diffraction profile of the (1200) plane of a YAG:Ce SCFs films grown both onto (100) oriented YAG SC (a) and LuAG SC (b) substrates from the $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ flux is shown in Fig. 2. XRD proved that only the YAG phase was identified in the film and no peak was assigned to other crystalline phases within the precision of XRD setup. For YAG:Ce SCF/YAG homoepitaxial structure, the lattice constant of the YAG substrate was $a_s = 12.0091 \text{ \AA}$, when the lattice constant of YAG:Ce film was quite smaller and equal $a_f = 12.0064 \text{ \AA}$. Such difference is caused by the lack Y_{Al} antisite defects in YAG:Ce SCF due to the low temperature of their crystallization (below 1000°C) in comparison with the temperature of YAG SC growth (1960°C) [9].

For YAG:Ce SCF/LuAG SC quasi-homoepitaxial structure, the measured lattice constant of the LuAG substrate was $a_s = 11.9112 \text{ \AA}$, when the lattice constant of YAG:Ce film was determined as $a_f = 12.0012 \text{ \AA}$. Therefore, the lattice mismatch between the substrate and the film was estimated to be $m = (a_{\text{SCF}} - a_{\text{sub}}) / a_{\text{sub}} \times 100\% = 0.75\%$. According to the lattice mismatch between the films and the substrates, the YAG:Ce films are presumed to undergo a compressive epitaxial strain. However, the scanning type used (2θ) allows one to obtain only the average value of the lattice constant, and not the in-plane and out-of-plane values. Thus, additional information about the state of stress or its relaxation in the volume of the film cannot be obtained.

3.2. Raman spectroscopic characterization of materials

The YAG:Ce garnet belongs to the cubic lattice $O_h^{10} - Ia\bar{3}d$ space group symmetry [23]. The Y^{3+} and Al^{3+} cations in $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ host are (8-fold) dodecahedral, (6-fold) octahedrally, and (4-fold) tetrahedrally coordinated to the O^{2-} anions of the garnet structure. The dodecahedral

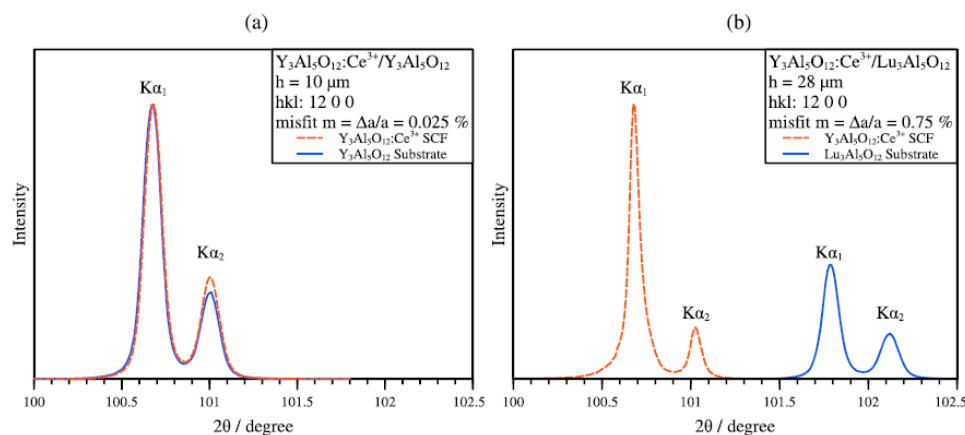


Fig. 2. XRD pattern of (1200) planes of (a) 10 μm YAG:Ce SCF grown onto (100) oriented YAG substrate and (b) 28 μm thick YAG:Ce film grown onto (100) oriented LuAG SC substrate.

YO_6 moiety, which can be regarded as a tetragonally distorted cube, shares the coordinating O atoms with two neighboring AlO_4 tetrahedra and four AlO_6 octahedra. Due to the similar ionic sizes and valency states of the Y^{3+} cation and Ce^{3+} activator, the Ce^{3+} ion typically replaces the Y^{3+} cation during Ce^{3+} doping. As a result, a CeO_6 moiety can be used to describe the local environment surrounding Ce^{3+} in the garnet structure [24]. For the O_h^0 structure of YAG, group theory predicts 240 normal modes of vibrations for $q \sim 0$ ($3A_{1g} + 5A_{2g} + 8E_g + 14F_{1g} + 14F_{2g} + 5A_{1u} + 5A_{2u} + 10E_u + 18F_{1u} + 16F_{2u}$). Of the listed 240 modes, only 25 modes are Raman active ($3A_{1g} + 8E_g + 14F_{2g}$), $17F_{1u}$ are active in infrared absorption, 55 are optically inactive, and F_{1u} is an acoustic mode [25–27].

The Ce^{3+} dopant in the YAG:Ce SCFs results in strong 5d-4f luminescence centered around 560 nm. For this reason, a wavelength of 785 nm in the near-infrared range was chosen to obtain the Raman spectra. The unpolarized, RT Raman spectra were recorded from the film surface to 50 μm deep into the sample cross-section, i.e. parallel to the white arrows shown in Fig. 1c and d. Five representative spectra were selected for each of the samples and shown in Fig. 3a (YAG:Ce/YAG) and 3b (YAG:Ce/LuAG).

Measurements were performed along the cross-section in the direction from the film surface towards the substrate under the 785 nm excitation wavelength. Solid arrows indicate the observed Raman modes belonging to a $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ or $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ garnets, whereas larger, dashed arrows symbolize increasing depth of cross-section starting from the surface of the SCF.

The modes observed closer to the samples surfaces, belong to the YAG:Ce SCFs. Those situated at the largest cross-section deep are associated with the YAG SC and LuAG SC substrates. The middle-positioned spectra show the changes due to passing through the transition layer (TL), which serves as the interface between the epitaxial layer and the substrate. The existence of TL has been confirmed by our recent research [28–31]. Examining the provided measurements, we can estimate that the TL spans at distances from 17 to 18 μm for YAG:Ce/YAG and from 30 to 32 μm for YAG:Ce/LuAG, with associated thicknesses of approximately 1 and 2 μm . The resulting SCF thicknesses of 17 μm and 30 μm differ from the values obtained by weighing methods, estimated at 10 μm and 28 μm . This is most likely due to the local nature of Raman

measurements. It is important to note, that the optical spatial resolution of Raman microscopy is restricted by the diffraction limit of optics, equal to about 1 μm in our experimental setup (see Experimental methods section). However, in our previous studies, the thickness of the transition layer for LuAG:Ce SCF/YAG substrate and for TbAG:Ce/YAG substrate was estimated to be 5–8 nm (i.e. significantly lower) based on HRSTEM studies and composition analysis [29,32].

Obtained spectra consist not only of Raman modes but also include supplementary emission bands primarily associated with electronic transitions of rare-earth (RE) elements. The latter, observed in the range of 170 – 600 cm^{-1} , overlaps with the Raman bands, which is especially visible in the spectra of the YAG substrate. Their appearance can be explained by RE^{3+} trace impurities in the Y_2O_3 and Lu_2O_3 raw oxides used for the preparation of the YAG and LuAG crystals. The intensity of luminescence is usually orders of magnitude stronger than that of Raman scattering, thus even a small quantity of RE^{3+} luminescent ions, can yield intense bands. The spectral parameters of the recorded Raman bands, i.e., peak center position, intensity, integral intensity, and full width at half maximum (FWHM) were determined using the WiRE 3.4 software. The center position of the modes is indicated by solid arrows in Fig. 3 and are listed together with the symmetry types and assignments in Table 1.

It is common to consider the first-order Raman spectrum of garnet crystals as two ranges. The first corresponds to a high-wavenumber range between 500 and 900 cm^{-1} and includes vibrations assigned to breathing ν_1 , quadruple ν_2 and deformation ν_4 molecular internal modes associated with AlO_4 groups. The second, low-wavenumber range below 500 cm^{-1} is related to the lattice modes, i.e. translational (T) motion of RE^{3+} ions and AlO_4 units, the librational motion of AlO_4 tetrahedra, and internal antisymmetric stretching vibration ν_3 of AlO_4 groups [28,30,33, 39–42]. From among 25 theoretically predicted Raman-active modes for the YAG structure of O_h^0 space group symmetry, 9 have been experimentally observed for the YAG:Ce SCF grown onto YAG SC, whereas 12 modes have been observed for the YAG:Ce SCF grown onto LuAG SC (see Table 1). The discrepancy between the number of experimentally registered modes and the theoretical predictions could be explained as: (i) accidental degeneracies [43], (ii) low intensity of several modes, from which some are theoretically predicted but practically

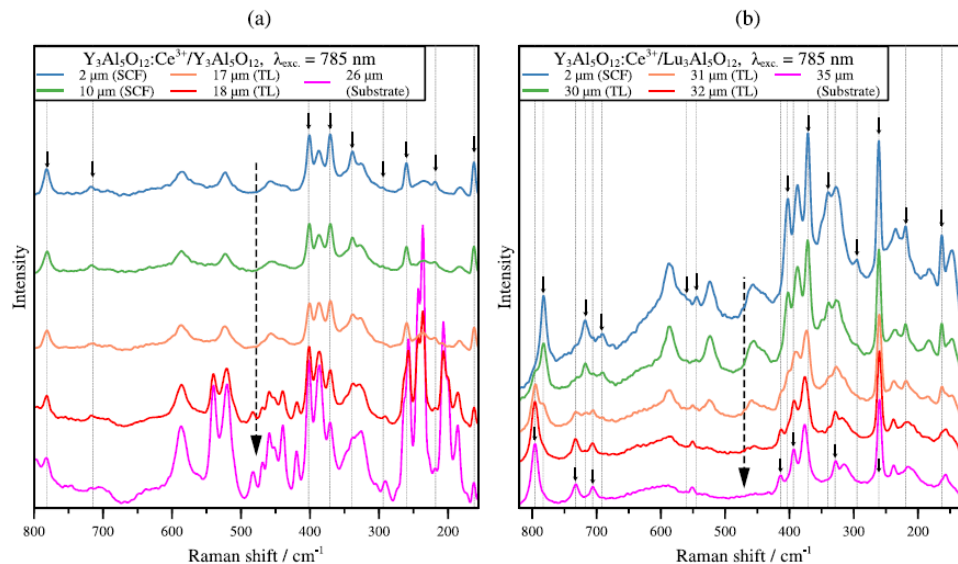


Fig. 3. Comparison of RT, unpolarized Raman spectra of the (a) $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ SCF grown onto $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ SC and (b) $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ SCF grown onto $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ SC epitaxial structures.

Table 1

The assignment of Raman bands in the spectra of two $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ single crystalline films and their single crystal substrates: $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Symmetry of modes and previously published wavenumbers are also included. Refs. [27,33–38] are cited in this Table.

Recorded wavenumber (cm^{-1})				Literature							Symmetry type	Assignment
YAG:Ce ³⁺ SCF grown on YAG	YAG SC substrate	YAG:Ce ³⁺ SCF grown on LuAG	LuAG SC substrate	[33]	[34]	[35]	[27]	[36]	[37]	[38]		
162	162	163	126	162	163	161	164	130	130	127	E_g	RE ³⁺ Translations
218	219	219		218	220	219	217				E_g	
											T_{2g}	
260	264	261	260	259	261	261	261	261	261	261	T_{2g}	Translations + Librations + ν_3 (AlO_4)
294	291	295		296	295	-	298				T_{2g}	
											T_{2g}	
339	339	340	329	340	340	339	340	330	330	331	E_g	Translations + Librations + ν_3 (AlO_4)
371	371	371		373	372	372	372				A_{1g}	
											E_g	
402	402	403	394	403	402	403	403	396	396	396	E_g	ν_2 (AlO_4)
-	-	545	414	544	545	545	546	417	415	417	T_{2g}	
-	-	560		561	559	560	-				A_{1g}	
-	-	692		690	691	690	692				T_{2g}	$\nu_1 + \nu_4$ (AlO_4)
715	717	718	706	719	718	720	719	708	708	709	T_{2g}	
											T_{2g}	
781	784	782	733	783	783	785	783	736	736	735	T_{2g}	$\nu_1 + \nu_4$ (AlO_4)
											A_{1g}	
			796					797	797	799	A_{1g}	

unobservable [44,34], and (iii) a mixing of Raman modes with 4f-4f transitions of unintentional RE impurities. The latter also causes a decrease in the quality of the observed Raman bands, especially for the YAG:Ce/YAG. The greater number of sharp bands obtained for the YAG:Ce/LuAG does not necessarily signify the better quality of the developed structure, as the observed differences are most arguably effects of the longer exposure time i.e. 60 s instead of 30 s, and also plausible, less-impactful RE³⁺ contaminations in LuAG SC substrate as compared with YAG SC counterpart.

The peak center positions (PCPs) assigned to the Raman bands depend on probing distance for the studied samples as presented in Fig. 3. The PCPs of YAG:Ce/YAG epitaxial structure illustrated in Fig. 4a remain mostly unchangeable except for bands at 260, 294, and 781 cm^{-1} which gradually shift to the 264, 291 and 784 cm^{-1} towards the YAG SC substrate. The shifts of 260 and 781 cm^{-1} bands can be elucidated by the existence of Y_{Al} antisite defects in the SC substrate as compared to the SCF, due to the growth methods used [45,46]. The fluctuations

related to the band at 294 cm^{-1} occur most likely due to the weak intensity of the peak, blending within the raised background level as can be seen in Fig. 3a. PCPs of the YAG:Ce/LuAG are shown in Fig. 3b, where one Raman band appears at the same wavenumber, i.e., at 261 cm^{-1} . This band of T_{2g} symmetry is related to the vibration of the AlO_4 units of the garnet structure. As going from the YAG:Ce SCF to the LuAG SC substrate abrupt shift to the higher wavenumbers of the bands above 339 cm^{-1} is visible. It is a necessary consequence of the smaller LuAG lattice constant as compared to the YAG, as the smaller interatomic distances cause the blue shift of modes. The differences related to the lower wavenumber bands occur most probably due to the difference in the mass of Y^{3+} and Lu^{3+} ions occupying the dodecahedral garnet positions. The above results are consistent with those obtained by Dewo et al. [28] by the analysis of the LuAG:Ce SCF grown onto the YAG SC substrate. The changes in the shape and the position of Raman bands, as well as in the level of background noise in the region of the TL could be also seen as the consequence of local perturbations of the crystal lattice

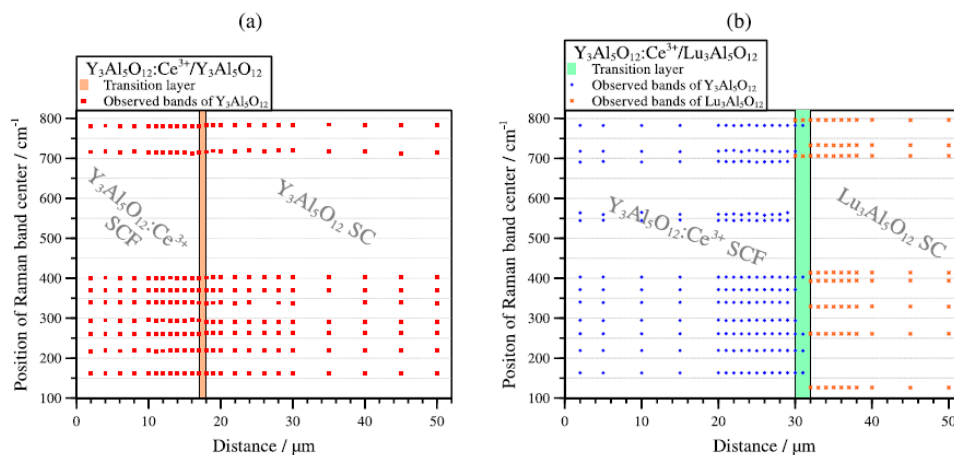


Fig. 4. Positions of selected Raman modes as a function of probing distance for the (a) $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, and (b) $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Solid color rectangles indicate the estimated positions and thicknesses of the transition layers.

at the beginning of the SCF growth. This can be motivated by treating the interface between SCF and the SC substrate as a solid solution with changing occupancy of dodecahedral sites by Y^{3+} and Lu^{3+} ions.

In order to examine the differences between YAG:Ce SCFs grown onto YAG and LuAG substrates the PCPs of both samples were plotted as dependent on the distance from the estimated TL position (Fig. 5). In this way, presence of residual stress in the quasi-homoepitaxial structure of YAG:Ce/LuAG can be observed. Nine pairs of corresponding bands from both samples were compared. Some of the Raman features are weak, therefore their PCPs are susceptible to accidental deformations in the process of fitting due to the high level of background noise. These are appropriately marked. It is obvious that the YAG:Ce/YAG-related PCPs are shifted to the smaller wavenumbers as compared to the ones of the YAG:Ce/LuAG. Although the differences are comparable to the spectral resolution of the experimental system, such a trend appearing by pure accident is highly unlikely. The observed blueshift of the YAG:Ce/LuAG modes can be easily explained by the lattice mismatch of the YAG:Ce SCF and the LuAG SC, which is significantly larger than that of the YAG:Ce SCF and YAG SC substrate. This may lead to a slight compression of YAG:Ce SCF grown onto LuAG, which increases the vibration frequency, manifested by a blue shift of the Raman bands. Notably, the presence of epitaxial strain was not observed in relatively thick films, which is

confirmed by the correlation between the Raman peak center positions in YAG:Ce SCF/LuAG SC quasi-homoepitaxial structures and those observed in YAG:Ce SCF/YAG SC homoepitaxial counterpart (Fig. 5).

3.3. High spectral resolution luminescence

The high spectral resolution luminescence (HSRL) spectra of YAG:Ce/YAG and YAG:Ce/LuAG were recorded at RT with a lens of $\times 150$ optical zoom. Two excitation wavelengths were applied, namely 488 and 785 nm. The spectra of YAG:Ce/YAG sample probed from the SCF surface to 30 μm cross-section depth are presented in Fig. 6. The three-dimensional plot seen in Fig. 6a illustrates the spectra vs. probing distance under the 488 nm excitation. The visible wide emission band is caused by the two $5d^1 \rightarrow 4f^2$ transitions of Ce^{3+} ions, i.e. $5d^1 \rightarrow {}^2F_{5/2}$ and $5d^1 \rightarrow {}^2F_{7/2}$. The intensity of the Ce^{3+} emission is the highest within the SCF and gradually fades out in the substrate, as visible in Fig. 6c. The HSRL spectra measured under 785 nm excitation (Fig. 6b) contain peaks related to the emission RE impurities. Their intensity is the greatest in the YAG SC substrate, which indicates its trace dopants to be the main source of contamination. The two chosen spectra, one of the SCF and one of the substrate are included in Fig. 6d.

The recognized RE $^{3+}$ elements are primarily Nd^{3+} , Eu^{3+} , and Er^{3+} . These bands were matched by comparison to a similar assignment done by Dewo et al. [28] concerning impurities of YAG SC and also to the work of Aleksanyan et al. [47] describing the luminescence of YAG:Er SC. Furthermore, it is possible that the YAG:Ce/YAG sample also contained trace amounts of Sm^{3+} , Yb^{3+} , and Dy^{3+} . It is important to note that it is always more appropriate to compare spectra obtained for the same host material, as the luminescence of lanthanides can vary due to the host lattice-related effects such as centroid shift and crystal field splitting [48]. However, the available 4f-4f emission data rarely have sufficient resolution, therefore Sm^{3+} , Yb^{3+} , and Dy^{3+} were labeled based on free trivalent ion transitions summarized in the Dieke diagram [49].

Analogous spectra concerning the YAG:Ce/LuAG are shown in Fig. 7a and b which present spatially plotted spectra obtained under 488 and 785 nm excitation wavelength, respectively. The Ce^{3+} emission band (see Fig. 7a) obtained with 488 nm excitation behaves similarly to the one of YAG:Ce/YAG, with the difference being the depth of the fade out. The 785 nm spectra (see Fig. 7b) have a different structure than the related ones of YAG:Ce/YAG, which is expected as the nature of contamination is not predictable. In this case, the substrate seems to be purer than the SCF, as the spectrum gradually decreases at greater depths. The total intensities of impurity-related bands are much smaller than in the YAG:Ce/YAG sample, despite applying a greater laser power of 10 mW instead of 1 mW. Moreover, the spectra measured under 488 nm excitation, with identical measurement time and laser power as for YAG:Ce/LuAG, are free of additional bands. This shows that the YAG:Ce/LuAG sample contains overall fewer unintentional dopants, which is furthermore indicated by the comparison of the quality of the YAG-structure-related Raman bands (cf. Fig. 3a and b). The only recognized unintentional dopant is neodymium labelled in Fig. 7d.

The areas of $Ce^{3+} 5d^1 \rightarrow 4f^2$ emission band of YAG:Ce/YAG and YAG:Ce/LuAG are presented in a function of measurement distance in Fig. 8. The integral intensity measured within SCF is slightly greater for the YAG:Ce $^{3+}$ grown onto YAG SC, indicating relatively higher Ce^{3+} dopant content (also cf. Fig. 6a and 7a). It can be seen, that the emission intensity does not vanish immediately beyond the TL, but gradually fades out over roughly 5 μm for the YAG:Ce/YAG and over about 9 μm for the YAG:Ce/LuAG. This phenomenon can be related to the possible migration of some Ce^{3+} ions change in the segregation of Ce^{3+} during the homoepitaxial (HE) and quasihomoepitaxial (QHE) growth modes of YAG:Ce SCFs onto YAG and LuAG substrates, respectively. Partly the difference in fading distances in HE and QHE structures can be associated with the scattering of emitted light at the interface of materials with different refractive indices [50,51]. The integral intensity of the $5d^1 \rightarrow 4f^2$ bands seems to reach their maximum just before the onset of decline,

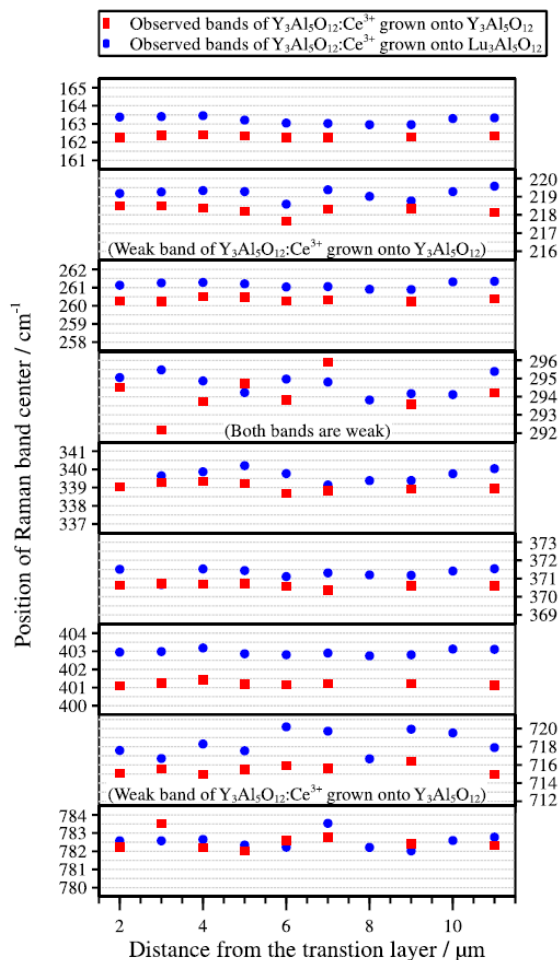


Fig. 5. Comparison of peak center positions of Raman modes presented in the function of distance from the transition layer of a given sample.

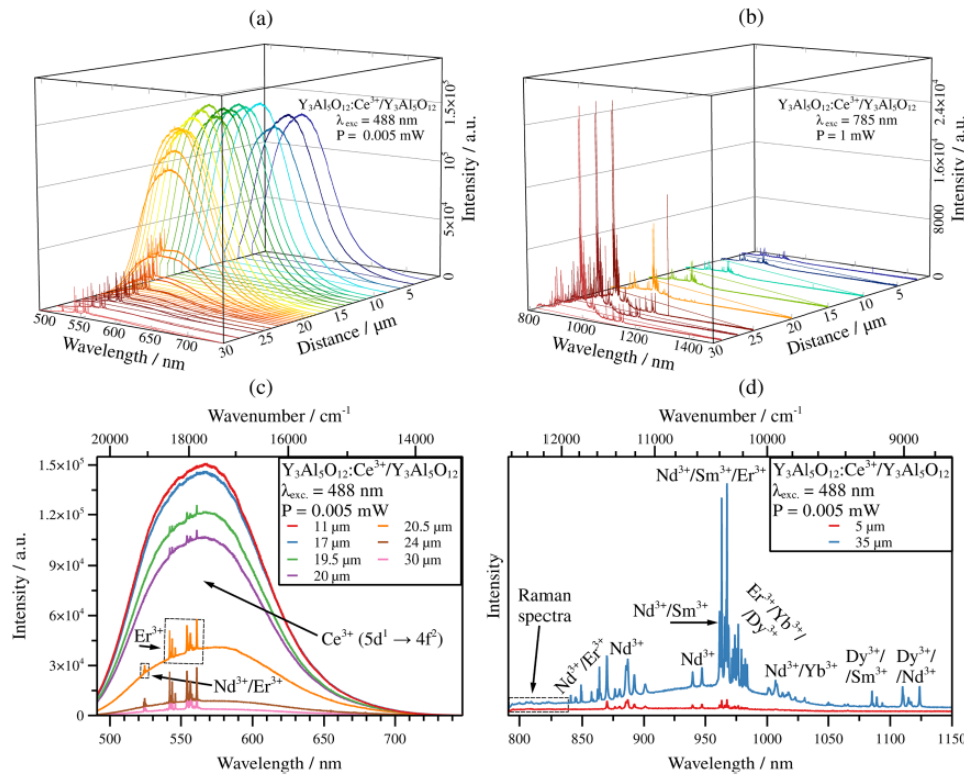


Fig. 6. Spatially plotted RT high spectral resolution luminescence spectra of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ SCF grown onto $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ SC obtained with (a) 488 nm and (b) 785 nm laser excitation, along with the selected spectra shown in figures (c) and (d).

which indicates some accumulation of cerium dopant in the region of the TL of each sample. This is especially well visible in the case of YAG:Ce/LuAG.

4. Conclusions

The combination of Raman spectroscopy and high spectral resolution luminescence spectroscopy provided significant advances in the study of the internal structure of epitaxial composition of complex oxide compounds grown using the liquid phase epitaxy (LPE) growth method. In this work, such an approach is used for the investigation of Ce^{3+} doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ single crystalline films produced using the LPE method onto $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuAG) and $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) single crystal substrates in homo- and quasi-homoepitaxial growth modes, respectively. In the context of quasi-homoepitaxial growth of YAG:Ce single crystalline film (SCF) on LuAG single crystal substrate, the different compositions of the film and substrate led to a predicted significant lattice mismatch of 0.75 %.

The differentiation between the films, substrates and film/substrate transition layer in homoepitaxial YAG:Ce film/YAG crystal and quasi-homoepitaxial YAG:Ce film/LuAG crystal structures was successfully achieved by performing Raman scans and measuring luminescence spectra of Ce^{3+} ions with a micrometer step across the sample cross-section. From 25 theoretically predicted Raman-active modes belonging to the YAG structure (O_h^{10} space group), 9 modes have been experimentally observed for the YAG:Ce film grown onto YAG substrate, whereas 12 modes have been observed for the YAG:Ce film grown onto LuAG substrate. The lower number of experimentally observed modes than theoretically predicted for both SCFs is related to an accidental

degeneracy of several modes, some modes are too weak to be observed, and a mixing of Raman modes with luminescence 4f-4f transitions of unintentional RE impurities.

A detailed comparison of Raman peak central positions in YAG:Ce films grown in homoepitaxial and quasi-homoepitaxial modes confirmed the occurrence of a gradual stress relaxation mechanism in the transition layer between the substrate and the film, with no discernible impact on the primary volume of the film. Moreover, the Ce^{3+} luminescence intensity does not abruptly fade beyond the film/substrate transition layer, but instead gradually diminishes, fading out over an approximate distance of 5 μm for the YAG:Ce film/YAG and around 9 μm for the YAG:Ce film/LuAG crystal epitaxial structures.

The obtained findings contribute to a deeper understanding of the peculiarities of the structural and optical properties of single crystalline films of complex oxides due to the growth onto different types of substrates in homoepitaxial- and quasi-heteroepitaxial growth modes. Owing to the use of a high-spatial resolution system for the investigation of freshly broken cross-sections of the samples, the Raman spectra and high spectral resolution luminescence spectra were recorded with the highest possible spatial resolution. Thus, the vibrational and optical properties of the SCF and TL were studied with the highest precision.

Funding

The work was performed mainly in the frame of the Polish NCN 2022/45/B/ST3/01,757 project and partly in the frame of NCN 2019/33/B/ST3/00,406 project, the Research Project of the Polish Ministry of Education and Science 0511/SBAD/2451 and Regional Excellence Initiative project RID/SP/0048/2024/01 of the Polish Ministry of

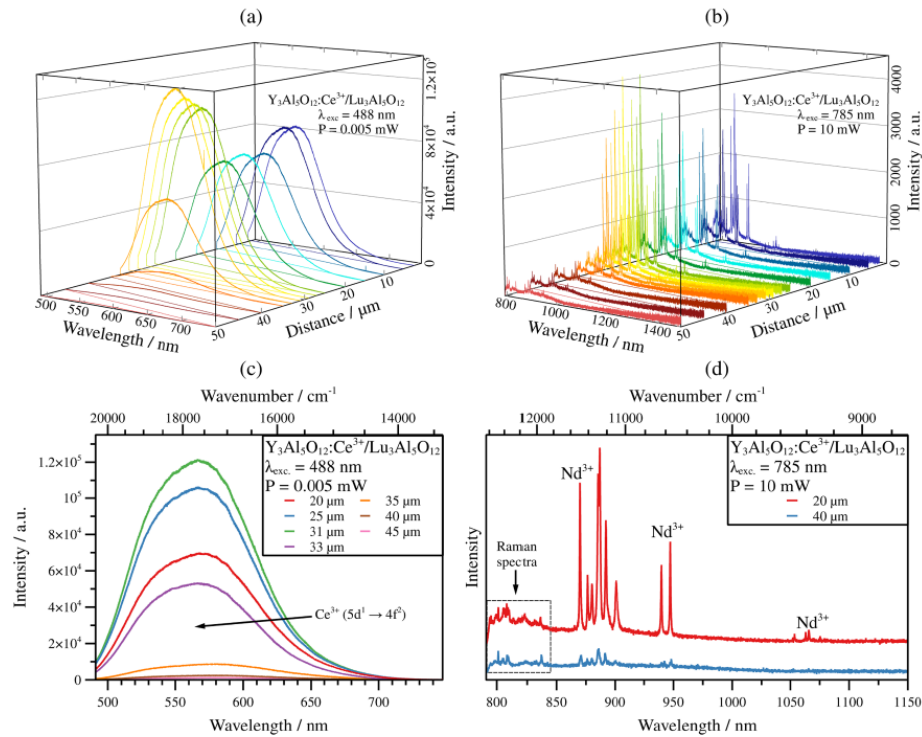


Fig. 7. Spatially plotted RT high spectral resolution luminescence spectra of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ SCF grown on $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ SC obtained with (a) 488 nm and (b) 785 nm laser excitation, along with the selected spectra shown in figures (c) and (d).

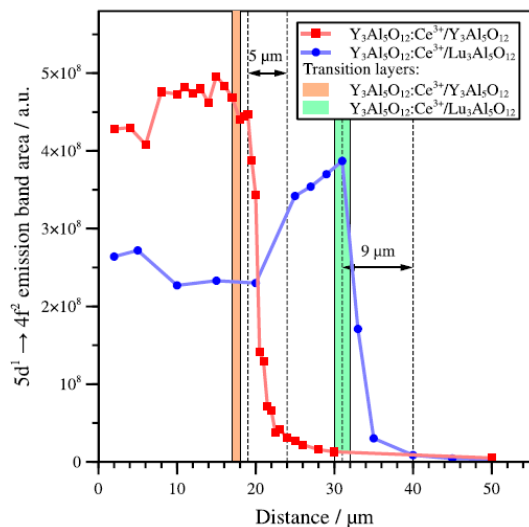


Fig. 8. Area of $\text{Ce}^{3+} 5d^1 \rightarrow 4f^2$ emission band as a function of probing distance for $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ epitaxial structures.

Science and High Education of Poland.

CRediT authorship contribution statement

Anton Markovskiy: Writing – original draft, Investigation, Data curation. Piotr Radomski: Writing – original draft, Investigation, Data curation. Wioletta Dewo: Writing – original draft, Investigation, Data curation. Vitalii Gorbenko: Investigation. Alexander Fedorov: Investigation. Tomasz Runka: Writing – review & editing, Validation, Supervision. Yuriy Zorenko: Writing – review & editing, Supervision, Conceptualization.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

References

- [1] F.D. Patel, E.C. Honea, J. Speth, S.A. Payne, R. Hutcheson, R. Equall, Laser demonstration of $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YbAG) and materials properties of highly doped Yb:YAG, IEEE J. Quantum Electron. 37 (2001) 135–144, <https://doi.org/10.1109/3.892735>.
- [2] Z. Huang, J. Feng, W. Pan, Elastic properties of YAG: first-principles calculation and experimental investigation, Solid. State Sci. 14 (2012) 1327–1332, <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2012.07.008>.

BADANIA SPEKTROSKOPII RAMANA I WYSOKOROZDZIELCZEJ LUMINESCENCJI KRystalicznych Warstw Perowskitów i Granatów

A. Markovskiy et al.

Materials Research Bulletin 182 (2025) 113141

- [3] A. Koch, C. Raven, P. Spanne, A. Snigirev, X-ray imaging with submicrometer resolution employing transparent luminescent screens, *J. Opt. Soc. Am. A Opt. Image Sci. Vis.* 15 (1998) 1940, <https://doi.org/10.1364/josaa.15.001940>.
- [4] M. Kucera, P. Prusa, Chapter 5. LPE-grown Thin-Film scintillators, in: *Nanocomposite, Ceramic and Thin Film Scintillators*, Pan Stanford Publishing, Penthouse Level, Suntec Tower 3, 8 Temasek Boulevard, Singapore 038988, 2017, pp. 155–226.
- [5] T. Martin, A. Koch, Recent developments in X-ray imaging with micrometer spatial resolution, *J. Synchrotron Radiat.* 13 (2006) 180–194, <https://doi.org/10.1107/s0909049506000550>.
- [6] K. Bartosiewicz, A. Szyziak, R. Tomala, P. Gołbiewski, H. Weglarz, V. Nagirnyi, M. Kirm, I. Romet, M. Buryi, V. Jary, R. Kucerkova, M. Wzorek, R. Buczyński, Energy-transfer processes in nonstoichiometric and stoichiometric Er^{3+} , Ho^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} , and Cr^{3+} -codoped Ce:YAG transparent ceramics: toward high-power and warm-white laser diodes and LEDs, *Phys. Rev. Appl.* 20 (2023), <https://doi.org/10.1103/physrevapplied.20.014047>.
- [7] M. Odziomek, F. Chaput, C. Dujardin, F. Lerouge, P. Cassette, M. Sitarz, S. Parola, Design and application of high optical quality YAG:ce nanocrystal-loaded silica aerogels, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 32304–32312, <https://doi.org/10.1021/acsaami.8b09229>.
- [8] A. Markovskiy, W. Gieszczyk, P. Bilski, A. Fedorov, K. Bartosiewicz, K. Paprocki, T. Zorenko, Y. Zorenko, Composition engineering of $\text{Tb}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Al}_5\text{Ga}_2\text{O}_{12}$ single crystals and their luminescent, scintillation and photoconversion properties, *J. Alloys Compd.* 849 (2020) 155808, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155808>.
- [9] Y. Zorenko, T. Zorenko, V.V. Gorbenko, T. Voznyak, V. Savchyn, P. Bilski, A. Twardak, Peculiarities of luminescent and scintillation properties of YAG:ce phosphor prepared in different crystalline forms, *Opt. Mater. (Amst.)* 34 (2012) 1314–1319, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.02.007>.
- [10] D. Solodovnikov, M.H. Weber, D.T. Haven, K.G. Lynn, Single crystal Ce doped scintillator material with garnet structure sensitive to gamma ray and neutron radiation, *J. Cryst. Growth* 352 (2012) 99–102, <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.03.009>.
- [11] E.G. Villora, S. Arjoca, D. Inomata, K. Shimamura, Single-crystal phosphors for high-brightness white LEDs/LDs, in: H. Jeon, L.-W. Tu, M.R. Krames, M. Straszburg (Eds.), *SPIE Proceedings*, SPIE, 2016.
- [12] M. Kucera, K. Nitsch, M. Nikl, M. Hanuš, Defects in Ce-doped LuAG and YAG scintillation layers grown by liquid phase epitaxy, *Radiat. Meas.* 45 (2010) 449–452, <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2009.12.031>.
- [13] J.F. Scott, C.A. Paz de Araujo, Ferroelectric memories, *Science* 246 (1989) 1400–1405, <https://doi.org/10.1126/science.246.4936.1400>.
- [14] J.H. van der Merwe, W.A. Jesser, The prediction and confirmation of critical epitaxial parameters, *J. Appl. Phys.* 64 (1988) 4968–4974, <https://doi.org/10.1063/1.342446>.
- [15] S.S. Gendele, L.D. Fedorovich, A.G. Titova, Dislocations in magnetic garnet crystals, *Cryst. Res. Technol.* 6 (1971) 539–545, <https://doi.org/10.1002/crat.19710060411>.
- [16] J.W. Matthews, E. Klokholm, V. Sadagopan, T.S. Plaskett, E. Mendel, Dislocations in gadolinium gallium garnet ($\text{Gd}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$)—I. Dislocations at inclusions, *Acta Metall.* 21 (1973) 203–211, [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(73\)90005-9](https://doi.org/10.1016/0001-6160(73)90005-9).
- [17] F.M. Allen, B.K. Smith, P.R. Buseck, Direct observation of dissociated dislocations in garnet, *Science* 238 (1987) 1695–1697, <https://doi.org/10.1126/science.238.4834.1695>.
- [18] F. Takaki, A. Njeh, H. Fuess, M.H. Ben Ghazlen, X-ray diffraction measurement of residual stress in epitaxial $\text{ZnO}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ thin film, *Mech. Res. Commun.* 38 (2011) 186–191, <https://doi.org/10.1016/j.mechrescom.2011.02.008>.
- [19] H. Uchida, T. Kiguchi, A. Saiki, N. Wakiya, N. Ishizawa, K. Shinozaki, N. Mizutani, Measurement technique for the evaluation of residual stress in epitaxial thin film by asymmetric X-ray diffraction, *J. Ceram. Soc. Japan* 107 (1999) 606–610, <https://doi.org/10.2109/jcersj.107.606>.
- [20] I.-H. Lee, I.-H. Choi, C.-R. Lee, E.-J. Shin, D. Kim, S.K. Noh, S.-J. Son, K.-Y. Lim, H. Jae Lee, Stress relaxation in Si-doped GaN studied by Raman spectroscopy, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 5787–5791, <https://doi.org/10.1063/1.367501>.
- [21] K. Bartosiewicz, B. Albini, D. Szymański, P. Socha, T. Horiai, M. Yoshino, A. Yamaji, S. Kurosawa, R. Kucerkova, P. Galinetto, A. Yoshikawa, Engineering atomic size mismatch in Pr^{3+} , La^{3+} codoped $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ garnet single crystals for tailored structure and functional properties, *J. Alloys Compd.* (2024) 174078, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.174078>.
- [22] E. Talik, J. Kusz, A. Guzik, M. Szubka, K. Balin, J. Kisielewski, W. Wierchowski, A. Malinowska, A. Strojny-Nedza, A. Pajaczkowska, W. Drodowski, Properties of $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{pr}$, $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{pr},\text{Mo}$, and $(\text{Lu}_{1-x}\text{Y}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{pr}$ scintillator crystals, *Mater. Res. Express* 4 (2017) 056201, <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa6be5>.
- [23] G. Menzer, XX. Die kristallstruktur der granate, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 69 (1929) 300–396, <https://doi.org/10.1524/zkri.1929.69.1.300>.
- [24] Y.-C. Lin, M. Bettinelli, M. Karlsson, Unraveling the mechanisms of thermal quenching of luminescence in Ce^{3+} -doped garnet phosphors, *Chem. Mater.* 31 (2019) 3851–3862, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b05300>.
- [25] K. Papagelis, S. Ves, Vibrational properties of the rare earth aluminum garnets, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 6491–6498, <https://doi.org/10.1063/1.1623328>.
- [26] K. Papagelis, G. Kanellis, J. Arvanitidis, G.A. Kourouklis, S. Ves, Phonons in rare-earth aluminum garnets and their relation to lattice vibration of AlO_4 , *Phys. Status Solidi B Basic Res.* 215 (1999) 193–198, [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1521-3951\(199909\)215:1<193::aid-psb193>3.0.co;2-g](https://doi.org/10.1002/(sici)1521-3951(199909)215:1<193::aid-psb193>3.0.co;2-g).
- [27] Y.F. Chen, P.K. Lim, S.J. Lim, Y.J. Yang, L.J. Hu, H.P. Chiang, W.S. Tse, Raman scattering investigation of Yb:YAG crystals grown by the Czochralski method, *J. Raman Spectrosc.* 34 (2003) 882–885, <https://doi.org/10.1002/jrs.1069>.
- [28] W. Dewo, V. Gorbenko, Y. Zorenko, T. Runka, Raman spectroscopy of Ce^{3+} doped $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ single crystalline films grown onto $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ substrate, *Optical Materials* X 3 (2019) 100029, <https://doi.org/10.1016/j.omx.2019.100029>.
- [29] A. Markovskiy, V. Gorbenko, T. Zorenko, T. Yokosawa, J. Will, E. Spiecker, M. Batentschuk, J. Elia, A. Fedorov, Y. Zorenko, LPE growth of $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{ce}$ single crystalline film converters for WLED application, *CrystEngComm* 23 (2021) 3212–3219, <https://doi.org/10.1039/d1ce00268f>.
- [30] W. Dewo, V. Gorbenko, A. Markovskiy, Y. Zorenko, T. Runka, Photoconversion, luminescence and vibrational properties of Mn and Mn,Ce doped $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ garnet single crystalline films, *J. Lumin.* 254 (2023) 119481.
- [31] W. Dewo, V. Gorbenko, Y. Syrotych, Y. Zorenko, T. Runka, Mn-doped XAlO_3 ($\text{X} = \text{Y}, \text{Tb}$) single-crystalline films grown onto YAlO_3 substrates: raman spectroscopy study toward visualization of mechanical stress, *J. Phys. Chem. C Nanomater. Interfaces* 125 (2021) 16279–16288, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c03922>.
- [32] A. Markovskiy, V. Gorbenko, T. Yokosawa, J. Will, E. Spiecker, M. Batentschuk, J. Elia, A. Fedorov, M. Pakula, M. Kaczmarek, Y. Zorenko, Structural, luminescence and photoconversion properties of $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{ce}$ single crystalline film phosphors for WLED application, *J. Alloys Compd.* 929 (2022) 167159, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167159>.
- [33] K. Papagelis, G. Kanellis, S. Ves, G.A. Kourouklis, Lattice Dynamical Properties of the Rare Earth Aluminum Garnets ($\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), *Physica Status Solidi(b)* 233 (1) (2002) 134–150, [https://doi.org/10.1002/1521-3951\(200209\)233:1<134::AID-PSSB134>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/1521-3951(200209)233:1<134::AID-PSSB134>3.0.CO;2-Z).
- [34] J. Arvanitidis, K. Papagelis, D. Christofilos, H. Kimura, G.A. Kourouklis, S. Ves, High pressure Raman study of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, *Physica Status Solidi(b)* 241 (1) (2004) 3149–3154, <https://doi.org/10.1002/psb.200405230>.
- [35] D. Chiriu, P.C. Ricci, C.M. Carbonaro, A. Anedda, M. Aburish-Hmidat, A. Grosu, E. Fortin, Vibrational properties of mixed $(\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12})_x(\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_2\text{O}_{12})_{1-x}$ crystals, *J. Appl. Phys.* 100 (3) (2006) 033101, <https://doi.org/10.1063/1.2220473>.
- [36] K. Papagelis, S. Ves, Infrared spectroscopy and lattice dynamical calculations of $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ single crystals, *J. Phys. Chem. of Sol.* 64 (4) (2003) 599–605, [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(02\)00359-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(02)00359-1).
- [37] K. Papagelis, J. Arvanitidis, G. Kanellis, G.A. Kourouklis, S. Ves, High Pressure Raman Study of $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, *Physica Status Solidi(b)* 211 (1) (1999) 301–307, [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3951\(199901\)211:1<301::AID-PSSB301>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3951(199901)211:1<301::AID-PSSB301>3.0.CO;2-R).
- [38] J.-J. Song, P.B. Klein, R.L. Wadsack, M. Selders, S. Mroczkowski, R.K. Chang, Raman-active phonons in aluminum, gallium, and iron garnets, *J. Opt. Soc. Am.* 63 (9) (1973) 1135, <https://doi.org/10.1364/JOSA.63.001135>.
- [39] K. Papagelis, J. Arvanitidis, S. Ves, G.A. Kourouklis, Pressure evolution of the phonon modes and force constants of $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, *Phys. Status Solidi B Basic Res.* 235 (2003) 348–353, <https://doi.org/10.1002/psb.200301584>.
- [40] S. Kostić, Z.Z. Lazarević, V. Radojević, A. Milutinović, M. Romčević, N.Z. Romčević, A. Valčić, Study of structural and optical properties of YAG and Nd:YAG single crystals, *Mater. Res. Bull.* 63 (2015) 80–87, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.11.033>.
- [41] A. Lukowiak, R.J. Wiglus, M. Maczka, P. Gluchowski, W. Strek, IR and Raman spectroscopy study of YAG nanoceramics, *Chem. Phys. Lett.* 494 (2010) 279–283, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.06.033>.
- [42] K. Papagelis, J. Arvanitidis, G. Kanellis, S. Ves, G.A. Kourouklis, High-pressure effects on the Raman spectrum and the force constants of the rare-earth aluminum garnets ($\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), *J. Phys. Condens. Matter* 14 (2002) 3875–3890, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/15/303>.
- [43] J. Arvanitidis, K. Papagelis, D. Christofilos, H. Kimura, G.A. Kourouklis, S. Ves, High pressure Raman study of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, *Phys. Status Solidi B Basic Res.* 241 (2004) 3149–3154, <https://doi.org/10.1002/psb.200405230>.
- [44] W. Dewo, K. Łuczynska, Y. Zorenko, V. Gorbenko, K. Drużbicki, T. Runka, In silico Raman spectroscopy of YAlO_3 single-crystalline film, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 231 (2020) 118111, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118111>.
- [45] B. Liu, M. Gu, X. Liu, S. Huang, C. Ni, Formation energies of antisite defects in $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: a first-principles study, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009), <https://doi.org/10.1063/1.3109799>.
- [46] R. Kwapisz, R.L. Cone, C.W. Thiel, Quantifying antisite defect concentrations in yttrium aluminum garnet by high-precision density analysis, *J. Lumin.* 252 (2022) 119408, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119408>.
- [47] E. Aleksanyan, V. Harutunyan, R. Kostanyan, E. Feldbach, M. Kirm, P. Liblik, V. N. Makhov, S. Vielhauer, 5d–4f luminescence of Er^{3+} in YAG:er³⁺, *Opt. Mater. (Amst.)* 31 (2009) 1038–1041, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2008.11.017>.
- [48] K. Bartosiewicz, A. Markovskiy, T. Horiai, D. Szymański, S. Kurosawa, A. Yamaji, A. Yoshikawa, Y. Zorenko, A study of Mg^{2+} ions effect on atoms segregation, defects formation, luminescence and scintillation properties in Ce^{3+} doped $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_2\text{O}_{12}$ single crystals, *J. Alloys Compd.* 905 (2022) 164154, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164154>.
- [49] G.H. Dieke, H.M. Crosswhite, The spectra of the doubly and triply ionized rare earths, *Appl. Opt.* 2 (1963) 675, <https://doi.org/10.1364/ao.2.000675>.
- [50] Refractive index of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (Yttrium aluminium garnet, YAG) - Zelman, *Refractiveindex.info*. (n.d.). <https://refractiveindex.info/?shelf=main&book=Y3Al5O12&page=Zelman> (accessed January 17, 2024).
- [51] Refractive index of $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (Lutetium aluminium garnet, LuAG) - Hrabovsky, *Refractiveindex.info*. (n.d.). <https://refractiveindex.info/?shelf=main&book=Lu3Al5O12&page=Hrabovsky> (accessed January 17, 2024).

8. Podsumowanie i wnioski

Warstwy krystaliczne perowskitów i granatów otrzymywane za pomocą metody LPE są dobrymi kandydatami do zastosowań jako różnego rodzaju materiały scyntylacyjne, które powinny charakteryzować się wysoką jakością strukturalną i optyczną oraz wysoką wydajnością. Jednak zanim zostaną one wykorzystane na szeroką skalę w przemyśle i technice muszą zostać w pełni scharakteryzowane. Dotychczas pełna charakteryzacja właściwości optycznych i oscylacyjnych została przeprowadzona jedynie dla monokryształów perowskitów i granatów. Różnice pojawiające się między właściwościami fizycznymi materiałów scyntylacyjnych opartych na monokryształach i warstwach SCF mogą być spowodowane również samą metodą otrzymywania tych materiałów. Należy pamiętać, że warstwy krystaliczne są materiałami kompozytowymi składającymi się z warstwy SCF, warstwy przejściowej i podłoża, a zachowanie takiego układu poddanego działaniu promieniowania jest inne niż zachowanie monokryształów. W przypadku warstw krystalicznych perowskitów i granatów dochodzi również do zmiany składu w obrębie próbki, co może mieć znaczący wpływ na jakość warstw oraz ich właściwości optyczne.

W związku z powyższym podjęto próbę szerokiej charakteryzacji spektroskopowej tej grupy materiałów z wykorzystaniem metod spektroskopii Ramana oraz wysokorozdzielczej luminescencji. Wyniki prowadzonych badań zostały przedstawione w pięciu publikacjach, które są powiązane ze sobą tematycznie i załączone zostały do przedłożonej pracy doktorskiej. Poniżej przedstawione zostały najważniejsze osiągnięcia:

- opracowanie metody badawczej pozwalającej na rejestrację i interpretację widm Ramana oraz wysokorozdzielczej luminescencji pochodzących odpowiednio od warstwy SCF, warstwy przejściowej i podłoża;
- wykorzystanie programu CRYSTAL17 v.1.0.2. pozwoliło na wykonanie obliczeń teoretycznych dynamiki sieci dla ortoglinianu itru YAP oraz uzyskanie doskonałej zgodności między widmami teoretycznymi oraz widmami Ramana rejestrowanymi eksperymentalnie dla ortoglinianu itru YAP;
- określono procentowy udział atomów tlenu, itru i aluminium w amplitudzie przemieszczeń w odniesieniu dla każdego drgania aktywnego w widmie Ramana ortoglinianu itru YAP (program CRYSTAL17 v.1.0.2.);

- przypisano pasma pojawiające się w widmach Ramana wszystkich badanych materiałów do drgań konkretnych jonów i grup molekularnych występujących w strukturach krystalicznych perowskitów i granatów;
- stwierdzono, że w przypadku wszystkich badanych materiałów widma Ramana są silnie zdominowane przez ruchy tlenu (odkształcenia oktaedrów AlO_6). Translacje jonów (RE^{3+}) zajmujących pozycje A w strukturze krystalicznej perowskitów i granatów mają częściowy wkład w drgania aktywne ramanowsko poniżej 300 cm^{-1} . Natomiast atomy Al^{3+} zajmujące pozycje krystalograficzne B mają zerowy wkład w drgania;
- potwierdzono, że warstwa SCF przyjmuje/odwzorowuje orientację krystalograficzną podłoża podczas wzrostu;
- wykorzystując metodę XRD do wyznaczenia wartości stałych sieci dla warstwy SCF i podłoża struktur homoepitaksjalnych (np. YAP/YAP, YAG:Ce/YAG) udowodniono, że warstwy SCF charakteryzują się niską koncentracją defektów międzywęzłowych Y_{Al} (antisite defects) oraz wysoką jakością strukturalną (obserwujemy jedynie piki przypisane do fazy perowskitu lub granatu) w porównaniu do podłoża;
- stwierdzono, że zmiany jakościowe pojawiające się w widmach Ramana warstwy SCF, warstwy przejściowej i podłoża perowskitów i granatów są powiązane ze zmianą wartości stałych sieci; w wyniku zmian wartości stałych sieci następuje zmiana długości wiązań $\text{Al}-\text{O}$ i $\text{RE}^{3+}-\text{O}$ oraz zmiana kąta nachylenia oktaedrów AlO_6 , która związana jest ze zmianą rozmiaru promienia jonowego kationów zajmujących pozycje A w strukturze krystalicznej;
- potwierdzono, że można wykorzystać metodę spektroskopii Ramana do określenia orientacji warstw SCF (np. pomiary kątowe dla TbAP:Mn/YAP);
- wykorzystanie map Ramana pozwoliło na zobrazowanie warstwy przejściowej, naprężeń mechanicznych pojawiających się w badanych materiałach podczas ich krystalizacji oraz relaksacji tych naprężeń;
- powiązano zmiany wartości stałych sieci dla warstwy SCF i podłoża z powstawaniem naprężeń ściskających w warstwie SCF i warstwie przejściowej, co może prowadzić do zmiany położenia pasm w widmach Ramana (np. próbka YAG:Ce/LuAG przesunięcie pasm w stronę większych wartości liczb falowych dla podłoża LuAG);

- potwierdzono, że obszar warstwy przejściowej perowskitów i granatów można traktować jak roztwór stały (np. $\text{Y}_{3(1-x)}\text{Lu}_{3x}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dla x zmieniającego się w zakresie od 0 do 1);
- dokonano przypisania poszczególnych pasm pojawiających się w widmach luminescencji do konkretnych przejść elektronowych $4f - 4f$ i $5d - 4f$ jonów Ln^{3+} pojawiających się w badanych materiałach jako domieszki lub śladowe ilości nieintencjonalnych zanieczyszczeń jonami Ln^{3+} ;
- badania fotokonwersji pokazały, że między jonami domieszek Ce^{3+} i Mn^{2+} w granatach TbAG:Ce,Mn/YAG dochodzi do transferu energii, a zwiększanie grubości warstw SCF powyżej $100\text{ }\mu\text{m}$ ma niewielki wpływ na emisję składowej żółtej widma emisyjnego; zastosowanie domieszki w postaci jonów Mn^{2+} ma wpływ na wzmocnienie czerwonej składowej w widmach emisji;
- zarejestrowano pasma przypisane do luminescencji jonów Tb^{3+} , Ce^{3+} i różnych stanów walencyjnych jonów Mn (Mn^{2+} i Mn^{4+}) w próbce TbAG:Ce,Mn/YAG ; intensywność tych pasm malała podczas przemieszczania się w stronę podłoża, co pozwoliło na identyfikację warstwy SCF, warstwy przejściowej i podłoża; oszacowana na tej podstawie grubość warstwy SCF była zgodna z grubością oszacowaną za pomocą metody spektroskopii Ramana;
- udowodniono, że warstwy SCF badane w ramach realizowanej pracy doktorskiej charakteryzują się mniejszą liczbą defektów strukturalnych powstających w procesie wzrostu (np. Y_{Al}) oraz mniejszą liczbą śladowych i nieintencjonalnych zanieczyszczeń w postaci jonów Ln^{3+} w porównaniu do monokrystalicznego podłoża;

9. Ankieta dorobku naukowego

9.1. Wykaz publikacji

9.1.1. Publikacje w czasopismach indeksowanych w Journal Citation Reports (JCR)

1. **W. Dewo**, V. Gorbenko, Y. Zorenko, T. Runka; *Raman spectroscopy of Ce³⁺doped Lu₃Al₅O₁₂ single crystalline films grown onto Y₃Al₅O₁₂ substrate*; Optical Materials: X 3, (2019), 100029-1-100029-7; DOI:10.1016/j.omx.2019.100029
[IF= brak, MNiSW = 20]. Liczba cytowań według bazy Scopus – 19
2. **W. Dewo**, K. Łuczyńska, Y. Zorenko, V. Gorbenko, K. Druźbicki, T. Runka; *In silico Raman spectroscopy of YAlO₃ single-crystalline film*; Spectrochim. Acta A 231, (2020), 118111-1-118111-7; DOI:10.1016/j.saa.2020.118111
[IF = 4.098, MNiSW = 140]. Liczba cytowań według bazy Scopus - 10
3. **W. Dewo**, V. Gorbenko, Y. Syrotych, Y. Zorenko, T. Runka; *Mn-Doped XAlO₃ (X = Y, Tb) Single-Crystalline Films Grown onto YAlO₃ Substrates: Raman Spectroscopy Study toward Visualization of Mechanical Stress*; J. Phys. Chem. C, 125, 29, (2021), 16279–16288; DOI:10.1021/acs.jpcc.1c03922
[IF = 4.177, MNiSW = 140]. Liczba cytowań według bazy Scopus - 7
4. **W. Dewo**, V. Gorbenko, A. Markovskyi, Y Zorenko, T. Runka; *Photoconversion, luminescence and vibrational properties of Mn and Mn, Ce doped Tb₃Al₅O₁₂ garnet single crystalline films*; J. Lumin. 254, (2023), 119481-1-119481-9; DOI: 10.1016/j.jlumin.2022.119481
[IF = 3.3, MNiSW = 100]. Liczba cytowań według bazy Scopus - 3

5. A. Markovskiy, P. Radomski, **W. Dewo**, V. Gorbenko, A. Fedorov, T. Runka, Y. Zorenko; *Photoluminescence and Raman spectroscopy of Ce³⁺ doped Y₃Al₅O₁₂ single crystalline films grown onto Y₃Al₅O₁₂ and Lu₃Al₅O₁₂ substrates*; Mater. Res. Bull. 182, (2025), 113141-1-113141-9; DOI: 10.1016/j.materresbull.2024.113141
[IF = 5.3, MNI_{SW} = 100]. Liczba cytowań według bazy Scopus – 2

6. K. Bartosiewicz, **W. Dewo**, V. Nagirnyi, T. Runka, M. Kirm, T. Horiai, D. Szymanski, A. Yamaji, S. Kurosawa, P. Socha, J. Pejchal, V. Babin, R. Kral, A. Kotlov, A. Yoshikawa, M. Nikl; *Correlating Structural Disorder and Pr³⁺ Emission Dynamics in Lu₃Al_{2.5-x}Sc_xGa_{2.5}O₁₂ Crystals: A Comprehensive Structure – Property Investigation*; ACS Omega 10, 19, (2025), 19817-19831;
DOI:10.1021/acsomega.5c01062
[IF = 3.7, MNI_{SW} = 70]. Liczba cytowań według bazy Scopus – 0

7. K. Bartosiewicz, Y. Smortsova, P. Radmoski, M. E. Witkowski, K. J. Drozdowski, M. Yoshino, T. Horiai, D. Szymański, **W. Dewo**, J. Zeler, P. Socha, M. Buryi, A. Prokhorov, D. John, J. Volf, T. Runka, T. Pędziński, K. Hauza, V. Jarý, Y. Shoji, K. Kamada, E. Zych, W. Drozdowski, A. Yoshikawa; *Shaping scintillation and UV-VIS-NIR luminescence properties through synergistic lattice disordered engineering and exciton-mediated energy transfer in Pr³⁺-doped Lu_{1.5}Y_{1.5}Al_{5-x}Sc_xO₁₂ (x = 0.0–2.0) garnets*; J. Mater. Chem. C; DOI: 10.1039/D5TC01411E
[IF = 5.7, MNI_{SW} = 140]. Liczba cytowań według bazy Scopus – 0

9.1.2. Publikacje w punktowanych monografiach naukowych spoza bazy JCR

1. **W. Dewo**, J. Stachera, Y. Zorenko, T. Runka; *Nowoczesne materiały scyntylacyjne na bazie krystalicznych warstw granatów - charakteryzacja spektroskopowa*; rozdział w monografii Nauka i przemysł - metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości; praca zbiorowa pod redakcją prof. dr. hab. Zbigniewa Hubickiego; Uniwersytet im. Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie; 2018; 362-365
[MNiSW = 20]
2. **W. Dewo**, V. Gorbenko, Y. Zorenko, T. Runka; *Cienkowarstwowe struktury epitaksjalne perowskitów- charakteryzacja spektroskopowa*; rozdział w monografii Nauka i przemysł - metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości; praca zbiorowa pod redakcją prof. dr. hab. Zbigniewa Hubickiego; Uniwersytet im. Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie; 2019; 265-268
[MNiSW = 20]
3. **W. Dewo**, V. Gorbenko, Y. Zorenko, T. Runka; *Nowoczesne ekrany scyntylacyjne na bazie cienkich warstw krystalicznych perowskitów*; rozdział w monografii Nauka i przemysł - metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości; praca zbiorowa pod redakcją prof. dr. hab. Zbigniewa Hubickiego; Uniwersytet im. Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie; 2020; 70-73
[MNiSW = 20]

IF- współczynnik Impact Factor według Journal Citation Reports (JCR).

MNiSW- punkty przyznane według listy załączonej do komunikatu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

9.2. Lista konferencji

Nazwisko osoby prezentującej zostało wyróżnione podkreśleniem.

9.2.1. Konferencje z udziałem osobistym

Wystąpienia ustne

1. **W. Dewo**, J. Stachera, Y. Zorenko, T. Runka; *Nowoczesne materiały scyntylacyjne na bazie krystalicznych warstw granatów - charakteryzacja spektroskopowa*; Nauka i przemysł - metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości (konferencja krajowa); Lublin, Polska; 26-28.06.2018
2. **W. Dewo**, Y. Zorenko, V. Gorbenko, **T. Runka**; *Characterization of doped and undoped single crystalline films of perovskites using Raman spectroscopy*; 3rd German Polish Conference on Crystal Growth (GPCCG3) (konferencja międzynarodowa); Poznań, Polska; 17-21.03.2019
3. **W. Dewo**, V. Gorbenko, Y. Zorenko, T. Runka; *Cienkowarstwowe struktury epitaksjalne perowskitów- charakteryzacja spektroskopowa*; Nauka i przemysł - metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości (konferencja krajowa); Lublin, Polska; 25-27.06.2019
4. **T. Runka**, **W. Dewo**, V. Gorbenko, Y. Syrotych, M. Kaczmarek, Yu. Zorenko; *Raman spectroscopy of single crystalline films of perovskites*; LUMDETR 2021 11th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (konferencja międzynarodowa); Bydgoszcz, Polska; 12-17.09.2021

Poster

1. **W. Dewo**, T. Runka, Y. Zorenko; *Charakteryzacja spektroskopowa perowskitów itrowo – glinowych*; IV Poznańskie Sympozjum Młodych Naukowców (konferencja krajowa); Poznań, Polska; 17.11.2017
2. **W. Dewo**, Y. Zorenko, V. Gorbenko, T. Runka; *Raman spectroscopy of Ce³⁺ doped LuAlO₃ and Lu₃Al₅O₁₂ single crystalline films*; 3rd German Polish Conference on Crystal Growth (GPCCG3) (konferencja międzynarodowa); Poznań, Polska 17-21.03.2019

3. **W. Dewo**, V. Gorbenko, Y. Zorenko, T. Runka; *Vibrational properties of single crystalline film of perovskite*; Polish Scientific Networks 2019 (konferencja międzynarodowa); Poznań, Polska 19-21.09.2019
4. **W. Dewo**, V. Gorbenko, A. Markovskiy, Yu. Zorenko, T. Runka; *Raman and luminescent spectroscopy of TbAG:Mn garnet single crystalline film phosphor*; LUMDETR 2021 11th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (konferencja międzynarodowa); Bydgoszcz, Polska; 12-17.09.2021

9.2.2.Konferencje bez udziału osobistego

Wystąpienia ustne

1. J. Stachera, **W. Dewo**, Y. Zorenko, T. Runka, *Charakteryzacja spektroskopowa krystalicznych warstw perowskitowych otrzymywanych w procesie epitaksji z fazy ciekłej*, 42 Studencka Konferencja Naukowa Potencjał Innowacyjny w Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów (konferencja krajowa); Częstochowa, Polska; 07.06.2018
2. **W. Dewo**, Y. Zorenko, V. Gorbenko, T. Runka, *Raman spectroscopy of Ce³⁺ doped Lu₃Al₅O₁₂ single crystalline films grown onto Y₃Al₅O₁₂ substrate*; EURODIM'18 The 2018 Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (konferencja międzynarodowa), Bydgoszcz, Polska; 08-13.07.2018
3. T. Runka, J. Kaluzny, **W. Dewo**, Y. Zorenko, V. Gorbenko, *Raman spectroscopy of doped single crystalline films of perovskites grown using Liquid-Phase Epitaxy method*; American Association for Advances in Functional Materials AAAFM (konferencja międzynarodowa), Los Angeles, USA; 19-22.08.2019
4. K. Bartosiewicz, **W. Dewo**, T. Horiai, D. Szymanski, A. Yamaji, S. Kurosawa, J. Pejchal, V. Babin, T. Runka, V. Nagirnyi, M. Kirm, A. Yoshikawa, M. Nikl, *Correlation between Sc concentration and Lu₃(Al,Sc,Ga)₅O₁₂:Pr single crystal lattice distortion, atom distribution, Raman, luminescence, and scintillation properties*; 9th International Symposium on Optical Materials (konferencja międzynarodowa); Tarragona, Hiszpania; 26-30.06.2023

5. P. Radomski, **W. Dewo**, V. Gorbenko, Y. Zorenko, T. Runka, *Badania warstw krystalicznych perowskitów i granatów otrzymanych metodą epitaksji z fazy ciekłej*; VII Ogólnopolska Konferencja Kryształki Molekularne 2023 (konferencja krajowa), 13-15.09.2023
6. K. Bartosiewicz, J. Zeler, **W. Dewo**, M. E. Witkowski, K. J. Drozdowski, M. Yoshino, T. Horiai, D. Szymanski, S. Kurosawa, K. Kamadag, W. Drozdowski, T. Runka, E. Zych, A. Yoshikawa, *Shaping scintillation and micro-structure properties through synergistic lattice engineering and exciton-mediated energy transfer in Pr^{3+} doped $Lu_{1.5}Y_{1.5}Al_{5-x}Sc_xO_{12}$ ($x = 0 - 2$) garnet crystals*, LUMDETR 2024 12th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (konferencja międzynarodowa), Ryga, Łotwa, 16-21.06.2024

9.3. Udział w projektach badawczych

1. SBAD-MK, Projekt realizowany w ramach środków przyznanych z dotacji Wydziału Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej dla młodych naukowców na prowadzenie badań naukowych lub prac rozwojowych finansowany na podstawie wewnętrznej procedury konkursowej, numer projektu 06/65/DSMK/0008, rok 2018, budżet 9941,00 zł, *Badania spektroskopowe materiałów o właściwościach scyntylacyjnych otrzymanych na bazie perowskitów i granatów*, **kierownik projektu W. Dewo**
2. SBAD-MK, Projekt realizowany w ramach środków przyznanych z dotacji Wydziału Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej dla młodych naukowców na prowadzenie badań naukowych lub prac rozwojowych finansowany na podstawie wewnętrznej procedury konkursowej, numer projektu 0511/SBAD/0014, rok 2020, budżet 12 310,75 zł, *Wpływ warstwy przejściowej i związanych z nią naprężeń na właściwości optyczne i fononowe krystalicznych warstw perowskitów*, **kierownik projektu W. Dewo**
3. OPUS 13 (rozpoczęcie 01.02.2018, zakończenie 15.02.2022), Narodowe Centrum Nauki; numer grantu 2017/25/B/ST8/02932; budżet 673 200, 00 zł, *Nowoczesne fosfory na bazie ceramiki, warstw i struktur epitaksjalnych mieszanych granatów jako konwertory dla diod białych wysokiej mocy*, kierownik projektu prof. Y. Zorenko, **wykonawca W. Dewo**

4. SONATA 16 (rozpoczęcie 23.06.2021, zakończenie 22.06.2024), Narodowe Centrum Nauki; numer grantu 2020/39/D/ST3/02711, budżet 1 004 760, 00 zł, *Inżynieria fazy krystalicznej złożonych układów tlenków Ln^{3+} - M^{3+} - O^{2-} ($Ln=Lu, Y, Gd, Tb$; $M=Al, Ga, Sc$) domieszkowanych jonami ziem rzadkich w modelowaniu właściwości luminescencyjnych, scyntylacyjnych i fotokonwersyjnych*, kierownik projektu dr Karol Bartosiewicz, **wykonawca W. Dewo**

9.4. Staże naukowe, szkolenia i dodatkowa aktywność

1. Staż naukowy *Wytwarzanie za pomocą metody epitaksji z fazy ciekłej cienkich warstw krystalicznych perowskitów i granatów domieszkowanych jonami ziem rzadkich oraz ich charakteryzacja spektroskopowa*, Uniwersytet Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy, Wydział Matematyki, Fizyki i Techniki, Instytut Fizyki, Zakład Materiałów Optoelektronicznych, 01-05.10.2018
2. Seminarium wygłoszone w Instytucie Fizyki, Wydział Matematyki, Fizyki i Techniki, Uniwersytet Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy, *Spektroskopia Ramana cienkich warstw krystalicznych perowskitów otrzymanych metodą epitaksji z fazy ciekłej*, 11.12.2018
3. Członek komitetu organizacyjnego konferencji *3rd German Polish Conference on Crystal Growth (GPCCG3)* (konferencja międzynarodowa), Poznań, Polska 17-21.03.2019
4. Szkoła letnia *LUMDETR 2021 Summer school, on scintillation, dosimetric and phosphor materials*, Bydgoszcz, Polska, 10-11.09.2021
5. Członek komitetu organizacyjnego konferencji *LUMDETR 2021 11th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation* (konferencja międzynarodowa), Bydgoszcz, Polska, 12-17.09.2021

10. Oświadczenia współautorów



POLITECHNIKA POZNAŃSKA

WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I FIZYKI TECHNICZNEJ
ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań, www.phys.put.poznan.pl



Poznań, 10.06.2025 r.

mgr inż. Wioletta Dewo
Politechnika Poznańska
Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej
Instytut Badań Materiałowych i Inżynierii Kwantowej
e-mail: wioletta.z.dewo@doctorate.put.poznan.pl

Oświadczenie współautora

Oświadczam, że:

1. w pracy: W. Dewo, V. Gorbenko, Y. Zorenko, T. Runka "Raman spectroscopy of Ce^{3+} doped $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ single crystalline films grown onto $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ substrate" **Optical Materials: X** 3, (2019), 100029-1-100029-7,
mój udział polegał na: wykonaniu pomiarów i opracowaniu wyników oraz wizualizacji danych eksperymentalnych z zakresu spektroskopii Ramana i wysokorozdzielczej luminescencji, analizie i interpretacji wyników badań, przygotowaniu wersji roboczej manuskryptu.
2. w pracy: W. Dewo, K. Łuczyńska, Y. Zorenko, V. Gorbenko, K. Drużbicki, T. Runka "*In silico* Raman spectroscopy of YAlO_3 single-crystalline film" **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy** 231, (2020), 118111-1-118111-7,
mój udział polegał na: wykonaniu pomiarów i opracowaniu wyników oraz wizualizacji danych eksperymentalnych z zakresu spektroskopii Ramana i wysokorozdzielczej luminescencji, analizie i interpretacji wyników badań, przygotowaniu wersji roboczej manuskryptu.
3. w pracy: W. Dewo, V. Gorbenko, Y. Syrotich, Y. Zorenko, T. Runka "Mn-Doped XAlO_3 ($\text{X} = \text{Y}, \text{Tb}$) Single-Crystalline Films Grown onto YAlO_3 Substrates: Raman Spectroscopy Study toward Visualization of Mechanical Stress" **J. Phys. Chem. C**, 125, 29, (2021), 16279–16288,

mój udział polegał na: wykonaniu pomiarów i opracowaniu wyników oraz wizualizacji danych eksperymentalnych z zakresu spektroskopii Ramana i wysokorozdzielczej luminescencji, analizie i interpretacji wyników badań, przygotowaniu wersji roboczej manuskryptu.

4. w pracy: W. Dewo, V. Gorbenko, A. Markovskiy, Y. Zorenko, T. Runka "Photoconversion, luminescence and vibrational properties of Mn and Mn, Ce doped Tb₃Al₅O₁₂ garnet single crystalline films" *Journal of Luminescence* 254, (2023), 119481-1-119481-9,

mój udział polegał na: współudziale w opracowaniu koncepcji pracy, wykonaniu pomiarów i opracowaniu wyników oraz wizualizacji danych eksperymentalnych z zakresu spektroskopii Ramana i wysokorozdzielczej luminescencji, analizie i interpretacji wyników badań, przygotowaniu wersji roboczej manuskryptu.

5. w pracy: A. Markovskiy, P. Radomski, W. Dewo, V. Gorbenko, A. Fedorov, T. Runka, Y. Zorenko "Photoluminescence and Raman spectroscopy of Ce³⁺-doped Y₃Al₅O₁₂ single crystalline films grown onto Y₃Al₅O₁₂ and Lu₃Al₅O₁₂ substrates" *Materials Research Bulletin* 182, (2025), 113141-1-113141-9,

mój udział polegał na: wykonaniu pomiarów i opracowaniu wyników oraz wizualizacji danych eksperymentalnych, przygotowaniu wersji roboczej manuskryptu.

.....Nioletta Dewo.....
Podpis współautora



POLITECHNIKA POZNAŃSKA

WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I FIZYKI TECHNICZNEJ
ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań, www.phys.put.poznan.pl



Poznań, 10.06.2025 r.

dr hab. Tomasz Runka, prof. PP
Politechnika Poznańska
Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej
Instytut Badań Materiałowych i Inżynierii Kwantowej
e-mail: tomasz.runka@put.pozna.pl

Oświadczenie współautora

Oświadczam, że:

1. w pracy: W. Dewo, V. Gorbenko, Y. Zorenko, T. Runka “Raman spectroscopy of Ce^{3+} doped $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ single crystalline films grown onto $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ substrate” **Optical Materials: X** 3, (2019), 100029-1-100029-7,
mój udział polegał na: opracowaniu koncepcji pracy; zaplanowaniu i kierowaniu pracami eksperymentalnymi z zakresu spektroskopii Ramana i wysokorozdzielczej luminescencji, interpretacji wyników badań, przygotowaniu wersji roboczej manuskryptu; korespondencji z edytorem i dyskusji z recenzentami.
2. w pracy: W. Dewo, K. Łuczyńska, Y. Zorenko, V. Gorbenko, K. Druźbicki, T. Runka “*In silico* Raman spectroscopy of YAlO_3 single-crystalline film” **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy** 231, (2020), 118111-1-118111-7,
mój udział polegał na: opracowaniu koncepcji pracy; zaplanowaniu i kierowaniu pracami eksperymentalnymi z zakresu spektroskopii Ramana i wysokorozdzielczej luminescencji, interpretacji wyników badań, przygotowaniu wersji roboczej manuskryptu; korespondencji z edytorem i dyskusji z recenzentami.
3. w pracy: W. Dewo, V. Gorbenko, Y. Syrotych, Y. Zorenko, T. Runka “Mn-Doped XAlO_3 ($\text{X} = \text{Y}, \text{Tb}$) Single-Crystalline Films Grown onto YAlO_3 Substrates: Raman Spectroscopy Study toward Visualization of Mechanical Stress” **J. Phys. Chem. C**, 125, 29, (2021), 16279–16288,

mój udział polegał na: opracowaniu koncepcji pracy; zaplanowaniu i kierowaniu pracami eksperymentalnymi z zakresu spektroskopii Ramana i wysokorozdzielczej luminescencji, przygotowaniu wersji roboczej manuskryptu, korespondencji z edytorem i dyskusji z recenzentami.

4. w pracy: W. Dewo, V. Gorbenko, A. Markovskiy, Y Zorenko, T. Runka "Photoconversion, luminescence and vibrational properties of Mn and Mn, Ce doped $Tb_3Al_5O_{12}$ garnet single crystalline films" *Journal of Luminescence* 254, (2023), 119481-1-119481-9,

mój udział polegał na: opracowaniu koncepcji pracy; zaplanowaniu i kierowaniu pracami eksperymentalnymi z zakresu spektroskopii Ramana i wysokorozdzielczej luminescencji, przygotowaniu wersji roboczej manuskryptu, korespondencji z edytorem i dyskusji z recenzentami.

5. w pracy: A. Markovskiy, P. Radomski, W. Dewo, V. Gorbenko, A. Fedorov, T. Runka, Y. Zorenko "Photoluminescence and Raman spectroscopy of Ce^{3+} doped $Y_3Al_5O_{12}$ single crystalline films grown onto $Y_3Al_5O_{12}$ and $Lu_3Al_5O_{12}$ substrates" *Materials Research Bulletin* 182, (2025), 113141-1-113141-9,

mój udział polegał na: zaplanowaniu i kierowaniu pracami eksperymentalnymi z zakresu spektroskopii Ramana i wysokorozdzielczej luminescencji, walidacji danych, recenzja wersji roboczej manuskryptu, korespondencji z edytorem i dyskusji z recenzentami.

Wyrażam zgodę na przedstawienie powyższych prac mgr inż. Wioletty Dewo, jako części jej rozprawy doktorskiej pt.: „*Badania spektroskopii Ramana i wysokorozdzielczej luminescencji krystalicznych warstw perowskitów i granatów*” w formie zbioru opublikowanych i tematycznie powiązanych artykułów naukowych.


.....
Podpis współautora



POLITECHNIKA POZNAŃSKA

WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I FIZYKI TECHNICZNEJ
ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań, www.phys.put.poznan.pl



Poznań, 10.06.2025 r.

prof. dr hab. Yuriy Zorenko
Uniwersytet Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy
Wydział Fizyki
Katedra Materiałów Optoelektronicznych
e-mail: zorenko@ukw.edu.pl

Oświadczenie współautora

Oświadczam, że:

1. w pracy: W. Dewo, V. Gorbenko, Y. Zorenko, T. Runka "Raman spectroscopy of Ce^{3+} doped $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ single crystalline films grown onto $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ substrate" **Optical Materials: X** 3, (2019), 100029-1-100029-7,
mój udział polegał na: opracowaniu koncepcji pracy, zaplanowaniu i kierowaniu pracami z zakresu technologii wytwarzania warstw krystalicznych granatów LuAG, sprawdzeniu wersji końcowej manuskryptu i dyskusji z recenzentami.
2. w pracy: W. Dewo, K. Łuczyńska, Y. Zorenko, V. Gorbenko, K. Druźbicki, T. Runka "*In silico* Raman spectroscopy of YAlO_3 single-crystalline film" **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy** 231, (2020), 118111-1-118111-7,
mój udział polegał na: zaplanowaniu i kierowaniu pracami z zakresu technologii wytwarzania warstw krystalicznych perowskitów YAP, sprawdzeniu wersji końcowej manuskryptu.
3. w pracy: W. Dewo, V. Gorbenko, Y. Syrotich, Y. Zorenko, T. Runka "Mn-Doped XAlO_3 (X = Y, Tb) Single-Crystalline Films Grown onto YAlO_3 Substrates: Raman Spectroscopy Study toward Visualization of Mechanical Stress" **J. Phys. Chem. C**, 125, 29, (2021), 16279–16288,
mój udział polegał na: opracowaniu koncepcji pracy; zaplanowaniu i kierowaniu pracami z zakresu technologii wytwarzania warstw krystalicznych perowskitów YAP i TbAP, przygotowaniu wersji roboczej manuskryptu, dyskusji z recenzentami.

4. w pracy: **W. Dewo, V. Gorbenko, A. Markovskiy, Y. Zorenko, T. Runka**
“**Photoconversion, luminescence and vibrational properties of Mn and Mn, Ce doped Tb₃Al₅O₁₂ garnet single crystalline films**” **Journal of Luminescence** **254**, (2023), 119481-1-119481-9,
mój udział polegał na: opracowaniu koncepcji pracy; zaplanowaniu i kierowaniu pracami z zakresu technologii wytwarzania warstw krystalicznych granatów TbAG, przygotowaniu wersji roboczej manuskryptu, dyskusji z recenzentami.
5. w pracy: **A. Markovskiy, P. Radomski, W. Dewo, V. Gorbenko, A. Fedorov, T. Runka, Y. Zorenko** “**Photoluminescence and Raman spectroscopy of Ce³⁺-doped Y₃Al₅O₁₂ single crystalline films grown onto Y₃Al₅O₁₂ and Lu₃Al₅O₁₂ substrates**” **Materials Research Bulletin** **182**, (2025), 113141-1-113141-9,
mój udział polegał na: opracowaniu koncepcji pracy; zaplanowaniu i kierowaniu pracami z zakresu technologii wytwarzania warstw krystalicznych granatów YAG, recenzja wersji roboczej manuskryptu, dyskusji z recenzentami.

Wyrażam zgodę na przedstawienie powyższych prac mgr inż. Wioletty Dewo, jako części jej rozprawy doktorskiej pt.: „*Badania spektroskopii Ramana i wysokorozdzielczej luminescencji krystalicznych warstw perowskitów i granatów*” w formie zbioru opublikowanych i tematycznie powiązanych artykułów naukowych.

Podpis jest prawidłowy
Dokument podpisany przez NURIT ZORENKO; UKW w
Bydgoszczy
Data: 2025.06.18 12:10:49 CEST

.....
Podpis współautora

POLITECHNIKA POZNAŃSKA



WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I FIZYKI TECHNICZNEJ
ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań, www.phys.put.poznan.pl



Poznań, 10.06.2025 r.

dr Vitaliy Gorbenko
Uniwersytet Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy
Wydział Fizyki
Katedra Materiałów Optoelektronicznych
e-mail: gorbenko@ukw.edu.pl

Oświadczenie współautora

Oświadczam, że:

1. w pracy: W. Dewo, V. Gorbenko, Y. Zorenko, T. Runka "Raman spectroscopy of Ce^{3+} doped $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ single crystalline films grown onto $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ substrate" *Optical Materials: X* 3, (2019), 100029-1-100029-7,
mój udział polegał na: wytwarzaniu monokrystalicznych warstw granatów LuAG.
2. w pracy: W. Dewo, K. Łuczyńska, Y. Zorenko, V. Gorbenko, K. Druźbicki, T. Runka "In silico Raman spectroscopy of YAlO_3 single-crystalline film" *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 231, (2020), 118111-1-118111-7,
mój udział polegał na: wytwarzaniu monokrystalicznych warstw perowskitów YAP.
3. w pracy: W. Dewo, V. Gorbenko, Y. Syrotych, Y. Zorenko, T. Runka "Mn-Doped XAlO_3 ($\text{X} = \text{Y, Tb}$) Single-Crystalline Films Grown onto YAlO_3 Substrates: Raman Spectroscopy Study toward Visualization of Mechanical Stress" *J. Phys. Chem. C*, 125, 29, (2021), 16279–16288.
mój udział polegał na: wytwarzaniu monokrystalicznych warstw perowskitów YAP i TbAP.
4. w pracy: W. Dewo, V. Gorbenko, A. Markovskiy, Y. Zorenko, T. Runka "Photoconversion, luminescence and vibrational properties of Mn and Mn, Ce

doped Tb₃Al₅O₁₂ garnet single crystalline films” *Journal of Luminescence* 254, (2023), 119481-1-119481-9,

mój udział polegał na: wytwarzaniu monokrystalicznych warstw granatów TbAG.

5. w pracy: A. Markovskiy, P. Radomski, W. Dewo, V. Gorbenko, A. Fedorov, T. Runka, Y. Zorenko “Photoluminescence and Raman spectroscopy of Ce³⁺ doped Y₃Al₅O₁₂ single crystalline films grown onto Y₃Al₅O₁₂ and Lu₃Al₅O₁₂ substrates” *Materials Research Bulletin* 182, (2025), 113141-1-113141-9,

mój udział polegał na: wytwarzaniu monokrystalicznych warstw granatów YAG.

Wyrażam zgodę na przedstawienie powyższych prac mgr inż. Wioletty Dewo, jako części jej rozprawy doktorskiej pt.: „Badania spektroskopii Ramana i wysokorozdzielczej luminescencji krystalicznych warstw perowskitów i granatów” w formie zbioru opublikowanych i tematycznie powiązanych artykułów naukowych.



Podpis współautora



POLITECHNIKA POZNAŃSKA

WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I FIZYKI TECHNICZNEJ
ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań, www.phys.put.poznan.pl



Poznań, 10.06.2025 r.

dr Alexander Fedorov
Narodowa Akademia Nauk Ukrainy
ISS Instytut monokryształów
e-mail: fedorov@xray.isc.kharkov.com

Co-author contribution statement

I declare that:

1. In paper: A. Markovskiy, P. Radomski, W. Dewo, V. Gorbenko, A. Fedorov, T. Runka, Y. Zorenko "Photoluminescence and Raman spectroscopy of Ce^{3+} doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ single crystalline films grown onto $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ substrates" *Materials Research Bulletin* 182, (2025), 113141-1-113141-9, my contribution was: performing of X-ray diffraction measurements.

I consent to the presentation of the above paper of M.Sc. Eng. Wioletta Dewo, as part of her doctoral dissertation entitled: "Raman spectroscopy and high-resolution luminescence investigations of crystalline layers of perovskites and garnets" in the form of a collection of published and thematically related scientific articles.

.....
co-author's signature

*Nie uzyskałem podpisu otwarcia i podpisu pomimo wielokrotnych
próbę kontaktu z współautorem
Tomasz Kubiś*



POLITECHNIKA POZNAŃSKA

WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I FIZYKI TECHNICZNEJ

ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań, www.phys.put.poznan.pl



Poznań, 10.06.2025 r.

dr hab. Kacper Druźbicki
Polska Akademia Nauk
Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych
Dział Chemii Strukturalnej
e-mail: kacper.druzicki@cbmm.lodz.pl

Oświadczenie współautora

Oświadczam, że:

1. w pracy: W. Dewo, K. Łuczyńska, Y. Zorenko, V. Gorbenko, K. Druźbicki, T. Runka *“In silico Raman spectroscopy of YAlO₃ single-crystalline film”* *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **231**, (2020), 118111-1-118111-7,
mój udział polegał na: zaplanowaniu strategii obliczeniowej i nadzorze merytorycznym nad wykonaniem obliczeń teoretycznych dynamiki sieci dla warstwy krystalicznej YAP.

Wyrażam zgodę na przedstawienie powyższej pracy mgr inż. Wioletty Dewo, jako części jej rozprawy doktorskiej pt.: *„Badania spektroskopii Ramana i wysokorozdzielczej luminescencji krystalicznych warstw perowskitów i granatów”* w formie zbioru opublikowanych i tematycznie powiązanych artykułów naukowych.

.....
Podpis współautora



POLITECHNIKA POZNAŃSKA

WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I FIZYKI TECHNICZNEJ
ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań, www.phys.put.poznan.pl



Poznań, 10.06.2025 r.

dr Katarzyna Łuczyńska
e-mail: k.m.luczynska@gmail.com

Oświadczenie współautora

Oświadczam, że:

1. w pracy: **W. Dewo, K. Łuczyńska, Y. Zorenko, V. Gorbenko, K. Drużbicki, T. Runka** *“In silico Raman spectroscopy of YAlO₃ single-crystalline film”* **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy** **231**, (2020), 118111-1-118111-7,
mój udział polegał na: wykonaniu obliczeń teoretycznych dynamiki sieci dla warstwy krystalicznej YAP.

Wyrażam zgodę na przedstawienie powyższej pracy mgr inż. Wioletty Dewo, jako części jej rozprawy doktorskiej pt.: *„Badania spektroskopii Ramana i wysokorozdzielczej luminescencji krystalicznych warstw perowskitów i granatów”* w formie zbioru opublikowanych i tematycznie powiązanych artykułów naukowych.

.....*Łuczyńska Katarzyna*.....
Podpis współautora



POLITECHNIKA POZNAŃSKA

WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I FIZYKI TECHNICZNEJ
ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań, www.phys.put.poznan.pl



Poznań, 10.06.2025 r.

dr Anton Markovskiy,
Sieć Badawcza Łukasiewicz
Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki
e-mail: antonymarkovskiy@gmail.com

Oświadczenie współautora

Oświadczam, że:

1. w pracy: **W. Dewo, V. Gorbenko, A. Markovskiy, Y. Zorenko, T. Runka** “Photoconversion, luminescence and vibrational properties of Mn and Mn, Ce doped $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ garnet single crystalline films” **Journal of Luminescence** **254**, (2023), 119481-1-119481-9,
mój udział polegał na: zbadaniu właściwości fotokonwersji warstw w funkcji grubości warstwy i koncentracji aktywatora oraz wizualizacji wyników.
2. w pracy: **A. Markovskiy, P. Radomski, W. Dewo, V. Gorbenko, A. Fedorov, T. Runka, Y. Zorenko** “Photoluminescence and Raman spectroscopy of Ce^{3+} -doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ single crystalline films grown onto $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ substrates” **Materials Research Bulletin** **182**, (2025), 113141-1-113141-9,
mój udział polegał na: wykonaniu pomiarów i opracowaniu wyników oraz wizualizacji danych eksperymentalnych, przygotowaniu wersji roboczej manuskryptu.

Wyrażam zgodę na przedstawienie powyższych prac mgr inż. Wioletty Dewo, jako części jej rozprawy doktorskiej pt.: „*Badania spektroskopii Ramana i wysokorozdzielczej luminescencji krystalicznych warstw perowskitów i granatów*” w formie zbioru opublikowanych i tematycznie powiązanych artykułów naukowych

Podpis współautora



POLITECHNIKA POZNAŃSKA

WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I FIZYKI TECHNICZNEJ
ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań, www.phys.put.poznan.pl



Poznań, 10.06.2025 r.

mgr Yurii Syrotych
Uniwersytet Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy
Wydział Fizyki
Katedra Materiałów Optoelektronicznych
e-mail: syr@ukw.edu.pl

Oświadczenie współautora

Oświadczam, że:

1. w pracy: **W. Dewo, V. Gorbenko, Y. Syrotych, Y. Zorenko, T. Runka “Mn-Doped XAlO_3 ($\text{X} = \text{Y, Tb}$) Single-Crystalline Films Grown onto YAlO_3 Substrates: Raman Spectroscopy Study toward Visualization of Mechanical Stress” J. Phys. Chem. C, 125, 29, (2021), 16279–16288,**

mój udział polegał na: wykonaniu pomiarów i wizualizacji wyników z zakresu dyfrakcji rentgenowskiej.

Wyrażam zgodę na przedstawienie powyższej prac mgr inż. Wioletty Dewo, jako części jej rozprawy doktorskiej pt.: „*Badania spektroskopii Ramana i wysokorozdzielczej luminescencji krystalicznych warstw perowskitów i granatów*” w formie zbioru opublikowanych i tematycznie powiązanych artykułów naukowych.

Podpis współautora



POLITECHNIKA POZNAŃSKA

WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I FIZYKI TECHNICZNEJ
ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań, www.phys.put.poznan.pl



Poznań, 10.06.2025 r.

inż. Piotr Radomski
Politechnika Poznańska
Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej
e-mail: piotr.radomski@student.put.poznan.pl

Oświadczenie współautora

Oświadczam, że:

1. w pracy: **A. Markovskiy, P. Radomski, W. Dewo, V. Gorbenko, A. Fedorov, T. Runka, Y. Zorenko “Photoluminescence and Raman spectroscopy of Ce³⁺-doped Y₃Al₅O₁₂ single crystalline films grown onto Y₃Al₅O₁₂ and Lu₃Al₅O₁₂ substrates” Materials Research Bulletin 182, (2025), 113141-1-113141-9,**

mój udział polegał na: wykonaniu pomiarów uzupełniających widm wysokorozdzielczej luminescencji i opracowanie wyników, wizualizacji danych eksperymentalnych.

Wyrażam zgodę na przedstawienie powyższej pracy mgr inż. Wioletty Dewo, jako części jej rozprawy doktorskiej pt.: „*Badania spektroskopii Ramana i wysokorozdzielczej luminescencji krystalicznych warstw perowskitów i granatów*” w formie zbioru opublikowanych i tematycznie powiązanych artykułów naukowych.

Podpis współautora

11. Bibliografia

- [1] V.G. Baryshevsky, M.V. Korzhik, V.I. Moroz, V.B. Pavlenko, A.A. Fyodorov, S.A. Smirnova, O.A. Egorycheva, V.A. Kachanov, *YAlO₃:Ce- fast-acting scintillators for detection of ionizing radiation*, Nucl. Instrum. Meth. B, 58, (1991), 291-293
- [2] Yu Zorenko, I. Konstankevych, M. Globus, B. Grinyov, V. Lyubinskiy, *New scintillation detectors based on oxide single crystal films for biological microtomography*, Nucl. Instrum. Meth. A, 505, (2003), 93–96
- [3] Yu. Zorenko, V. Gorbenko, I. Konstankevych, A. Voloshinovskii, G. Stryganyuk, V. Mikhailin, V. Kolobanov, D. Spassky, *Single-crystalline films of Ce-doped YAG and LuAG phosphors: advantages over bulk crystals analogues*, J. Lumin., 114, (2005), 85–94
- [4] V. Babin, V. Gorbenko, A. Makhov, J.A. Mares, M. Nikl, S. Zazubovich, Yu. Zorenko, *Luminescence characteristics of Pb²⁺ centres in undoped and Ce³⁺-doped Lu₃Al₅O₁₂ single-crystalline films and Pb²⁺- Ce³⁺ energy transfer processes*, J. Lumin., 127, (2007), 384–390
- [5] P. Lecoq, A. Annenkov, A. Gektin, M. Korzhik, C. Pedrini, *Inorganic scintillators for detector systems*, Physical Principles and Crystal Engineering, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006
- [6] V. Babin, V. Gorbenko, A. Makhov, M. Nikl, S. Zazubovich, Y. Zorenko, *The role of Pb²⁺ ions in the luminescence of LuAG:Ce single crystalline films*, Phys. Status. Solidi. C, 4, No. 3, (2007), 797– 800
- [7] P. Potera, T. Łukasiewicz, M. Świrkowicz, *Wpływ promieniowania jonizującego na własności optyczne wybranych kryształów typu ABO₃*, Materiały Elektroniczne T. 37 - Nr 1 (2009) 5-58
- [8] Yu. Zorenko, V. Gorbenko, I. Konstankevych, B. Grinev, M. Globus, *Scintillation properties of Lu₃Al₅O₁₂:Ce single-crystalline films*, Nucl. Instrum. Meth. A, 486, (2002), 309–314
- [9] V. Venkatramu, M. Giarola, G. Mariotto, S. Enzo, S. Polizzi, C. K. Jayasankar, F. Piccinelli, M. Bettinelli, A. Speghini, *Nanocrystalline lanthanide-doped Lu₃Ga₅O₁₂ garnets: interesting materials for light-emitting devices*, Nanotech., 21, (2010), 175703-1-17503-12
- [10] S. A. Samoylenko, E. V. Tret'yak G. P. Shevchenko, S. E. Kichanov, D. P. Kozlenko, G. E. Malashkevich, A. P. Stupak, B. N. Savenko, *Crystal Structure and Optical Properties of Lu₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ Obtained by a Colloidal Chemical Synthesis Method*, J. Appl. Spectrosc., 81, No. 6, (2015), 1048-1055
- [11] T.S. Rose, M.S. Hopkins, R.A. Fields, *Characterization and control gamma and proton radiation effects on the performance of Nd:YAG and Nd:YLF lasers*, IEEE J. Quantum Elect., 31, No. 9, (1995), 1593-1602
- [12] F. Brioschi, A. Caridi, E. Cereda, G.M. Marazzan, E. Zanzottera, *Radiation effects on laser crystals for space applications*, Nucl. Instrum. Meth. B, 66, No. 3, (1992), 357-360
- [13] D. Sugak, A. Matkovskii, A. Durygin, A. Suchocki, I. Solski, S. Ubizskii, K. Kopczyński, Z. Mierczyk, P. Potera, *Influence of color centers on optical and lasing properties of the gadolinium gallium garnet single crystal doped with Nd³⁺ ions*, J. Lumin., 82, (1999), 9 -15
- [14] Yu. Zorenko, V. Gorbenko, I. Konstankevych, B. Grinev, M. Globus, *Scintillation properties of Lu₃Al₅O₁₂:Ce single-crystalline films*, Nucl. Instrum. Meth. A, 486, (2002), 309–314
- [15] V. Gorbenko, T. Zorenko, K. Paprocki, F. Riva, P.A. Douissard, T. Martin, Y. Zhydashchinskii, A. Suchocki, A. Fedorov, Y. Zorenko, *Epitaxial growth of the single crystalline films scintillating screens based on the Eu³⁺ doped RAlO₃ (R= Y, Lu, Gd, Tb) perovskites*, CrystEngComm, 20, (2018), 937-945

- [16] F. Riva, P. A. Douissard, T. Martin, F. Carlà, Y. Zorenko, C. Dujardin, *Epitaxial growth of gadolinium and lutetiumbased aluminum perovskite thin films for X-ray micro-imaging applications*, CrystEngComm, 18, (2016), 608–615
- [17] Y. Zorenko, V. Gorbenko, T. Zorenko, T. Voznyak, F. Riva, P. A. Douissard, T. Martin, A. Fedorov, A. Suchocki, Y. Zhydachevskii, *Growth and luminescent properties of single crystalline films of Ce^{3+} doped $Pr_{1-x}Lu_xAlO_3$ and $Gd_{1-x}Lu_xAlO_3$ perovskites*, J. Cryst. Growth, 457, (2017), 220–226
- [18] P. A. Douissard, T. Martin, F. Riva, E. Mathieu, Y. Zorenko, V. Savchyn, T. Zorenko, A. Fedorov, *Scintillating screens for micro-imaging based on the Ce-Tb doped LuAP single crystal films*, IEEE T. Nucl. Sci., 61, No. 1, (2014), 433-438
- [19] W. Dewo, V. Gorbenko, Y. Syrotich, Y. Zorenko, T. Runka, *Mn-doped $XAlO_3$ ($X = Y, Tb$) single-crystalline films grown onto $YAlO_3$ substrates: Raman Spectroscopy study toward visualization of mechanical stress*, J. Phys. Chem. C, 125, (2021), 16279–16288
- [20] W. Dewo, V. Gorbenko, A. Markovskiy, Y. Zorenko, T. Runka, *Photoconversion, luminescence and vibrational properties of Mn and Mn,Ce doped $Tb_3Al_5O_{12}$ garnet single crystalline films*, J. Lumin., 254, (2023), 119481-1-119481-9
- [21] W. Dewo, K. Łuczyńska, Y. Zorenko, V. Gorbenko, K. Druźbicki, T. Runka, *In silico Raman spectroscopy of $YAlO_3$ single-crystalline film*, Spectrochim. Acta A, 231, (2020), 118111-1-118111-7
- [22] W. Dewo, V. Gorbenko, Y. Zorenko, T. Runka, *Raman spectroscopy of Ce^{3+} doped $Lu_3Al_5O_{12}$ single crystalline films grown onto $Y_3Al_5O_{12}$ substrate*, Opt. Mater.: X, 3, (2019), 100029-1-100029-7
- [23] M. Głowacki, *Właściwości optyczne i strukturalne krzemianów ziem rzadkich i ich roztworów stałych*, praca doktorska, Warszawa 2012
- [24] Y. Zorenko, V. Gorbenko, T. Voznyak, T. Martin, P. A. Douissard, J. A. Mares, M. Nikl, *LuAG:Pr, LuAG:La, and LuAP:Ce thin film scintillators for visualisation of x-ray images*, Proc. Spie., 7310, (2009), 731007
- [25] Z. Gałązka, A. J. Wojtowicz, W. Szyrski, T. Łukasiewicz, W. Drozdowski, P. Szupryczyński, D. Wiśniewski, *Wzrost i właściwości scyntylacyjne monokryształów $LuAlO_3$* , Materiały Elektroniczne T. 30, Nr 1/2, (2002), 20-28
- [26] W. Dewo, *Badanie perowskitów itrowo-glinowych metodą spektroskopii Ramana*, praca magisterska, Poznań 2017
- [27] Y. Zorenko, V. Gorbenko, V. Savchyn, T. Voznyak, O. Sidletskiy, B. Grinyov, M. Nikl, J. A. Mares, T. Martin, P.-A. Douissard, *Single crystalline film scintillators based on the orthosilicate, perovskite and garnet compounds*, IEEE T. Nucl. Sci., 59, (2012), 2260- 2268
- [28] H. Barańska, A. Łabudzińska, J. Terpiński, *Laserowa Spektrometria Ramanowska. Zastosowanie Analityczne*, PWN, Warszawa 1981
- [29] M. Drozdowski (red.), *Spektroskopia ciała stałego*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2001
- [30] Z. Kęcki, *Podstawy spektroskopii molekularnej*, PWN, Warszawa 2013
- [31] W. C. Röntgen, *On a new kind of rays*, Science, 3, No. 59, (1896), 227-231
- [32] X. Qin, X. Liu, W. Huang, M. Bettinelli, X. Liu, *Lanthanide-activated phosphors based on 4f-5d optical transitions: Theoretical and experimental aspects*, Chem. Rev., 117, (2017), 4488-4527
- [33] M. Alshourbagy, S. Bigotta, D. Herbert, A. Del Guerra, A. Toncelli, M. Tonelli, *Optical and scintillation properties of Ce^{3+} doped $YAlO_3$ crystal fibers grown by μ -pulling down technique*, J. Cryst. Growth, 303, (2007), 500–505

- [34] M. Tardocchi, G. Gorini, A. Pietropaolo, C. Andreani, R. Senesi, N. Rhodes, E. M. Schooneveld, *YAP scintillators for resonant detection of epithermal neutrons at pulsed neutron sources*, Rev. Sci. Instrum., 75, No. 11, November (2004), 4880-4890
- [35] Chen Hu, Shuping Liu, Yun Shi, Huamin Kou, Jiang Li, Yubai Pan, Xiqi Feng, Qian Liu, *Antisite defects in nonstoichiometric $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ ceramic scintillators*, Phys. Status Solidi B, 252, No. 9, (2015), 1993 – 1999
- [36] W. Chewpraditkul, M. Moszynski, *Scintillation Properties of $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, Lu_2SiO_5 and LaBr_3 Crystals Activated with Cerium*, Physcs. Proc., 22, (2011), 218 – 226
- [37] M. Mashlan, D. Jancik, A. Kholmetskii, *YAG:Ce and YAP:Ce -suitable fast detectors for transmission Mössbauer spectroscopy*, D.C. Cook, G.R. Hoy (eds), Industrial Applications of the Mössbauer Effect. Springer, (2002), 673–678
- [38] M.V. Korzhik, O.V. Misevich, A.A. Fyodorov, *$\text{YAlO}_3:\text{Ce}$ scintillators: application for X- and soft γ -ray detection*, Nucl. Instrum. Meth. B, 72, (1992), 499-501
- [39] S. Baccaro, K. Blažek, F. de Notaristefani, P. Maly, J.A. Mares, R. Pani, R. Pellegrini, A. Soluri, *Scintillation properties of YAP : Ce*, Nucl. Instrum. Meth. A, 361, (1995), 209-215
- [40] C. D'Ambrosio, F. De Notaristefani, H. Leutz, D. Puertolas, E. Rosso, *Crystalline YAlO_3 as a novel window for photodetectors*, Nucl. Instrum. Meth. A, 454, (2000), 221-226
- [41] M. Mashlan, D. Jancik, A. Kholmetskii, A. Mulaba, H. Pollak, *Mössbauer spectrometer with $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$ scintillation crystal*, Hyperfine Interact. 120, (1999), 769–773
- [42] W. Drozdowski, P. Dorenbos, J.T.M. de Haas, R. Drozdowska, A. Owens, K. Kamada, K. Tsutsumi, Y. Usuki, T. Yanagida, A. Yoshikawa, *Scintillation properties of praseodymium activated $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ single crystals*, IEEE T. Nucl. Sci., 55, (2008), 2420 – 2424
- [43] A. Malinowska, E. Wierzbicka, W. Wierzchowski, K. Mazur, M. Romaniec, J. Kisielewski, M. Świrkowicz, W. Szyrski, W. Drozdowski, *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*, Materiały Elektroniczne (Electronic Materials), T. 43, Nr 1 (2015), 11-28
- [44] Y. Zorenko, M. Nikl, J. A. Mares, V. Gorbenko, V. Savchyn, T. Voznyak, M. Kucera, A. Beitlerova, R. Kucerkova, and A. Fedorov, *The luminescent and scintillation properties of YAlO_3 and $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$ single crystalline films grown by liquid phase epitaxy from BaO-based flux*, Phys. Status Solidi A, 206, No. 11, (2009), 2586–2592
- [45] Y. Zorenko, V. Gorbenko, A. Voloshinovskii, V. Vistovskii, M. Nikl, E. Mihokova, K. Nejezhleb, *Intrinsic and Ce^{3+} - Related Luminescence of Single Crystals and Single Crystalline Films of YAP Perovskites: New Results*, IEEE T. Nucl. Sci., 55, No. 3, (2008), 1186-1191
- [46] Yu. Zorenko, A. Voloshinovskii, V. Gorbenko, T. Zorenko, M. Nikl, K. Nejezhleb, *Intrinsic luminescence of YAlO_3 perovskites*, Phys. Status Solidi C, 4, No. 3, (2007), 963– 967
- [47] Yu. V. Zorenko, A. S. Voloshinovskii, G. M. Stryganyuk, and I. V. Konstankevych, *Ultraviolet Luminescence of Single Crystals and Single-Crystal Films of YAlO_3* , Opt. Spectrosc., 96, No. 1, (2004), 70–76
- [48] V. Babin, V. Gorbenko, I. Kondakova, T. Kärner, V. V. Laguta, M. Nikl, S. Zazubovich, Yu. Zorenko, *Time-resolved spectroscopy of exciton states in single crystals and single crystalline films of YAlO_3 and $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$* , J. Phys. D Appl. Phys., 17, (2011), 1-14
- [49] J. M. Ko, K. Lebbou, C. Dujardin, C. Pedrini, S. D. Durbin, T. Fukuda, *Molecular beam epitaxy of rare-eart trifluoride, RF_3 ($R=\text{Ce}$, Nd , Er , Lu) layers*, Opt. Mater., 19, (2002), 139-143
- [50] C. Dujardin, C. Le Luyer, C. Martinet, C. Garapon, J. Mugnier, A. G. Murrillo, C. Pedrini, T. Martin, *Thin scintillating films of sesquioxides doped with Eu^{3+}* , Nucl. Instrum. Meth. A, 537, (2005), 237-241

- [51] T. Martin, A. Koch, *Recent developments in X-ray imaging with micrometer spatial resolution*, J. Synchrotron. Radiat., 13, (2006), 180-194
- [52] P. A. Douissard, A. Cecilia, T. Martin, V. Chevalier, M. Couchaud, T. Baumbach, K. Dupre, M. Kuehbach, S. Rack, *A novel epitaxially grown LSO-based thin-film scintillator for micro-imaging using hard synchrotron radiation*, J. Synchrotron. Radiat., 17, (2010), 571-583
- [53] Yu. Zorenko, V. Gorbenko, V. Savchyn, B. Kuklinski, M. Grinberg, P. Bilski, W. Gieszczyk, A. Twardak, A. Mandowski, E. Mandowska, A. Fedorov, *Luminescent properties of YAlO₃:Mn single crystalline films*, Opt. Mater., 34, (2012), 1979-1983
- [54] A. Koch, C. Raven, P. Spanne, A. Snigirev, *X-ray imaging with submicrometer resolution employing transparent luminescent screens*, J. Opt. Soc. Am. A, 15, (1998), 1940-1951
- [55] A. Koch, F. Peyrin, P. Heurtier, B. Chambaz, B. Ferrand, W. Ludwig, M. Couchaud, *An X-ray camera for computed microtomography of biological samples with micrometer resolution using Lu₃Al₅O₁₂ and Y₃Al₅O₁₂ scintillators*, Proc. Spie., 3659, (1999), 170-179
- [56] T. Martin, P. A. Douissard, M. Couchaud, A. Cecilia, T. Baumbach, K. Dupré, A. Rack, *LSO-based single crystal film scintillator for synchrotron-based hard x-ray micro-imaging*, IEEE T. Nucl. Sci., 56, (2009), 1412-1418
- [57] P. A. Douissard, A. Cecilia, X. Rochet, X. Chapel, T. Martin, T. Van De Kamp, L. Helfen, T. Baumbach, L. Luquot, X. Xiao, J. Meinhardt, A. Rack, *A versatile in direct detector design for hard X-ray microimaging*, J. Instrum., 7, (2012), P09016-1- P09016-26
- [58] A. Cecilia, A. Rack, P. A. Douissard, T. Martin, T. dos Santos Rolo, P. Vagovič, E. Hamann, T. van de Kampa, A. Riedel, M. Fiederle, T. Baumbach, *LPE grown LSO:Tb scintillator films for high-resolution X-ray imaging applications at synchrotron light sources*, Nucl. Instrum. Meth. A, 648, (2011), S321-S323
- [59] Y. Zorenko, V. Gorbenko, V. Savchyn, T. Zorenko, B. Grinyov, O. Sidletskiy, A. Fedorov, J. A. Mares, M. Nikl, M. Kucera, *Lu₂SiO₅:Ce and Y₂SiO₅:Ce single crystals and single crystalline film scintillators: comparison of the luminescent and scintillation properties*, Radiat. Meas., 56, (2013), 85-89
- [60] Yu. Zorenko, V. Gorbenko, T. Vozniak, M. Batentschuk, A. Osvet, A. Winnacker, *Growth and luminescent properties of TbAlO₃:Mn single-crystalline films*, Phys. Status Solidi A, 207, No. 4, (2010), 967-973
- [61] Yu. Zorenko, V. Gorbenko, M. Nikl, J. A. Mares, T. Martin, P. A. Douissard, *Development of Novel UV Emitting Single Crystalline Film Scintillators*, IEEE T. Nucl. Sci., 57, No. 3, (2010), 1335-1342
- [62] T. Wu, Q. Zhang, Y. Shi, L. Wang, Y. Xiong, H. Wang, J. Fang, J. Ni, H. He, Z. Zhou, Q. Liu J. Yu, *Eu³⁺-Doped (Gd, La)AlO₃ Perovskite Single Crystals: Growth and Red-Emitting Luminescence*, Materials, 16, (2023), 488-1 - 488-11
- [63] R. K. Tamrakara, S. Tiwaria, K. Upadhyayb, C.S. Robinsona, *Synthesis, structural and luminescent properties of Eu²⁺/Dy³⁺ activated GdAlO₃ phosphors by solid state reaction method under nitrogen atmosphere*, Optik, 181, (2019), 1158-1162
- [64] Qi Chen, Jinkai Li, Wenzhi Wang, *Synthesis and luminescence properties of Tb³⁺/Eu³⁺ co-doped GdAlO₃ phosphors with enhanced red emission*, J. Rare Earth, 36, No. 9, (2018), 924-930
- [65] R. Venkatesh, N. Dhananjaya, M.K. Sateesh, J.P. Shabaaz Begum, S.R. Yashodha, H. Nagabhushana, C. Shivakumara, *Effect of Li, Na, K cations on photoluminescence of GdAlO₃:Eu³⁺ nanophosphor and study of Li cation on its antimicrobial activity*, J. Alloy. Compd., 732, No. 25, (2018), 725-739

- [66] S. Witkiewicz-Łukaszek, A. Mroziak, V. Gorbenko, T. Zorenko, P. Bilski, Y. Syrotych, Y. Zorenko, *Development of the Composite Thermoluminescent Detectors Based on the Single Crystalline Films and Crystals of Perovskite Compounds*, Materials 15, (2022), 8481-1-8481-13
- [67] S. Witkiewicz-Łukaszek, V. Gorbenko, T. Zorenko, Yu Zorenko, W. Gieszczyk, A. Mroziak, P. Bilski, *Composite thermoluminescent detectors based on the Ce^{3+} doped LuAG/YAG and YAG/LuAG epitaxial structures*, Radiat. Meas. 128, (2019), 106124-1-106124-5
- [68] S. Witkiewicz-Łukaszek, A. Mroziak, V. Gorbenko, T. Zorenko, P. Bilski, A. Fedorov, Y. Zorenko, *LPE growth of composite thermoluminescent detectors based on the $Lu_{3-x}Gd_xAl_5O_{12}:Ce$ single crystalline films and YAG:Ce crystals*, Crystals, 10, (2020), 189-2-189-9
- [69] M. A. Noginov, N. Noginova, M. Curley, N. Kukhtarev, H. J. Caulfield, P. Venkateswarlu, *Optical characterization of $YAlO_3:Mn$ material for holographic recording and data storage*, J. Opt. Soc. Am. B, 15, No. 5, (1998), 1463-1468
- [70] N. Noginova, G. Chelule, G. B. Loutts, *Memory effects in manganese perovskites*, Mater. Res. Soc. Symp. P., 803, (2003), 148-153
- [71] M. A. Noginov, G. B. Loutts, S. W. Helzer, A. Booker, B. Lucas, D. Fider, R. M. Macfarlane, and R. M. Shelby, *Two-color holographic recording scheme allowing nonvolatile reading in $Mn:YAlO_3$* , Appl. Optics, 40, No. 23, (2001), 3915-3921
- [72] M. A. Noginov and G. B. Loutts, *Spectroscopic studies of Mn^{4+} ions in yttrium orthoaluminate*, J. Opt. Soc. Am. B, 16, No. 1, (1999), 3-11
- [73] K.H. Young, D.D. Strother, *Microwave performance of epitaxial $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ films on $YAlO_3$ (001) substrates*, Physica C, 208, (1993), 1-6
- [74] J.J. Robles, A. Bartasyte, H.P. Ng, A. Abrutis, F. Weiss, *On the possibility of growing unidirectionally twinned $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ thin films on $YAlO_3$* , Physica C, 400, (2003), 36-42
- [75] K.H. Young, J. Z. Sun, M. M. Eddy, A. Inam, *Microwave performance-property relationships of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ thin films grown on $LaAlO_3$ (001) substrate*, J. Electron. Mater., 21, (1992), 475-482
- [76] A. Senyshyn, L. Vasylechko, *Low temperature crystal structure behaviour of complex Yttrium Aluminium Oxides $YAlO_3$ and $Y_3Al_5O_{12}$* , Acta Phys. Pol. A, 124, No. 2, (2013), 329-335
- [77] C. D. Brandle, V. J. Fratello, *Preparation of perovskite oxides for high T_c superconductor substrates*, J. Mater. Res., 5, No. 10, (1990), 2160-2164
- [78] Y. Konishi, M. Kasai, M. Izumi, M. Kawasaki, Y. Tokura, *Epitaxial growth and strain of manganite thin films*, Mater. Sci. Eng. B, 56, (1998), 158 -163
- [79] D. du Boulay, N. Ishizawa, E.N. Maslen, *$GdAlO_3$ perovskite*, Acta Crystallogr. C, 60, (2004) i120-i122
- [80] B. Grenier, R. Ballou, *Crystallography: Symmetry groups and group representations*, Eur. Physical J. Conf., 22 (2012), 00006-p.1- 00006-p.47
- [81] Z. Trzaska Durski, H. Trzaska Durska, *Podstawy krystalografii*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej; Warszawa 2003
- [82] A. R. Prajapati, S. R. Rajpurohit, *Formation and applications of single crystal material*, Indian J. Sci. Res., 17, (2017), 53-59
- [83] H. Kimura, A. Miyazaki, *Optical properties of Czochralski grown rare-earth garnet single crystals in solid solution*, J. Cryst. Growth, 250, (2003), 251-255
- [84] J. M. Ogiegło, *Luminescence and Energy Transfer in Garnet Scintillators*, praca doktorska, University of Utrecht, The Netherlands, 2012

- [85] V. I. Simonov, *Structure and Functional Properties of Crystalline Materials*; Editors J.C. Krupa, N.A. Kulagin, Physics of Laser Crystals; NATO Sci. Ser. II Math., 26, (2003), Springer 1-21
- [86] Richard J.D. Tilley, *Perovskites structure- property relationships*, John Wiley & Sons, Wydanie pierwsze, 2016
- [87] R. H. Mitchell, M D. Welch, A. R. Chakhmouradian, *Nomenclature of the perovskite supergroup: A hierarchical system of classification based on crystal structure and composition*, Mineral. Mag., 81, (2017), 411–461
- [88] M. Ludwiczak, *Właściwości i aktywności modyfikowanych perowskitów tytanowych w fotokatalitycznym rozkładzie wody*, praca doktorska, Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu, Poznań 2012
- [89] M.A. Pena, J.L.G. Fierro, *Chemical structures and performance of perovskite oxides*, Chem. Rev., 101, (2001) 1981-2017
- [90] M. W. Lufaso, P. M. Woodward, *Jahn-Teller distortions, cation ordering and octahedral tilting in perovskites*, Acta Crystallogr. B, 60, (2004), 10-20
- [91] S. Geller, E.A. Wood, *Crystallographic studies of perovskite-like compounds. I. Rare earth orthoferrites and $YFeO_3$, $YCeO_3$, $YAlO_3$* , Acta Crystallogr., 9, (1956), 563-568
- [92] L. Vasylechko, A. Senyshyn, U. Bismaye, *Chapter 24 Perovskite-type aluminates and gallates*, Editors K.A. Gschneidner, Jr., J.-C.G. Bünzli, V.K. Pecharsky, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, 39, (2009), 113-295
- [93] A. A. Kaminskii, O. Lux, J. Hanuza, H. Rhee, H.J. Eichler, H. Yoneda, J. Zhang, D. Tang, A. Shirakawa, *Orthorhombic $YAlO_3$ – a novel many-phonon SRS-active crystal*, Laser Photonics Rev., 8, No. 6, (2014), 904–915
- [94] R. Diehl, G. Brant, *Crystal structure refinement of $YAlO_3$ a promising laser material*, Mater. Res. Bull., 10, (1975), 85-90
- [95] X. Zhan, Z. Li, B. Liu, J. Wang, Y. Zhou, Z. Hu, *Theoretical prediction of elastic stiffness and minimum lattice thermal conductivity of $Y_3Al_5O_{12}$, and $YAlO_3$* , J. Am. Ceram. Soc., 95, (2012), 1429–1434
- [96] L. Ning, W. Cheng, C. Zhou, Ch. Duan, Y. Zhang, *Energetic, optical, and electronic properties of intrinsic elektron-trapping defects in $YAlO_3$: A hybrid DFT study*, J. Phys. Chem. C, 118, (2014), 19940–19947
- [97] R. Armiento, B. Kozinsky, G. Hautier, M. Fornari, G. Cede, *High-throughput screening of perovskite alloys for piezoelectric performance and thermodynamic stability*, Phys. Rev. B, 89, (2014), 134103-1-134103-9
- [98] H. C. Gupta, P. Ashdhir, *Zone Center Phonons of Orthorhombic Perovskite $YAlO_3$* , J. Solid State Chem., 146, (1999), 287-290
- [99] D. Emerson, *Garnet: The colourful silicate, a speciality mineral*, Preview, 215, (2021), 64–71
- [100] E. F. Baxter, M. J. Caddick, J. J. Ague, *Garnet: Common Mineral, Uncommonly Useful*, Elements, 9, (2013), 415 –419
- [101] A. C. Palke, Ch. A. Geiger, J. F. Stebbins, *An investigation of local Fe^{2+} order-disorder in a mantle grosspydite garnet using paramagnetically shifted ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR resonances*, Eur. J. Mineral., 27, (2015), 463–470
- [102] T. Armbruster, C.A. Geiger, G.A. Lager, *Single-crystal X-ray structure study of synthetic pyrope almandine garnets at 100 and 293 K*, Am. Mineral., 77, (1992), 512-521
- [103] M. Merli, A. Callegari, E. Cannillo, F. Caucia, M. Leona, R. Oberti, L. Ungaretti, *Crystal-chemical complexity in natural garnets; structural constraints on chemical variability*, Eur. J. Mineral., 7, (1995) 1239–1249

- [104] S. Geller, *Crystal chemistry of the garnets*, Z. Kristallogr., 125, (1967), 1-47
- [105] A.M. Hofmeister, A. Chopelas, *Vibrational Spectroscopy of End-Member Silicate Garnets*, Phys. Chem. Miner., 17, (1991), 503-526
- [106] E.M. Allen, P.R. Buseck, *XRD, FTIR, and TEM studies of optically anisotropic grossular garnets*, Am. Mineral., 73, (1988), 568-584
- [107] K.J. Kingma, J.W. Downs, *Crystal-structure analysis of a birefringent andradite*, Am. Mineral., 74, (1989), 1307-1316
- [108] G. Menzer, *Die Kristallstruktur von Granat*, Z. Kristallogr., 63, (1926), 157-158
- [109] G. A. Novak, G. V. Gibbs, *The crystal chemistry of the silicate garnets*, Am. Mineral., 56, (1971), 791-825
- [110] S. M. Antao, *Crystal Structure of an Anisotropic Pyrope Garnet That Contains Two Cubic Phases*, Minerals 11, (2021), 13202-1-13202-12
- [111] Y. Blanc, J. Maisonneuve, *Sur la biréfringence des grenats calciques*, B. Mineral., 96, (1973), 320-21
- [112] K. Kitamura, H. Komatsu, *Optical anisotropy associated with growth striation of yttrium garnet $Y_3(Al,Fe)_5O_{12}$* , Krist. Tech., 13, (1978), 811-816
- [113] F.M. Allen, P.R. Buseck, *XRD, FTIR, and TEM studies of optically anisotropic grossular garnets*, Am. Mineral., 73, (1988), 568-584
- [114] M. Akizuki, *Origin of optical variations in grossular-andradite garnet*, Am. Mineral., 69, (1984), 328-338
- [115] H. Xu, S. Jin, S. Lee, P. E. Brown, *Cation ordering, twinning and pseudo-symmetry in silicate garnet: the study of a birefringent garnet with orthorhombic structure*, Am. Mineral., 108, (2023), 572-583
- [116] Y. Ch. Lin, P. Erhart, M. Bettinelli, N. C. George, S. F. Parker, M. Karlsson, *Understanding the Interactions between Vibrational Modes and Excited State Relaxation in $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$: Design Principles for Phosphors Based on 5d–4f Transitions*, Chem. Mater., 30, (2018), 1865–1877
- [117] V. Monteseuro, P. Rodriguez-Hernández, A. Muñoz, *Yttrium aluminium garnet under pressure: Structural, elastic, and vibrational properties from ab initio studies*, J. Appl. Phys. 118, (2015), 245902-1-245902-10
- [118] Ch. Ma, F. Tang, J. Zhu, M. Du, X. Yuan, Y. Yu, K. Wang, Z. Wen, J. Zhang, J. Long, W. Guo, Y. Cao, *Spectral and Laser Properties of Yb:LuAG Transparent Ceramics Fabricated by Tape Casting Method*, J. Am. Ceram. Soc., 99, No. 10, (2016), 3267-3272
- [119] K. Papagelis, G. Kanellis, S. Ves, G. A. Kourouklis, *Lattice Dynamical Properties of the Rare Earth Aluminum Garnets ($RE_3Al_5O_{12}$)*, Phys. Status Solidi B, 233, No. 1, (2002), 134–150
- [120] K. Papagelis, S. Ves, *Vibrational properties of the rare earth aluminum garnets*, J. Appl. Phys. 94, (2003), 6491–6498
- [121] K. Papagelis, J. Arvanitidis, G. Kanellis, S. Ves, G. A. Kourouklis, *High-pressure effects on the Raman spectrum and the force constants of the rare-earth aluminium garnets ($RE_3Al_5O_{12}$)*, J. Phys.: Condens. Matter, 14, (2002), 3875–3890
- [122] Y. F. Chen, P. K. Lim, S. J. Lim, Y. J. Yang, L. J. Hu, H. P. Chiang, W. S. Tse, *Raman scattering investigation of Yb:YAG crystals grown by the Czochralski method*, J. Raman Spectrosc., 34, (2003), 882–885
- [123] R. S. Feigelson, *I-Crystal Growth through the Ages: A Historical Perspective*, Handbook of Crystal Growth (Second Edition), Editor T. Nishinaga, Elsevier, 2015, 1-83

- [124] S.M. Koohpayeh, *Single crystal growth by the traveling solvent technique: A review*, Prog. Cryst. Growth. Ch., 62, (2016), 22–34
- [125] K. Seevakan, S. Bharanidharan, *Different types of crystal growth methods*, International Journal of Pure and Applied Mathematics, 119, No. 12, (2018), 5743-5758
- [126] A. Pajęczkowska, E. Talik, M. Nader, *Jan Czochralski prekursor współczesnej elektroniki. Stulecie odkrycia metody krystalizacji*, Muzeum Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2013
- [127] Materiały dydaktyczne z przedmiotu Materiały dla Zaawansowanych Technologii, udostępnione przez prowadzącego- dr hab. T. Runka, prof. PP, Poznań 2014
- [128] Z. Galazka, *Czochralski Method*, Gallium Oxide Materials Properties, Crystal Growth and Devices, Editors M. Higashiwaki, S. Fujita, Springer Series in Materials Science, 293, (2020), 15-36
- [129] M. Berkowski, *Wzrost monokryształów wieloskładnikowych związków tlenkowych metodą Czochralskiego*, Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, Zeszyt 43, Warszawa 1994
- [130] U. W. Pohl, *Epitaxy of Semiconductors. Introduction to Physical Principles*, Springer, Berlin, 2013
- [131] Z. R. Żytkiewicz, *Epitaksja z fazy ciekłej (LPE)*, Fizyka technologia oraz modelowanie wzrostu kryształów, Uniwersytet Warszawski, 12.04.2011
- [132] E. Kuphal, *Liquid Phase Epitaxy*, Appl. Phys. A-Mater., 52, (1991), 380-409
- [133] C.F. Klemenz Rivenbark, *Liquid- Phase Epitaxy of Advanced Materials*, Springer Handbook of Crystal Growth, 2010, 1041-1068
- [134] J. Sarnecki, *Wzrost z fazy ciekłej i charakteryzacja laserowych struktur falowodowych Nd:YAG/YAG*, Materiały Elektroniczne, T.28, Nr 4, (2000), 5-24
- [135] J. Sarnecki, *Otrzymywanie epitaksjalnych warstw granatów dla techniki laserowej*, praca doktorska, Warszawa 2005
- [136] Robin R. Jones, D. C. Hooper, L. Zhang, D. Wolverson, V. K. Valev, *Raman Techniques: Fundamentals and Frontiers*, Nanoscale Res. Lett. 14, (2019), 1-34
- [137] D. A. Long, *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*, John Wiley & Sons Ltd, 2002
- [138] G. Keresztury, *Raman Spectroscopy: Theory*, Handbook of Vibrational Spectroscopy, John Wiley & Sons, Ltd, 2006, 71-87
- [139] E. Smith, G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy- A Practical Approach*, John Wiley & Sons Ltd, 2005.
- [140] R. Loudon, *The Raman effect in crystals*, Adv. Phys., 50, No.7, (2001), 813 – 864
- [141] N. T. Kalyani, H. Swart, S.J. Dhoble, *Chapter 1- Luminescence: Basic Principles and Applications*, Principles and Applications of Organic Light Emitting Diodes (OLEDs); Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, 2017, 1-37
- [142] C. Ruvalcaba Cornejo, *Chapter 3- Luminescence in Rare Earth Ion-Doped Oxide Compounds*, Luminescence - An Outlook on the Phenomena and their Applications, Editors J. Thirumalai 2016, 33-63
- [143] R. Withnall, J. Silver, *Chapter 6.1.2 Physics of Light Emission from Rare-Earth Doped Phosphors*, Handbook of Visual Display Technology Vol. 3, Editors J. Chen, W. Cranton, M. Fihn; Springer 2012.
- [144] P.A. Tanner, L. Fu, L. Ning, B-M. Cheng, M.G. Brik, *Soft synthesis and vacuum ultraviolet spectra of YAG:Ce³⁺ nanocrystals: reassignment of Ce³⁺ energy levels*, J. Phys.: Condens. Matter. 19, (2007), 216213-1-216213-14