

## The optical and structural properties by ZrO<sub>2</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compositional ratio of Co- and Ce-doped cubic zirconia (YSZ) single crystals

So-I Moon, Hee-Yul Park\* and Jeong-Won Seok†

Department of Gem and Precious Metals, Dongshin University, Naju 520-714, Korea

\*Department of Gemology & Dealer, Open Cyber University, Seoul 110-776, Korea

(Received March 8, 2012)

(Revised April 4, 2012)

(Accepted April 13, 2012)

**Abstract** Co-(0.8 wt%) and Ce-(0.4 wt%) doped cubic zirconia (ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 80:20, 70:30, 60:40, 50:50 wt%) single crystals grown by a skull melting method were heat-treated in N<sub>2</sub> at 1000°C for 5 hrs. The orange, yellowish brown and brown colored as-grown single crystals were changed into either brownish red, yellow and green color after the heat treatment. Before and after the heat treatment, the YSZ (yttria-stabilized zirconia) single crystals were cut for wafer form (φ6.5 mm × t2 mm). The optical and structural properties were examined by UV-VIS spectrophotometer and X-ray diffraction. Absorption by Ce<sup>3+</sup>(<sup>2</sup>F<sub>5/2,7/2</sub>(4f) → <sup>2</sup>T<sub>g</sub>(5d<sup>1</sup>)), Co<sup>2+</sup>(<sup>4</sup>A<sub>2</sub>(<sup>4</sup>F) → <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>F) or <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>P)) and Co<sup>3+</sup>, change of ionization energy and lattice parameter were confirmed.

**Key words** YSZ, Ce<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Ionization energy, Lattice parameter

## ZrO<sub>2</sub>와 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 조성비에 따른 Co와 Ce 첨가 큐빅지르코니아(YSZ) 단결정의 광학적 및 구조적 특성

문소이, 박희율\*, 석정원†

동신대학교 보석귀금속학과, 나주, 520-714

\*열린사이버대학교 보석딜러학과, 서울, 110-776

(2012년 3월 8일 접수)

(2012년 4월 4일 심사완료)

(2012년 4월 13일 게재확정)

**요약** 스킨용융법으로 큐빅지르코니아(YSZ) 단결정들(ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 80:20, 70:30, 60:40, 50:50 wt%, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:0.8 wt%, CeO<sub>2</sub>:0.4 wt%)을 성장시켜 N<sub>2</sub> 분위기 1000°C에서 5시간 동안 열처리 하였다. 오렌지색, 황갈색 또는 갈색의 단결정들은 각각 갈색, 황색 또는 녹색으로 변화되었다. 열처리 전·후의 YSZ 단결정들은 직경 6.5, 두께 2 mm의 웨이퍼로 연마 하였다. 각 시편의 광학적 또는 구조적 특성은 UV-VIS 분광광도계와 XRD(X-ray diffraction)로 분석하였으며, Ce<sup>3+</sup>(<sup>2</sup>F<sub>5/2,7/2</sub>(4f) → <sup>2</sup>T<sub>g</sub>(5d<sup>1</sup>)), Co<sup>2+</sup>(<sup>4</sup>A<sub>2</sub>(<sup>4</sup>F) → <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>F) 또는 <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>P)) 및 Co<sup>3+</sup>에 의한 흡수, 이온화에너지 및 격자상수 변화를 확인하였다.

### 1. 서 론

이트리아 안정화 큐빅지르코니아(Yttria-Stabilized Zirconia; YSZ)[1] 단결정의 색상은 발색원소의 종류 및 첨가량에 따라 다양하게 나타나기도 하지만, 동일 량의 발색원소를 첨가하더라도 안정화제로 첨가되는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함

량 변화에 따라서 매우 다양한 색상 및 투명도를 나타내기도 한다. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 8 mol%(13.75 wt%) 기준으로 이하일 때는 반투명하며 이상일 때는 투명한 YSZ 단결정이 성장된다[2]. 일반적으로 주얼리산업분야에서 다이아몬드 및 유색보석[3] 대용품으로 사용되는 YSZ 단결정들은 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 20~50 wt% 함량 비로 하여[4] 생산되고 있다. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량 변화는 YSZ 단결정에서 리간드(ligand)장[5]을 변화시켜 색상 변화를 야기시킨다. 색상이 있는 YSZ 단결정들은 특히 유색보석의 대용품으로 많이 사용되므로 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량 및 dopant 첨가에 따른 YSZ 단결정

†Corresponding author  
Tel: +82-61-330-3242  
Fax: +82-61-330-3253  
E-mail: jwseok@dsu.ac.kr

Table 1  
Composition of the starting materials

Compound	Ratio (wt%)			
	(a)	(b)	(c)	(d)
ZrO <sub>2</sub>	80	70	60	50
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	30	40	50
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.8			
CeO <sub>2</sub>	0.4			

의 색상연구는 주얼리산업분야에서 매우 의미 있는 연구라 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 동일한 dopant를 첨가하고 ZrO<sub>2</sub>와 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량 비를 변화시켜 단결정을 성장시킨 후 N<sub>2</sub>분위기에서 열처리 하여 그 구조와 리간장에 따른 색상 변화를 관찰하고자 하였다.

## 2. 실험방법

Table 1에서와 같이 dopant로 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 0.8 wt%, CeO<sub>2</sub>를 0.4 wt%로 동일하게 하고 ZrO<sub>2</sub>와 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 비를 각각 80~50과 20~50wt%로 각각 변화시켜 스킨용융법(skull melting method)로 YSZ단결정을 성장시켰다. 단결정 성장 시 스킨용융시스템(skull melting system)의 조건은 직경 12, 높이 14 cm의 냉각도가니(cold crucible)를 사용하였으며, 출력주파수는 2.84 MHz였다. 단결정 성장 후 냉각도가니에서 자연냉각 시켰으며, 냉각이 완료된 후 도가니에서 단결정들을 분리시켜 N<sub>2</sub> 분위기 1000°C에서 5시간 동안 열처리하였다. 열처리 전·후 단결정들을 각각 직경 6.5 mm, 두께 2 mm의 웨이퍼로 양면 가공하여 UV-VIS 분광광도계로 광학적 특성을 분석하였으며, 결정구조 분석을 위해서 웨이퍼로 가공된 동일 단결정들을 미분쇄하여 XRD를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 비 및 N<sub>2</sub> 분위기 열처리 전·후 색상 및 투명도 특성

Fig. 1은 dopant로 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>와 CeO<sub>2</sub>를 각각 0.8과 0.4 wt%로 동일하게 하고 ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 각각 (a) 80 : 20, (b) 70 : 30, (c) 60 : 40 및 (d) 50 : 50 wt% 조성으로 하여 성장시킨 후 직경 6.5 mm, 두께 2 mm로 가공한 웨이퍼들이며, Fig. 2는 Fig. 1의 웨이퍼들과 동일부위 단결정들을 N<sub>2</sub> 분위기에서 1000°C로 5시간 동안 환원 열처리하여 가공된 웨이퍼들이다. 열처리 전 웨이퍼들은 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 많아질수록 오렌지색상에서 암갈색으로의

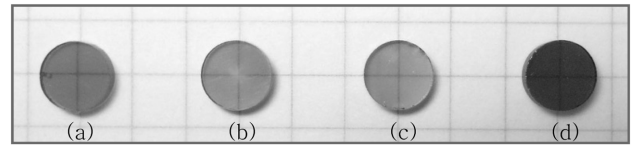


Fig. 1. Photographs of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (0.8 wt%, identical) and CeO<sub>2</sub> (0.4 wt%, identical) doped YSZ single crystal wafers (ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= (a) 80 : 20, (b) 70 : 30, (c) 60 : 40, (d) 50 : 50) before treatment.

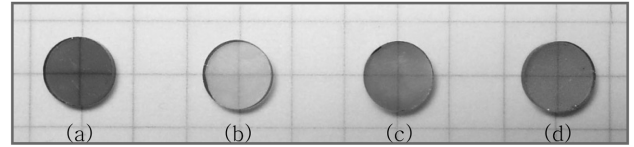


Fig. 2. Photographs of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (0.8 wt%, identical) and CeO<sub>2</sub> (0.4 wt%, identical) doped YSZ single crystal wafers (ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= (a) 80 : 20, (b) 70 : 30, (c) 60 : 40, (d) 50 : 50) heat treated in N<sub>2</sub> at 1000°C for 5 hrs.

색상 변화와 투명(transparence)에서 반투명(translucent)으로의 투명도 변화를 보였다. 처리 후 웨이퍼들에서는 적색에서 녹색으로 확인한 색상변화가 있었으며, 투명도의 변화는 미비함을 보였다. 열처리 전 후 샘플들을 비교해 보면 ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 80 : 20일 경우 오렌지색에서 적색으로, 70 : 30일 경우 옅은 오렌지색에서 옅은 녹색으로, 60 : 40일 경우 옅은 갈색에서 황녹색으로, 50 : 50일 경우 암갈색에서 녹색으로 변화되었다. 이는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 격자상수(lattice parameter)[6] 변화에 의한 이온화에너지(ionization energy) 변화 및 Co와 Ce의 원자가 변화에 기인된 결과라 판단되어 UV-VIS 분광광도계와 XRD를 측정하여 구조적 해석을 하였다.

### 3.2. UV-VIS 분석

Fig. 1과 2의 샘플들을 UV-VIS 분광광도계로 투과율을 측정하였으며, 그 결과는 Fig. 3 및 4와 같다. 여기서 P<sub>11</sub>, P<sub>12</sub> 및 P<sub>13</sub>은 Co<sup>2+</sup>(3d<sup>7</sup>)가[7, 8] 각각  $\Gamma_8[{}^4A_2({}^4F)] \rightarrow \Gamma_6[{}^4T_1({}^4P)]$ ,  $\Gamma_8[{}^4A_2({}^4F)] \rightarrow \Gamma_8[{}^4T_1({}^4P)]$  및  $\Gamma_8[{}^4A_2({}^4F)] \rightarrow \Gamma_8+\Gamma_7[{}^4T_1({}^4P)]$ 로 여기(excited)된 부분에 해당되며, P<sub>21</sub>, P<sub>22</sub> 및 P<sub>23</sub>은 각각  $\Gamma_8[{}^4A_2({}^4F)] \rightarrow \Gamma_8+\Gamma_7[{}^4T_1({}^4F)]$ ,  $\Gamma_8[{}^4A_2({}^4F)] \rightarrow \Gamma_8[{}^4T_1({}^4F)]$  및  $(\Gamma_8[{}^4A_2({}^4F)] \rightarrow \Gamma_6[{}^4T_1({}^4F)])$ 로[9] 여기된 부분에 해당된다. Ce<sup>4+</sup>에 의한 흡수패턴[10, 11]은 Fig. 3에서와 같이 처리 전 샘플들 모두에서 약 400~550 nm에 나타났으며, 환원처리 후에는 Fig. 4에서와 같이 ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 80 : 20 wt%인 샘플을 제외하고 Ce<sup>3+</sup>에 의한 전형적인 흡수패턴[12]을 보였다. 특히  ${}^2F_{5/2, 7/2}({}^4f) \rightarrow {}^2T_g({}^5d)$ 로의[13, 14] 여기에 의한 전형적인 흡수 패턴을 볼 수 있었으며, 550 nm이하 영역에서 Ce<sup>4+</sup>에 의한 흡수패턴이 사라지고 투과도가 향상됨에 따라 Co<sup>2+</sup>에 의한

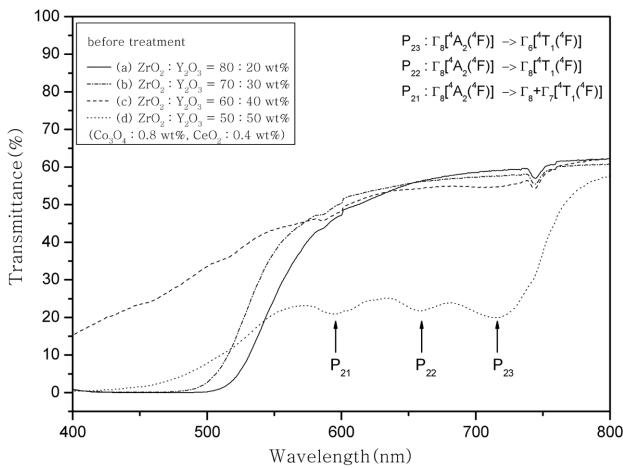


Fig. 3. Optical transmittance spectra of Co(0.8 wt%)/Ce(0.4 wt%)-doped YSZ single crystals before heat treatment.

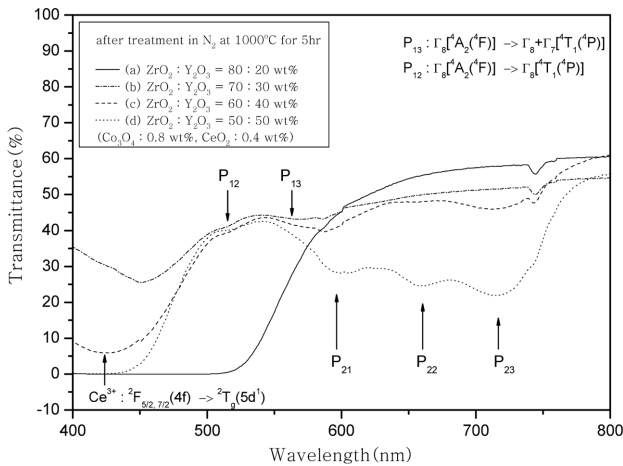


Fig. 4. Optical transmittance spectra of Co(0.8 wt%)/Ce(0.4 wt%)-doped YSZ single crystals heat treated in N<sub>2</sub> at 1000°C for 5 hrs.

P<sub>12</sub> 및 P<sub>13</sub>에 해당하는 흡수패턴이 미약하나마 측정되었다. 본 실험에서 성장시킨 Co와 Ce를 첨가한 YSZ 단결정에서는 P<sub>11</sub>이 자외선영역에 해당되어 Fig. 3과 4의 영역에서 벗어나며, P<sub>12</sub>와 P<sub>13</sub>은 가시광선 영역에 해당되나 처리 전·후 모든 샘플들에서 흡수패턴이 미약하거나 측정되지 않아 정확한 흡수대 위치를 판단하기가 어려웠다. 하지만 P<sub>21</sub>, P<sub>22</sub> 및 P<sub>23</sub>은 ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=50:50인 샘플에서 비교적 정확한 흡수대 위치를 판단할 수 있었으며, 이에 따른 전자전이에너지 값(eV)을 계산하여 Fig. 5에 나타내었다. 데이터에서 보여지는 것과 같이 ZrO<sub>2</sub>와 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 비가 50:50인 처리 전·후 샘플에서 전자전이에너지(electronic transition energy, eV)는 P<sub>21</sub>이 각각 2.0826과 2.0698 eV, P<sub>22</sub>는 각각 1.8765과 1.8714 eV, P<sub>23</sub>은 각각 1.7348과 1.7304 eV였다. 즉, 처리 후 샘플들의 전자전이에너지 값은 처리 전에 비해 감소 됨을 보였으며, 이에 따른 흡수 패턴들은 전체적으로 우측으로 이

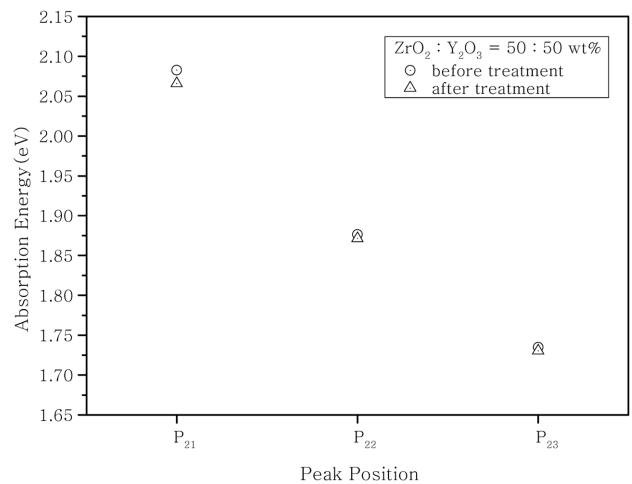


Fig. 5. Variation of electronic transition energy in the P<sub>21</sub>, P<sub>22</sub> and P<sub>23</sub> band positions of YSZ single crystals before and after the heat treatment.

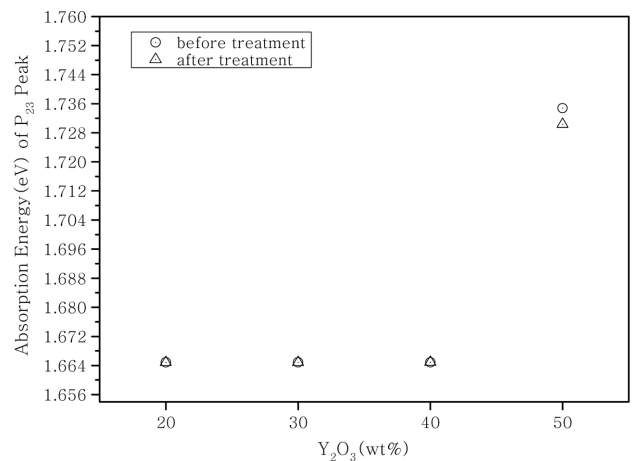


Fig. 6. Variation of electronic transition energy in the P<sub>23</sub> band positions of YSZ single crystals before and after the heat treatment.

동된 결과를 보였다.

모든 샘플에서 분석이 가능한 P<sub>23</sub>에 대한 전자전이에너지 값은 Fig. 6에 나타내었다. 데이터에서 보여지는 것과 같이 전자전이에너지 값은 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량 20~40 wt% 까지 모든 샘플에서 변화를 보이지 않았으며, 또한 처리 전·후도 변화를 보이지 않았다. 하지만 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량 50 wt%인 처리 전·후 샘플들에서는 다른 샘플에 비해 전자전이에너지 값이 급속히 증가함을 보였으며, 처리 전·후를 비교할 때 처리 전에는 1.7348 eV에서 1.7304 eV로 감소함을 보였다.

Fig. 5와 6을 통해 본 연구에서 성장시킨 YSZ 단결정의 흡수패턴을 고찰해 볼 때 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 많아질수록 전자전이에너지가 증가하여 전체적인 흡수패턴은 좌측으로 이동하며, 각각의 샘플들을 환원 열처리 후에는 전자전이 에너지가 감소하여 전체적인 흡수패턴은 우측으로 이동

함을 알 수 있었다. 이는  $\text{Co}^{3+}(0.63 \text{ \AA}) \rightarrow \text{Co}^{2+}(0.72 \text{ \AA})$  및  $\text{Ce}^{4+}(0.94 \text{ \AA}) \rightarrow \text{Ce}^{3+}(1.07 \text{ \AA})$ 로 환원되면서 이온 반경이 증가하므로 이온화에너지(ionization energy)가 감소되었기 때문이라 판단된다.

### 3.3. XRD 분석

Fig. 1과 2의 샘플들과 동일부분의 단결정들을 미분쇄하여 측정된 XRD 데이터를 Fig. 7과 8에 각각 나타내었으며, 이는 전형적 YSZ 단결정의 회절패턴임을 알 수 있다. 측정된 면간거리(interplanar spacing)  $d_{hkl}$ 를 바탕으로 격자상수(lattice parameter)  $a_0$  값을 계산하였으며, 계산된  $a_0$  값을  $\cos^2\theta$ 에 대하여 도시한 후 외삽함으로써 Fig. 9와 같은 데이터를 얻을 수 있었다. Fig. 9에서

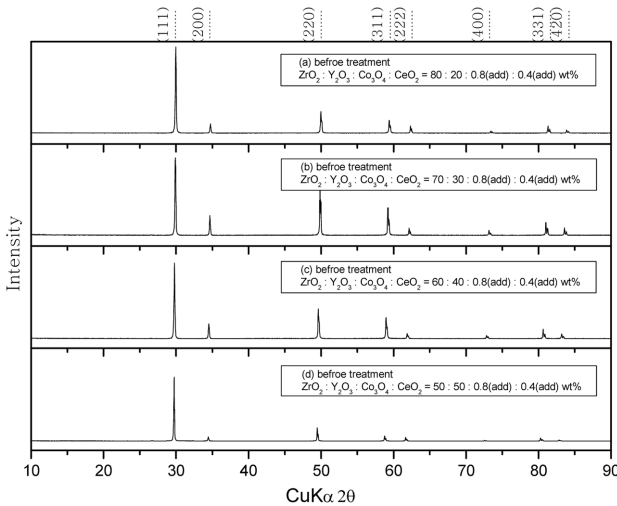


Fig. 7. XRD patterns of Co(0.8 wt%)/Ce(0.4 wt%)-doped YSZ single crystals before treatment.

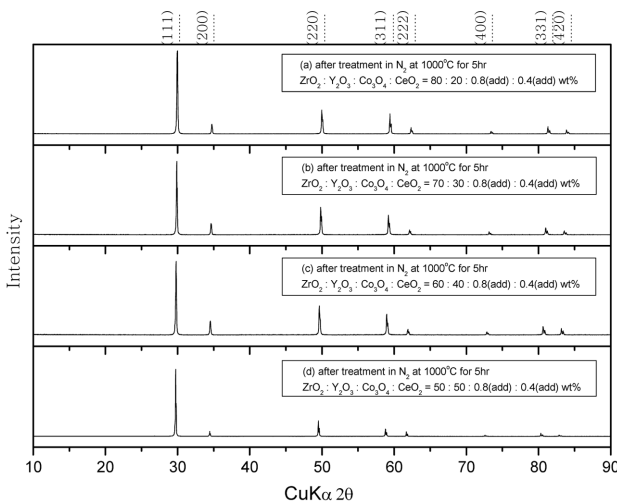


Fig. 8. XRD patterns of Co(0.8 wt%)/Ce(0.4 wt%)-doped YSZ single crystals heat treated in  $\text{N}_2$  at  $1000^\circ\text{C}$  for 5 hrs.

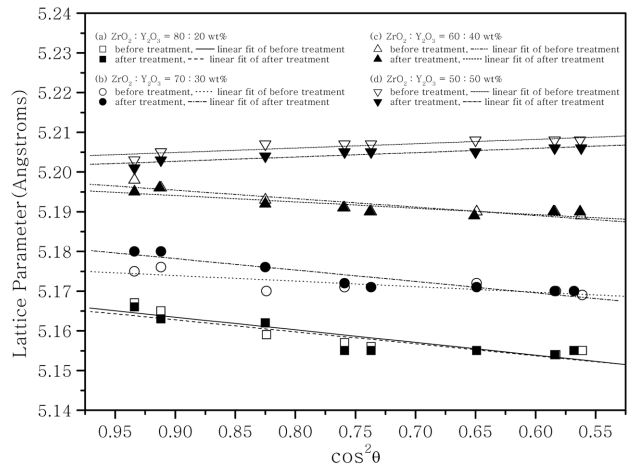


Fig. 9. Extrapolation of measured lattice parameters against  $\cos^2\theta$  of Co(0.8 wt%)/Ce(0.4 wt%)-doped YSZ single crystals before and after treatment.  $\text{ZrO}_2 : \text{Y}_2\text{O}_3 =$  (a) 80 : 20, (b) 70 : 30, (c) 60 : 40, (d) 50 : 50.

보여지는 것과 같이  $\text{Y}_2\text{O}_3$  함량에 따라 격자상수가 약간 증가하였으나 환원열처리에 따른 격자상수의 변화는 거의 미미하였다. 즉 격자상수는 환원열처리에 의한 Co 및 Ce의 원자가 변화 보다는  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 의 첨가량에 의존함을 보였다. 이는  $\text{Zr}^{4+}(R = 0.84 \text{ \AA})$ 에 비해 이온반경이 큰  $\text{Y}^{3+}(R = 1.02 \text{ \AA})$ 의 증가 때문에 기인된 결과라 판단된다.

## 4. 결론

스칼용융법으로 YSZ를 성장시켰다. Dopant는  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 와  $\text{CeO}_2$ 를 각각 0.8 및 0.4 wt% 첨가시켰으며,  $\text{ZrO}_2 : \text{Y}_2\text{O}_3$ 의 비는 (a) 80 : 20, (b) 70 : 30, (c) 60 : 40 및 (d) 50 : 50 wt%로 변화시켰다. 성장시킨 단결정들은  $\text{N}_2$  분위기  $1000^\circ\text{C}$ 에서 5시간 동안 열처리하여 처리 전·후의 색상을 비교하였으며, 각각 (a) 오렌지색  $\rightarrow$  적색 (b) 옅은 오렌지색  $\rightarrow$  옅은 녹색 (c) 옅은 갈색  $\rightarrow$  황녹색 (d) 암갈색  $\rightarrow$  녹색으로 변화되었다. 이들 색상 변화의 원인을 UV-VIS 분광광도계 측정으로 규명하였다.  $\text{ZrO}_2$ 와  $\text{Y}_2\text{O}_3$  함량변화 및 처리 전후의 색상 변화는  $\text{Y}_2\text{O}_3$  함량이 많아질수록 전자전이에너지가 증가하여 전체적인 흡수패턴은 좌측으로 이동하며, 각각의 샘플들을 환원 열처리 후에는 전자전이에너지가 감소하여 전체적인 흡수패턴은 우측으로 이동함을 알 수 있었다. 이는  $\text{Co}^{3+}(0.63 \text{ \AA}) \rightarrow \text{Co}^{2+}(0.72 \text{ \AA})$  및  $\text{Ce}^{4+}(0.94 \text{ \AA}) \rightarrow \text{Ce}^{3+}(1.07 \text{ \AA})$ 로 환원되면서 이온 반경이 증가하므로 이온화에너지(ionization energy)가 감소되었기 때문이라 판단된다. 또한  $\text{Y}_2\text{O}_3$  함량이 많아질수록 격자상수  $a_0$  값은 증가함을 확인하였다.

## 참 고 문 헌

- [ 1 ] T. Ishiia and T. Ishikawa, "Mechanisms of conductivity ceiling in YSZ", *Solid State Ionics* 177 (2006) 1573.
- [ 2 ] M.A. Borik, E.E. Lomonova, V.V. Osiko, A.V. Panov, O.E. Porodinkov, M.A. Vishnyakova, Yu.K. Voron'ko and V.V. Voronov, "Partially stabilized zirconia single crystals: growth from the melt and investigation of the properties", *J. Crystal Growth* 275 (2005) 2175.
- [ 3 ] J.F. Wenckus, "Mass production of refractory oxide crystals: cubic zirconia", *J. Crystal Growth* 128 (1993) 13.
- [ 4 ] Xu Jiayue, Lei Xiuyun, Jiang Xin, He Qingbo, Fang Yongzheng, Zhang Daobiao and He Xuemei, "Industrial growth of yttria-stabilized cubic zirconia crystals by skull melting process", *J. Rare Earths* 27 (2009) 971.
- [ 5 ] A.B. Anderson and E. Vayner, "Hydrogen oxidation and proton transport at the Ni-zirconia interface in solid oxide fuel cell anodes: Quantum chemical predictions", *Solid State Ionics* 177 (2006) 1357.
- [ 6 ] D.H. Kim, C.W. Song, T.W. Kim, H.H. Jin, H.C. Park and S.Y. Yoon, "Characterization of the biodegradable behavior for biphasic calcium phosphates using X-ray diffraction and lattice parameter", *J. Korean Crystal Growth and Crystal Technology* 21 (2011) 172.
- [ 7 ] W.T. Kim, S.K. Oh, H.J. Song, K.D. Park, T.Y. Park and H.L. Park, "Optical properties of  $\alpha$ -ZnGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> single crystals", *J. Korean Physical Society* 37 (2000) 81.
- [ 8 ] J.W. Seok, "The ionization energy and lattice parameters of Co- and Ce-doped cubic zirconia (YSZ) single crystal", *J. Korean Crystal Growth and Crystal Technology* 20 (2010) 159.
- [ 9 ] Y.S. Kim and C.D. Kim, "Optical absorption of Co<sup>2+</sup> ions with S<sub>4</sub> symmetry in CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup>", *J. Korean Physical Society* 40 (2002) 953.
- [10] S. Nedjai, A. Barguigua, N. Djahmi, L. Jamali, K. Zerouali, M. Dekhil and M. Timinouni, "Synthesis and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> composite catalyst doped with rare earth ions", *J. Rare Earths* 25 (2007) 176.
- [11] J.A. Mares, A. Veitlerova, M. Kikl, N. Solovieva, K. Nitsch, M. Kucera, M. Kubova, V. Gorbenki and Y. Zorenko, "Scintillation and optical properties of YAG:Ce films grown by liquid phase epitaxy", *Radiation Measurements* 42 (2007) 534.
- [12] W. Chen, P. Mingying, Y. Luyun, H. Xiao, D. Ning, C. Danping, Z. Congshan and Q. Jianrong, "Upconversion luminescence of Ce<sup>3+</sup> doped BK7 glass by femtosecond laser irradiation", *J. Rare Earths* 24 (2006) 756.
- [13] Y. Zorenko, V. Gorbenko, V. Savchyn, T. Voznyak, V.V. Gorbenko, M. Nikl, J.A. Mares, O. Sidletskiy, B. Grynyov, A. Fedorov, K. Fabisiak and K. Paprocki, "Scintillation and luminescent properties of undoped and Ce<sup>3+</sup> doped Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> and Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> single crystalline films grown by LPE method", *Optical Materials* 42 (2007) 651.
- [14] Y. Zorenko, T. Voznyak, V. Vistovsky, T. Zorenko, S. Nediko and M. Batentscjuk, "Energy transfer to Ce<sup>3+</sup> ions in Tb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce single crystalline films", *Radiation Measurements* 42 (2007) 649.