



Otrzymywanie i właściwości optyczne monokryształów granatu itrowo-aluminiowego domieszkowanych cerem i magnezem

SŁAWOMIR KACZMAREK*
RYSZARD JABŁOŃSKI*
MIROSLAW KWAŚNY
STANISŁAW WARCHOŁ****

JAROSŁAW KISIELEWSKI*
ZBIGNIEW MOROZ**
TADEUSZ ŁUKASIEWICZ***
JOLANTA WOJTKOWSKA***

Instytut Optoelektroniki, WAT, 01-489 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2, tel. 6859019

* Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych., 01-919 Warszawa, ul. Wólczyńska 133

** Instytut Problemów Jądrowych im. Sołtana, 05-400 Świerk

*** Instytut Fizyki, WAT, 01-489 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2

**** Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, 02-415 Warszawa, ul. Dorodna 16

Streszczenie. Opisano warunki otrzymywania kryształów $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG), $Ce^{3+}:Y_3Al_5O_{12}$, (Ce: YAG) oraz $Ce^{3+},Mg^{2+}:Y_3Al_5O_{12}$ (Ce, Mg: YAG) metodą Czochralskiego oraz pokazano charakterystyki optyczne kryształów: Ce: YAG (0,05 at. % Ce^{3+}), Ce: YAG (0,1 at. % Ce^{3+}), Ce: YAG (0,2 at. % Ce^{3+}) oraz Ce, Mg: YAG (0,2 at. % Ce^{3+} „+” 0,1 at. % Mg^{2+}). Przedstawiono wyniki badań wpływu kwantów gamma ze źródła ^{60}Co (1,25 MeV), protonów z cyklotronu C30 o energii 26 MeV oraz elektronów o energii 1 MeV z akceleratora Van de Graaffa, na absorpcję i luminescencję monokryształów YAG domieszkowanych jonami Ce^{3+} oraz Mg^{3+} . Naświetlania kwantami gamma prowadzono w temperaturach pokojowej i ciekłego azotu, stwierdzając istotne różnice w widmie absorpcji. Centra barwne powstające po naświetlaniu tych kryształów (dawką 10^5 Gy, 10^{14} cm⁻² oraz $5 \cdot 10^{16}$ cm², odpowiednio), powodują powstanie dodatkowych pasm absorpcyjnych w obszarze widmowym, charakterystycznym dla przejść w jonach Ce^{3+} .

Słowa kluczowe: wzrost kryształów, inżynieria materiałowa, centra barwne, promieniowanie jonizujące, luminescencja, monokryształy - technologia

Symbole UKD: 548.55

1. Wstęp

Wiadomo, że centra barwne (CB), powstałe w monokryształach granatu itrowo - aluminowego domieszkowanych jonami neodymu (Nd: YAG) pod działaniem ultrafioletowej części promieniowania lampy pompującej, a także różnych typów promieniowania jonizującego (kwanty gamma, elektrony, neutrony), ujemnie wpływają na właściwości generacyjne elementów aktywnych laserów na ciele stałym na bazie Nd: YAG [1]. Istnieje wiele sposobów obniżenia wrażliwości charakterystyk optycznych kryształów na oddziaływanie radiacji, opisanych m.in. w pracy [1], wśród nich w szczególności wprowadzenie do kryształu w procesie wzrostu oprócz jonów Nd^{3+} również jonów Ce^{3+} [2, 3]. Sposób ten jest niezwykle korzystny, ponieważ jony Ce^{3+} mogą sensybilizować luminescencję jonów Nd^{3+} w wyniku przekazu energii $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$ [4, 5].

W pracy [6] pokazano, że wpływ jonów Ce^{3+} na wrażliwość optyczną kryształów YAG: Nd na radiację jest niejednoznaczny: przy zwiększeniu koncentracji jonów Ce^{3+} od 0,05 do 0,1 % wagowo dodatkowe pochłanianie (DPA) spowodowane radiacją rośnie, a przy dalszym zwiększaniu koncentracji (od 0,1 do 1% wagowo) DPA istotnie obniża się.

Kryształ Ce^{3+} :YAG posiada wiele charakterystyk pożądaných dla materiału mogącego być materiałem aktywnym w przestrajalnym laserze na ciele stałym [7]. Pasma emisji wynikające z przejść 4f-5d ma sprawność kwantową bliską jedności i rozciąga się od 500 do ok. 650 nm. Szerokie pasma pompowania wykazują dozwoloną absorpcję związaną z przejściem dipolowo - elektrycznym. Matryca YAG zaś ma wspaniałe termiczne i optyczne charakterystyki. Jednak duża wartość absorpcji ze stanu wzbudzonego (ESA) w tym materiale wyklucza jakąkolwiek emisję wymuszoną z poziomów wzbudzonych (stany 5d) jonów ceru [8]. Widma ESA kryształu Ce^{3+} :YAG przekrywają się z widmem luminescencji trójwartościowych jonów ceru, co prowadzi do szybkiego zaniku luminescencji (ok. 30ns) i niemożności otrzymania akcji laserowej.

Kryształ Ce^{3+} :YAG znajduje również zastosowanie jako scyntylator np. w medycznym zobrazowaniu ciała ludzkiego (tomografia, kamery- γ) [9]. Parametry kryształu Ce: YAG jako scyntylatora, jak również jako potencjalnego ośrodka aktywnego, w dużej mierze zależą od jego właściwości optycznych, jak również rodzaju defektów strukturalnych i radiacyjnych (w tym domieszek innych pierwiastków), które występują w tym kryształach bezpośrednio po wzroście, jak i po wygrzaniu w wysokich temperaturach, czy naświetleniu promieniowaniem jonizującym [10-15].

Celem tej pracy było zbadanie defektów strukturalnych i radiacyjnych w domieszkowanych cerem kryształach YAG, wpływających na ich właściwości, kwalifikujące je jako scyntylatory lub materiały aktywne.

2. Warunki eksperymentu

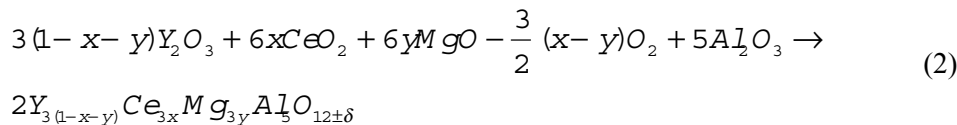
2.1. Warunki procesu wzrostu kryształu

Jako materiał wyjściowy do otrzymywania kryształów YAG, Ce:YAG oraz Ce, Mg: YAG wykorzystano tlenki: Y_2O_3 (5N), Al_2O_3 (4,5N), Ce_2O_3 (4N) oraz MgO (3N). Tlenki itru i aluminium po wysuszeniu w temperaturze $1200^\circ C$ i dokładnym odważeniu zostały zmieszane w proporcjach wynikających z następujących równań stechiometrycznych:

1. Dla kryształu granatu itrowo-aluminiowego nie domieszkowanego:



2. Dla kryształu domieszkowanego cerem i magnezem

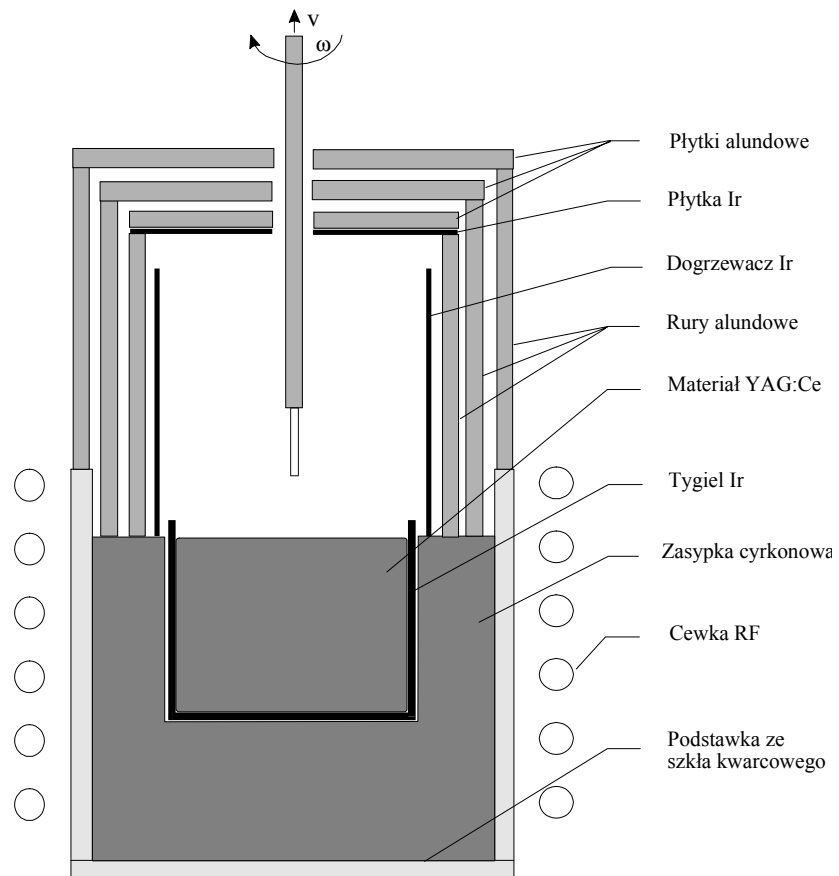


W powyższym równaniu procent atomowy domieszki w kryształach wynosi $x \cdot 100$ dla ceru oraz $y \cdot 100$ dla magnezu. W przypadku domieszkowania tylko cerem, $y=0$. Znak minus przed członem tlenowym oznacza oddawanie tlenu przez domieszkę (pozostającą w związku z tlenem), znak plus oznacza niedobór tlenu w kryształach.

Po wysuszeniu w mieszadle, materiał wsadu zagęszczano poprzez prasowanie izostatyczne i topiono w tyglu irydowym w atmosferze azotu. Krystalizację przeprowadzano przy pomocy urządzenia MSR III typu Readan, produkcji angielskiej. Zastosowano tygiel irydowy firmy Engelhard o średnicy 50mm, wysokości 50mm i grubości ścianek 1,5mm.

Układ cieplny do krystalizacji Ce, Mg: YAG przedstawia rysunek 1. Izolację tygla wykonano z ceramiki alundowej (99,7% Al_2O_3) firmy Morgan oraz granulowanej, krystalicznej ceramiki cyrkonowej, stabilizowanej hafnem ($ZrO_2: HfO_2$), firmy Zircar, która wypełniła przestrzeń pomiędzy tygłem, rurą i podstawką ze szkła kwarcowego. Układ cieplny nad tygłem składał się z dogrzewacza irydowego biernego, osłoniętego trzema osłonami z rur alundowych. Z góry układ ekranowany był płytką irydową, nad którą umieszczono płytki alundowe z otworem, przez który wprowadzano zarodek.

Zarodek o średnicy 5 mm, umieszczony w rurce irydowej i alundowej wykonano z czystego monokryształu YAG zorientowanego w kierunku [111].



Rys. 1 Układ cieplny do krystalizacji Ce: YAG

Przeprowadzono cztery procesy krystalizacji, w których uzyskano cztery kryształy. W procesach tych prędkość wyciągania zmieniała się od 1 do 3 mm/h, prędkość obrotowa wynosiła 25 obr/min, przepływ azotu realizowano z prędkością 8 l/h. Kryształ Nr 1 - czysty YAG: przy prędkości wzrostu 3 mm/h uzyskano kryształ o średnicy 22 mm i długości 45 mm. Kryształ Nr 2 - Ce: YAG (0.1 at. % Ce): przy prędkości wzrostu 1 mm/h uzyskano kryształ o średnicy 15 mm i długości 50 mm. Kryształ Nr 3 - Ce: YAG (0.2 at. %): średnica kryształu 17 mm, długość 50 mm. Kryształ Nr 4 - Ce, Mg: YAG (0.2 at. % Ce „+” 0.1 at. % Mg): średnica 18 mm, długość 51 mm. Pozostałe parametry procesu wzrostu kryształów 3 i 4 takie same jak dla kryształu 2. Ponadto badania właściwości optycznych przeprowadzono dla kryształu Ce: YAG (0.05 at. % Ce), otrzymanego wcześniej w innym procesie oraz dla kryształu Mg: YAG (0.6 at. %), otrzymanego równolegle z kryształami Nr 2...4, w innym procesie.

Tabela 1

Reakcje jądrowe, emitowane linie gamma i okresy połowicznego rozpadu w przypadku naświetlania kryształu Ce: YAG protonami, dawką 10^{16} cm^{-2} .

E_{γ} (keV)	Reakcja	$T_{1/2}$ (dni)
	${}_{39}^{89}\text{Y}(p, pn){}_{39}^{88}\text{Y}$	106,6
814(1836-1022)		
898		
1325		
1836		
2734 (pik sumy)		
	${}_{39}^{89}\text{Y}(p, 2n){}_{40}^{88}\text{Zr}$	83,4
393		

Wszystkie powyższe procesy krystalizacji przebiegały prawidłowo, zgodnie z założonym programem. W początkowej, stożkowej fazie, kryształy rozrastały się zgodnie z kątem 40° w stosunku do swojej osi, część walcowa była równa na całej długości kryształu. Kształt frontu krystalizacji był wypukły, a jego kąt w stosunku do osi kryształu wynosił około 70° .

2.2. Warunki naświetlania kryształów

Badane kryształy naświetlano kwantami gamma bezpośrednio po procesie wzrostu - kryształy „as grown” (AG) - (w temperaturze pokojowej i ciekłego azotu) oraz protonami po ich wygrzaniu w temperaturze 1400°C i elektronami po wygrzaniu w temperaturze 800°C .

Zastosowano źródło promieniowania gamma ${}^{60}\text{Co}$ zainstalowane w ICHTJ w Warszawie, o wydajności 1.5 Gy/sek , naświetlając kryształy dawkami do 10^5 Gy . Do naświetlań protonami wykorzystano cyklotron C-30 zainstalowany w Świerku. Średnia energia protonów wynosiła ok. 26 MeV , a dawki zmieniały się od 10^{13} do 10^{16} cm^{-2} . Do naświetlań elektronami zastosowano akcelerator Van de Graaffa, zainstalowany w ICHTJ w Warszawie. Parametry naświetlania: energia 1 MeV (nadkrytyczna), dawka $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

Po każdym naświetlaniu protonami mierzono energie linii gamma i określano typ zachodzących reakcji jądrowych. Dla protonów o dawce 10^{16} cm^{-2} przedstawiono je w tabeli 1.

2.3 Warunki wygrzewania kryształów

Wygrzewanie kryształów Ce: YAG oraz Ce, Mg: YAG prowadzono po procesie naświetlania, w celu usunięcia defektów radiacyjnych. Wygrzewanie to prowadzono w temperaturze 400°C przez okres 3h w powietrzu.

Przeprowadzono również wygrzewanie w/w kryształów w atmosferach utleniającej i redukującej. Pierwsze z nich w temperaturze 1400°C w powietrzu, zaraz po procesie wzrostu, przez okres 4 godzin, w celu pozbycia się defektów wzrostowych. Drugie w temperaturze 1200°C, w mieszaninie N₂+H₂, przez okres 0,5 godziny, w celu zmiany struktury defektowej w/w kryształów.

2.4 Badania spektroskopowe

Z otrzymanych monokryształów wycięto i obustronnie wypolerowano płytki płasko-równoległe o grubości ok. 1 mm: YAG (próbka typu S0 - 1 sztuka), Ce: YAG (0.1 at. % Ce) (próbka typu S1 - 5 sztuk), Ce: YAG (0.2 at. % Ce) (typu S2 - 5 sztuk), Ce, Mg: YAG (0.2 at. % Ce + 0.1 at. % Mg) (typu S3 - 6 sztuk) oraz Ce: YAG (0.05at.%) (typu S4 - 2 sztuki) i Mg: YAG (0.6 at. %) (typu S5 - 2 sztuki), których transmisję mierzono następnie przed i po procesie obróbki termicznej lub radiacyjnej, przy pomocy spektrofotometrów: LAMBDA-2 Perkin-Elmer w obszarze UV-VIS oraz FTIR-1725, w obszarze IR. Po pomiarze transmisji próbek obliczano ich absorpcję oraz dodatkową absorpcję (czynnik DK) według wzoru:

$$\Delta K(\lambda) = \frac{1}{d} \cdot \ln \frac{T_1}{T_2}, \quad (3)$$

gdzie: λ = długość fali, d = grubość próbki, T_1 i T_2 = transmisje próbki przed i po procesie obróbki, odpowiednio.

Widma fluorescencji i wzbudzenia otrzymano przy pomocy spektrofluorometru LS-5B, firmy Perkin-Elmer.

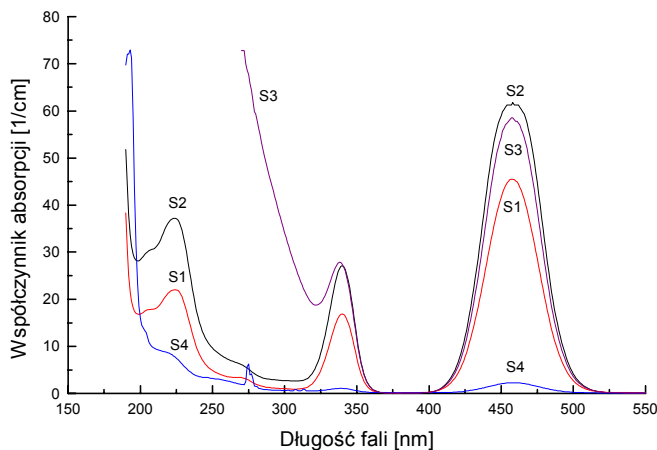
2.5 Badania EPR

Próbki o wymiarach 3,5×3,5×2 mm, mierzono przy pomocy spektrometru typu BRUKER ESP-300 ESR (Pasma-X). Spektrometr wyposażony był w kriostat helowy typu ESR-900 Oxford Instruments. Linie EPR obserwowano przed i po naświetleniu próbek kwantami gamma dawką 10⁵ Gy w zakresie temperatur od 4 do 300 K, moc mikrofalowa zmieniała się od 0,002 do 200 mW. Optymalną temperaturą pomiarową okazała się być temperatura rzędu 50K. Poniżej tej temperatury próbki nasycyły się nawet przy małej wartości mocy (0,002 mW), natomiast powyżej intensywność widma malała i dla T=70 K widmo nie było praktycznie obserwowane.

3. Wyniki

3.1. Absorpcja i luminescencja

Widma absorpcyjne badanych kryształów S1...S4 przedstawiono na rysunkach 2 i 3. Rysunek 2 prezentuje widmo absorpcyjne w/w kryształów w obszarze widmowym UV-VIS, zaś rysunek 3 to samo widmo w obszarze IR. Na rysunku 2 widać wyraźnie przejścia w jonach ceru dla długości fal: 227nm, 266nm, 340nm oraz 455nm. Piąte przejście, dla długości fali 211 nm, zostało opisane przez autorów pracy [7].

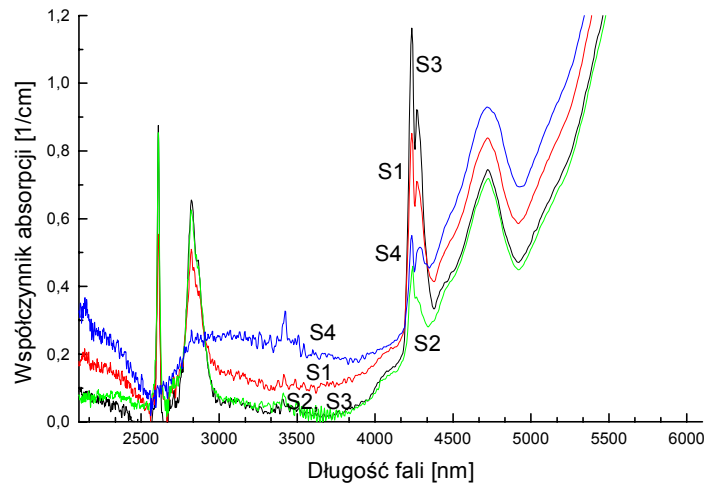


Rys. 2. Absorpcja kryształów Ce: YAG oraz Ce, Mg: YAG w obszarze UV-VIS

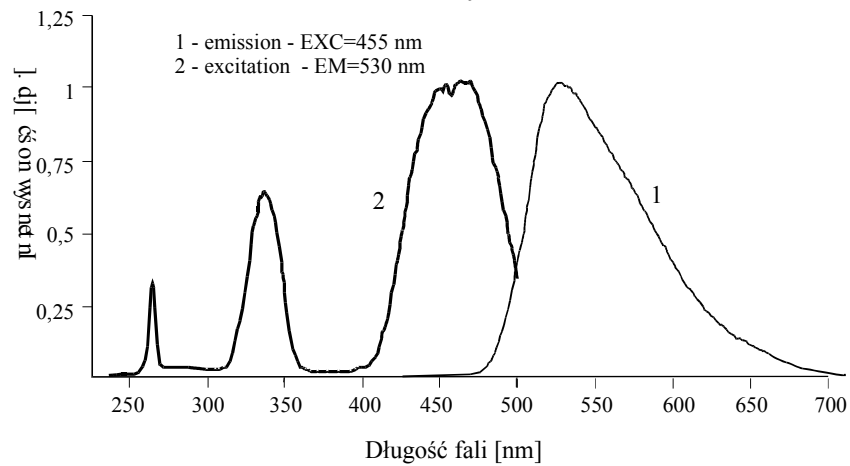
Jak widać, obecność Mg w kryształach YAG zaznacza się przesunięciem krótkofalowej krawędzi absorpcji w stronę fal dłuższych o około 100 nm. Znikają więc trzy przejścia elektronowe, charakteryzujące się najkrótszą długością fali, występujące w kryształach Ce: YAG.

Na rysunku 3 widać co najmniej dwa defekty struktury YAG oraz dwa pasma defektowe: ~2,8mm i ~4,2mm. Po zmierzeniu widma absorpcyjnego czystego kryształu YAG (próbka S0) i odjęciu go od widma kryształu domieszkowanego okazało się, że jedno z pasm (4,2 mm), związane jest z domieszkami ceru.

Na rysunku 4 przedstawiono widma wzbudzenia i luminescencji kryształu Ce, Mg : YAG. Widać przekrywanie się pasm wzbudzenia i luminescencji, co przy dużej koncentracji jonów ceru może prowadzić do zjawiska koncentracyjnego gaszenia luminescencji. Czas życia luminescencji zmierzono eksperymentalnie. Wynosi on około 12 ns.

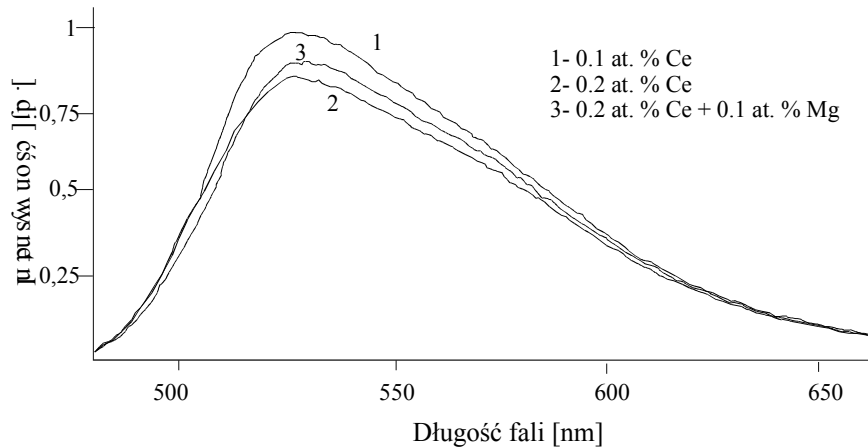


Rys. 3. Absorpcja kryształów Ce: YAG oraz Ce, Mg: YAG w obszarze widmowym IR



Rys. 4. Widma wzbudzenia i luminescencji jonów Ce^{3+} w próbce S3

Rysunek 5 ilustruje obecność tego zjawiska w badanych kryształach: luminescencja zmierzona w położeniu geometrycznym (pomiar przy pomocy spektrofлуорimetru metodą odbiciową) odpowiadającym jej maksymalnej wartości jest największa dla kryształu YAG: 0.1 at. % Ce, mniejsza dla YAG: 0.2 at. % Ce + 0.1 at. % Mg, a najmniejsza dla YAG: 0.2 at. % Ce.



Rys. 5. Luminescencja kryształów Ce: YAG oraz Ce, Mg: YAG

Mierzona wcześniej luminescencja kryształu Ce: YAG (0.05 at. % Ce), wykazywała nawet 100% zmianę po naświetleniu tego kryształu kwantami gamma [14]. Zjawisko to tłumaczono wzrostem koncentracji jonów Ce^{3+} w wyniku reakcji $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$, zachodzącej po naświetleniu.

Przeprowadzone przez nas naświetlenia domieszkowanych cerem i magnezem kryształów YAG o koncentracji początkowej ceru 0.1 i 0.2at.%, a także ceru 0.2at% i magnezu 0.1at.% nie doprowadziły do istotnych zmian wartości luminescencji. Obserwowano tylko niewielkie (kilka nm) przesunięcie maksimum luminescencji (~530 nm).

Wiadomo, że istnieje jednoznaczny związek między koncentracją pochłaniających centrów i parametrami pasma pochłaniania, który wyraża wzór Smakuly, zmodyfikowany w pracy [8] dla przypadków, gdy kształt linii pochłaniania opisuje się rozkładem gaussowskim lub lorentzowskim. Posługując się tą zależnością, obliczyliśmy całkowitą koncentrację jonów Ce^{3+} w badanych próbkach, a także względne zmiany koncentracji jonów Ce^{3+} pod działaniem radiacji.

Do obliczeń wybraliśmy najniższe energetycznie pasmo pochłaniania przejść 4f-5d w jonie Ce^{3+} z maksimum dla $\lambda=458$ nm, które zgodnie z [7] ma kształt gaussowski. W przypadku tym koncentrację jonów Ce^{3+} można obliczyć według wzoru:

$$N_{Ce} = 0,87 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3} \cdot K \cdot W \cdot [n / (n^2 + 2)^2] \cdot 1 / f_o, \quad (4)$$

gdzie K = wartość współczynnika pochłaniania w maksimum pasma, wyrażona w cm^{-1} ; W = szerokość połówkowa pasma pochłaniania, wyrażona w eV; n = współczynnik załamania kryształu dla długości fali maksimum pasma pochłaniania; f_o = siła oscylatora danego przejścia.

Tabela 2

Parametry pasma pochłaniania jonu Ce^{3+} z maksimum dla długości fali $\lambda=458$ nm i obliczone wartości koncentracji jonów Ce^{3+} (N_{Ce}) w próbkach S1...S4 przed i po naświetleniu kwantami γ dawką 10^5 Gy, przed i po naświetleniu protonami, elektronami i promieniowaniem UV impulsowej lampy ksenonowej oraz zmiany tej koncentracji (ΔN)

Oddziaływanie i dawka	Nr próbki	$K[cm^{-1}]$	$W[eV]$	$N_{Ce}[at.\%]$ przed	$N_{Ce}[at.\%]$ po naśw.	$\Delta N = [(N_{po} - N_{przed}) / N_{przed}] * 100\%$
Kwanty	S1	45,33	0,237	0,1412	0,1387	-1,75
gamma	S2	61,74	0,237	0,1923	0,1903	-1,05
dawka	S3	58,4	0,237	0,1819	0,1855	1,96
10^5 Gy	S4	2,3	0,237	0,0072	0,0102	41,77
Protony z Cyklotronu C30						
$10^{13} cm^{-2}$	S4	2,18	0,237	0,0068	0,0082	20,37
$3*10^{13} cm^{-2}$	S4	2,18	0,237	0,0068	0,0087	28,12
$10^{14} cm^{-2}$	S4	2,18	0,237	0,0068	0,0079	16,33
$10^{15} cm^{-2}$	S4	2,18	0,237	0,0068	0,0096	41,68
Elektrony z akceleratora Van de Graaffa						
$5*10^{16} cm^{-2}$	S4	3,52	0,237	0,0110	0,0104	-5,02
UV - impulsowa lampa ksenonowa						
10 impulsów 42J co 15 s	S4	2,36	0,237	0,0073	0,0070	-4,92

Parametry K i W otrzymano eksperymentalnie i pokazano w tabeli 2. Zamieszczono w niej również wartości obliczonych według relacji (4) koncentracji jonów Ce^{3+} przed i po naświetleniu kwantami gamma próbek S1...S4. W drugiej części tabeli przedstawiono podobne obliczenia dla kryształu typu S4, naświetlonego 10 impulsami o energii 42 J z ksenonowej lampy impulsowej, następnie wygrzanego w temperaturze 1700 K przez 4 godziny w powietrzu i poddanego naświetleniu kolejnymi dawkami protonów, od 10^{13} do $10^{15} cm^{-2}$ oraz elektronów $5*10^{16} cm^{-2}$ (inna próbka tego samego kryształu). Wielkość współczynnika załamania $n=1,847$ obliczono z wyrażenia:

$$n^2 - 1 = A \cdot \lambda^2 / (\lambda^2 - B), \quad (5)$$

gdzie współczynniki $A=2,283$ i $B=0,01261$ otrzymaliśmy na podstawie danych eksperymentalnych, przytoczonych w pracy [9].

Przy obliczeniach wielkości N_{Ce} przyjęliśmy, że siła oscylatora danego przejścia jest równa $f_0=3*10^{-3}$. Założenie to oparte jest na rezultatach pracy [10],

w której obliczono siły oscylatorów przejść między-konfiguracyjnych dla jonów Ce^{3+} w różnych materiałach tlenkowych.

Z tabeli 2 widać, że koncentracja jonów Ce^{3+} rośnie po naświetleniu prawie o 50% w przypadku kryształu YAG o niskiej koncentracji wyjściowej jonów ceru, ~ 0.01 at. %, zaś maleje nieznacznie (o około 2%) dla kryształów YAG o koncentracji ceru 0.1 at. %.

3.2. Badania EPR

Widmo EPR kryształu Ce: YAG lub Ce, Mg: YAG wykazuje typową symetrię ortorombową jonu ziem rzadkich, podstawionego w położenie itru. Trójwartościowy cer ma jeden elektron f i najniższy poziom $J=5/2$. Sprzężenie spin-orbita podnosi stan $J=7/2$ do energii $\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ powyżej stanu podstawowego. Stan podstawowy, to stan 2F o parametrach: $S=1/2$, $L=3$, $g_J = \langle J|L|J\rangle = 6/7$. Hamiltonian można zapisać w postaci:

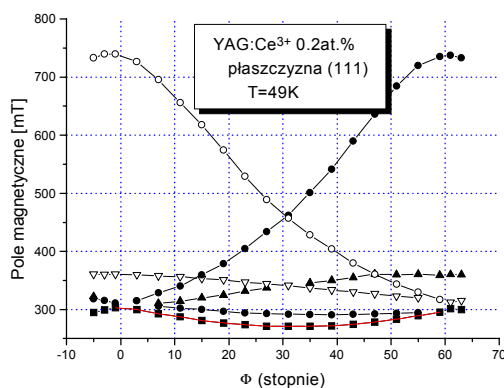
$$H = \beta (L+2S) H \text{ lub } H = \beta H g S \quad (6)$$

gdzie: $H_{\text{res}} = \nu/(g\beta/h) =$ pole magnetyczne, $g =$ czynnik Landego, $\beta =$ magneton Bohra, $h =$ stała Plancka, $S=1/2 =$ spinowa liczba kwantowa, $L =$ orbitalna liczba kwantowa, $\nu =$ częstotliwość,

$$g^2 = g_x^2 l^2 + g_y^2 m^2 + g_z^2 n^2 \quad (7)$$

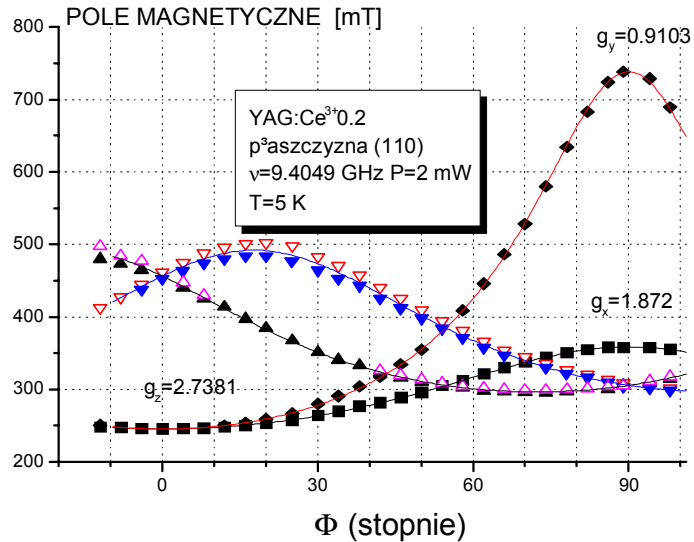
gdzie: $l, m, n =$ kosinusy kierunkowe.

Rysunek 6 pokazuje zależności kątowe obserwowanych linii EPR w płaszczyźnie (111) zarejestrowane dla kryształu Ce: YAG (0.2 at. %). Podobne zależności otrzymano dla pozostałych badanych kryształów. Widać na nim powtarzalność widm co 60° oraz sześć nie ekwiwalentnych magnetycznie położen jonów ceru w tej płaszczyźnie.



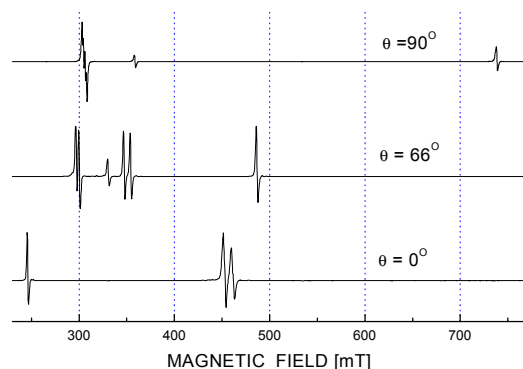
Rys. 6. Zależności kątowe linii EPR w kryształce Ce: YAG (0.2 at. %), w płaszczyźnie (111)

Dla jednego z tych położeń, osi lokalnego pola krystalicznego x, y, z leżą wzdłuż kierunków [110], [-110] oraz [001], odpowiednio. Dla drugiego z położeń ortorombowych mamy orientację [00-1], a dwie pozostałe osi zamieniają się miejscami. Zależności kątowe, sporządzone dla płaszczyzny (110) wykazały cztery możliwe położenia jonów ceru w tej płaszczyźnie. Widać je na rysunku 7. Na rysunkach 6 i 7 linie ciągłe reprezentują wyniki teoretyczne, zaś punkty dane eksperymentalne.

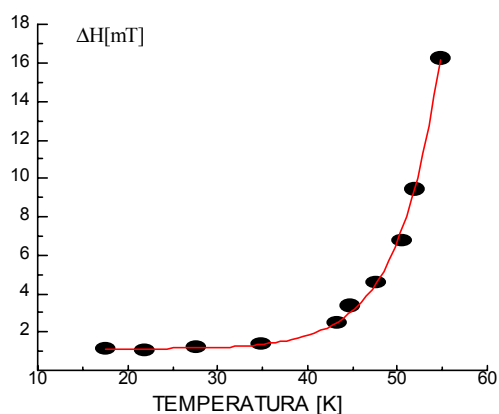


Rys. 7. Zależności kątowe linii EPR kryształu Ce: YAG (0.2 at. %) w płaszczyźnie (110)

Na rysunku 8 pokazano widmo EPR dla trzech wybranych kierunków orientacji wektora pola magnetycznego względem osi optycznej kryształu Ce: YAG (0.2 at. % Ce): 0° , 66° i 90° . Dla orientacji 66° widać sześć linii, odpowiadających sześciu typom położeń jonów ceru. Szerokości linii widmowych są rzędu 11 Gs w temperaturze 10K, dla mocy $P=2\text{mW}$ oraz $\nu=9.41\text{ GHz}$. Zależność temperaturową szerokości linii EPR przedstawia rysunek 9. Na rysunku tym zamieszczono również parametry dopasowania krzywej teoretycznej.



Rys. 8. Linie EPR w kryształce Ce: YAG (0,2at.%) dla trzech orientacji pola magnetycznego względem osi optycznej kryształu

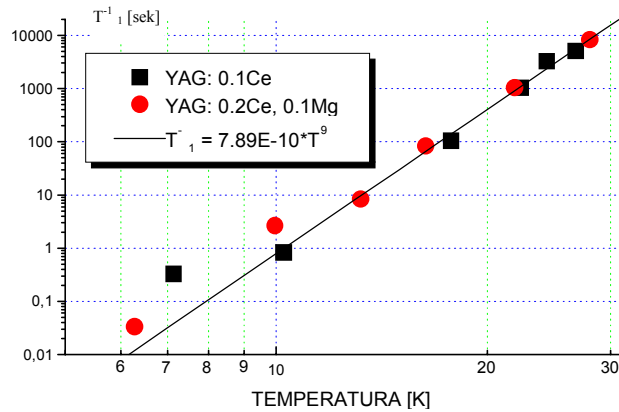


Rys. 9. Temperaturowa zależność szerokości linii EPR w kryształce Ce: YAG (0.1at.%). Dopasowanie: $\Delta H = y_0 + A1 \cdot \exp((x - x_0)/T)$, $\chi^2 = 0.06678$, $y_0 = 1.1$, $x_0 = 35.949$, $A1 = 0.30515$, $T = 4.85739$

Rysunek 10 prezentuje zależność czasu relaksacji spin-sieć dla kryształów Ce: YAG oraz Ce, Mg: YAG. Z dopasowania krzywej eksperymentalnej do rozkładu $1/T_1 = A \cdot T^n$ wynika, że parametr $n=9$, co odpowiada procesowi relaksacji Ramana dla dubletu Kramersa [16].

Eksperymentalnie określone czynniki g pokazuje tabela 3. Zawiera ona również wartości tych czynników podane w pracy [17].

YAG nie domieszkowany nie wykazał żadnego sygnału EPR. Stosunek intensywności widma EPR kryształów YAG: 0.2 at. % Ce oraz 0.1 at. % Ce wyniósł około $1,8 \pm 0,3$.



Rys. 10. Czas relaksacji spin-sieć w kryształach Ce: YAG (0,1at.%)

Intensywność widma EPR kryształu YAG: 0.2 at. % Ce była porównywalna z intensywnością widma kryształu YAG: 0.2 at. % Ce + 0.1 at. % Mg.

Tabela 3

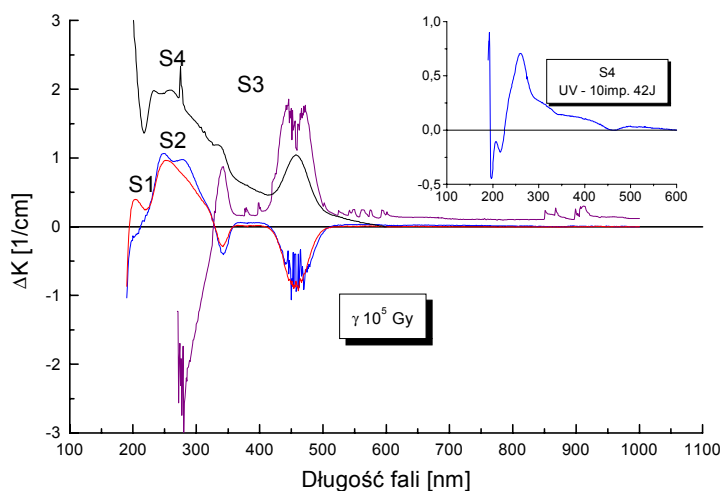
Eksperymentalne wartości czynników Landego.

g_x	g_y	g_z	Literatura
1.872	0.9098	2.738	[17]
1.8729	0.91039(2)	2.73814(3)	ta praca

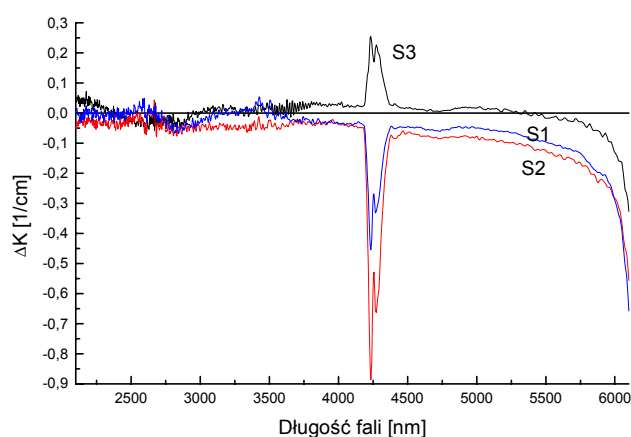
Naświetlenie wszystkich badanych próbek promieniowaniem UV z lampy rtęciowej w temperaturze 14 K powoduje około dwukrotny wzrost intensywności linii EPR. Wygrzanie kryształu w temperaturze 270 K powoduje powrót do sytuacji przed naświetleniem. Proces jest prawie całkowicie odwracalny.

3.3. Dodatkowa absorpcja. Zmiany wartości luminescencji

Wszystkie kryształy otrzymane w procesie opisanym w punkcie 2.1 naświetlone zostały kwantami g dawką 10^5 Gy. Dodatkowe pasma absorpcyjne (DPA) po tych naświetleniach przedstawiają rysunki 11 i 12 w obszarach widmowych UV-VIS oraz IR, odpowiednio. Jak wynika z rysunku 12, koncentracja jonów Ce^{3+} w kryształach YAG: 0.1 at. % Ce i 0.2 at. % Ce maleje po naświetleniu - próbki S1 i S2, ale spadek ten jest mały, rzędu 2%. Przeciwnie jest dla kryształu YAG: 0.2 at. % Ce + 0.1 at. % Mg - próbka S3, gdzie widać wzrost koncentracji jonów Ce^{3+} po naświetleniu (rzędu 4%). Ten sam efekt zauważalny jest również w obszarze widmowym IR, co widać na rys. 12.



Rys. 11. DPA po naświetleniu kwantami γ kryształów Ce: YAG oraz Ce, Mg: YAG dawką 10^5 Gy w obszarze UV-VIS

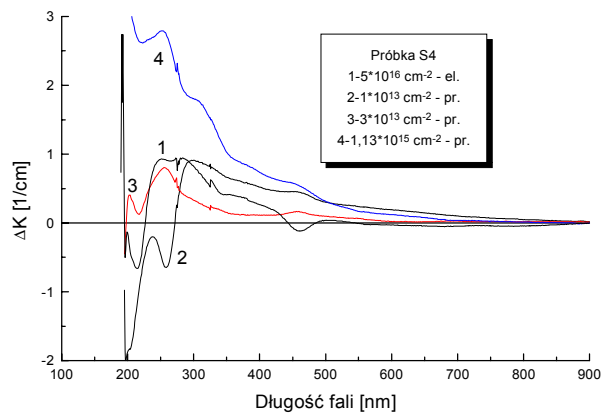


Rys. 12. DPA po naświetleniu kwantami γ dawką 10^5 Gy kryształów Ce: YAG oraz Ce, Mg: YAG w obszarze widmowym IR po odjęciu absorpcji próbki S0

Wyniki te, w sensie fizycznym, są odwrotne do wyników naświetlań przeprowadzonych na kryształach Ce: YAG domieszkowanych cerem na poziomie 0.05 at. % Ce - próbka S4 (rysunek 11). Koncentracja jonów Ce^{3+} w tych kryształach rośnie po naświetleniu kwantami gamma i to o kilkadziesiąt procent. Wstawka,

widoczna na rysunku 11, ilustruje zależność dodatkowej absorpcji w kryształach Ce: YAG (0.05 at. %) (S4) naświetlanym 10 impulsami o energii 42 J promieniowania UV z ksenonowej lampy od długości fali. Widać niewielki spadek koncentracji jonów Ce^{3+} i wzrost koncentracji jonów Fe^{3+} .

Analogiczny efekt (zmiana koncentracji jonów Ce^{3+}) obserwujemy po naświetleniu kryształów Ce: YAG (0.05 at. % Ce) elektronami. Ilustruje to rysunek 13 - krzywa 1. Efekt ten podobny jest do naświetlania tego kryształu promieniowaniem UV (wstawka na rysunku 12).



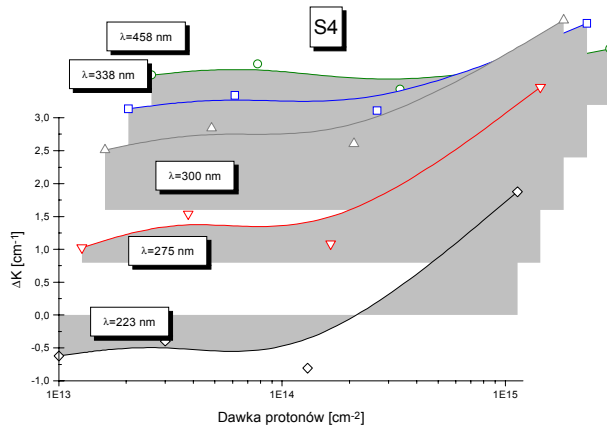
Rys. 13. DPA w kryształach Ce: YAG (0,05at.%), (S4), po naświetleniu go protonami (26MeV) dawkami od $1 \cdot 10^{13}$ do 10^{15} cm^{-2} oraz elektronami (1MeV) dawką $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$

Podobny efekt obserwujemy również po naświetlaniu badanych kryształów protonami. Ilustruje to rysunek 13 - krzywe 2-4. Widać jednak różnicę w charakterze oddziaływania na badany kryształ protonów, elektronów (podobieństwo z UV) i kwantów gamma.

Rysunek 14 ilustruje zmianę dodatkowej absorpcji w kryształach Ce: YAG (0,05 at. % Ce) po naświetleniu ich protonami, w funkcji dawki protonów, dla kilku charakterystycznych długości fal. Długości te odpowiadają maksimum DK, czyli konkretnym defektom w kryształach: 223, 275, 300, 338 i 458 nm.

Pierwsze dwa z nich to jony żelaza, dla 300 nm mamy do czynienia z wakansem tlenowym, a pozostałe to maksima pasm Ce^{3+} [1].

Zmiany w widmie luminescencji kryształów S1..S3 po naświetleniu kwantami g są niewielkie i przejawiają się niewielkim przesunięciem maksimum widma (~530 nm) w kierunku fal krótkich. W kryształach S4 luminescencja po naświetleniu kwantami γ ulega zmianie nawet o 100% [14].



Rys. 14. Zależność dodatkowej absorpcji w kryształce Ce: YAG (0,05at.%Ce) od dawki protonów

Po naświetleniu kryształu S4 protonami, dawką 10^{13} cm^{-2} , obserwuje się wzrost luminescencji (rzędu 30%), natomiast naświetlenie tego kryształu kolejną dawką $3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, prowadzi do spadku wartości luminescencji.

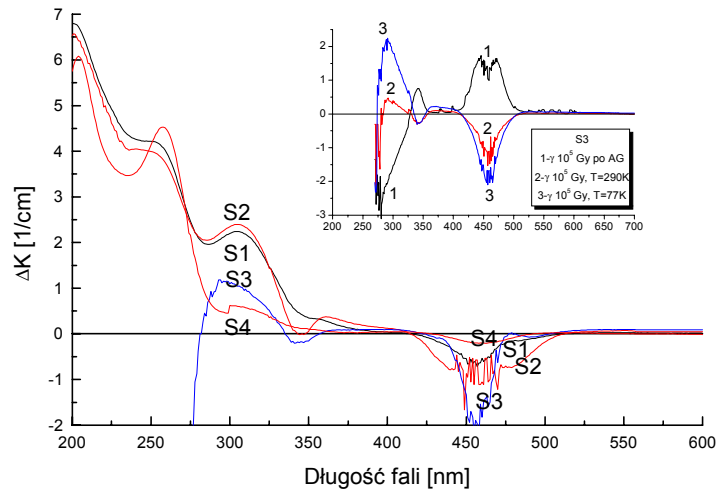
W widmie EPR nie widać zauważalnych zmian po naświetleniu kwantami gamma. W przypadku małych koncentracji ceru jest to uwarunkowane zbyt małą ilością domieszki, zaś w przypadku wyższych koncentracji, małym przyrostem centrów aktywnych (maksymalnie 4%).

3.4. Zmiany absorpcji po wygrzaniu kryształów Ce: YAG oraz Ce, Mg: YAG

Zmiana absorpcji kryształu Ce: YAG po jego wygrzaniu w wysokiej temperaturze w powietrzu wiąże się z faktem, że badane kryształy otrzymano w atmosferze redukcyjnej (przy niedoborze tlenu). Wygrzanie ich w tlenie usuwa część defektów punktowych, ale również wprowadza nowe, co widać na rysunku 15.

Rysunek ten przedstawia zmiany w widmie absorpcji (DPA) po wygrzaniu kryształów Ce: YAG oraz Ce, Mg: YAG, próbki S1...S4, w temperaturze 1400°C przez okres 4 godzin w powietrzu. Widać, że w porównaniu ze zmianami, zachodzącymi w tych kryształach pod wpływem promieniowania gamma (rysunek 11), zmiany po wygrzewaniu w wysokich temperaturach są 2-3 razy większe, szczególnie w pobliżu krótkofalowej krawędzi absorpcji.

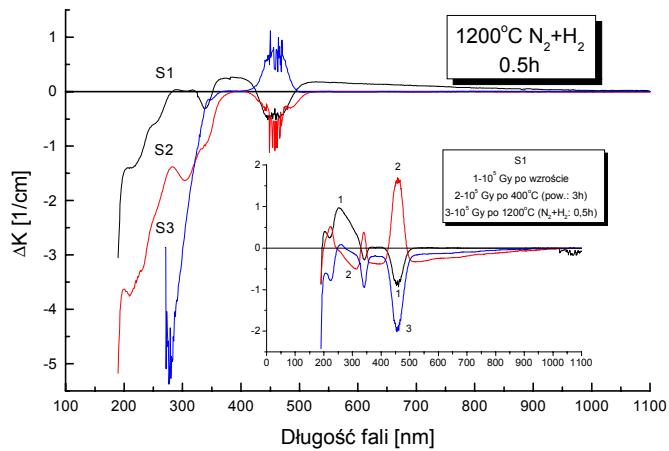
Największe zmiany koncentracji ceru mają miejsce dla kryształu kodomieszkowanego magnezem. Poza tym, jak widać z rysunku 15 zmiany te są proporcjonalne do początkowej koncentracji jonów Ce^{3+} . Wartość ujemna DPA



Rys. 15. DPA w kryształach Ce: YAG po ich wygrzaniu w powietrzu w temperaturze 1400°C przez okres 4 godzin, w obszarze UV-VIS. Wstawka porównuje DPA po naświetlaniu kwantami γ dawką 10^5 Gy (w temperaturze pokojowej) kryształu S3: AG (1) i wygrzanego w 1400°C w powietrzu (2). Krzywa (3) przedstawia DPA kryształu S3 po naświetlaniu kwantami γ dawką 10^5 Gy, przeprowadzonym w temperaturze 77K

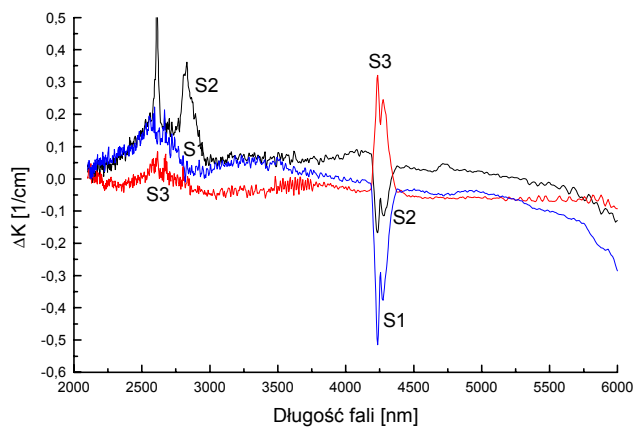
w obszarze 350-500 nm świadczy o tym, że w kryształach, pod wpływem wygrzewania, ma miejsce reakcja: $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$. Naświetlenie kwantami g (w temperaturze pokojowej) kryształów wygrzanych uprzednio w 1400°C w powietrzu, daje DPA takie same jak naświetlenie tych kryształów bezpośrednio po procesie wzrostu, za wyjątkiem kryształu Ce, Mg: YAG (wstawka na rysunku 15). Wstawka na rysunku 15 zawiera również DPA po naświetlaniu kryształu S3 kwantami g, przeprowadzonym w temperaturze ciekłego azotu. Widać, że zmiany absorpcji mają ten sam charakter, co w przypadku naświetlania tego kryształu w temperaturze pokojowej lecz w obszarze <400 nm są one około pięciokrotnie silniejsze.

Rysunek 16 pokazuje zmiany absorpcji w kryształach S1...S3 po ich wygrzaniu w atmosferze redukcyjnej. Widać spadek koncentracji Ce^{3+} w kryształach S1 i S2 oraz wzrost w kryształach S3. Zachowanie się kryształu S3 po wygrzaniu go w atmosferze redukcyjnej potwierdza, że w kryształach tym po wzroście występowała pewna ilość jonów Ce^{4+} . Ponadto, jak widać to na rysunku, wygrzanie w atmosferze redukcyjnej prowadzi do spadku gęstości optycznej kryształów S1...S3 w obszarze UV. Widać też wyraźną różnicę w zachowaniu się kryształów S1...S3. W przypadku pierwszego kryształu, w obszarze widzialnym pojawia się dodatkowa absorpcja o charakterze podobnym do dodatkowej absorpcji w kryształach Nd: YAG [14].



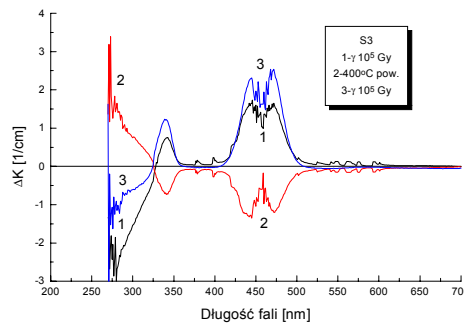
Rys. 16. DPA w kryształach S1..S3 po ich wygrzaniu w mieszaninie N_2+H_2 w $1200^\circ C$ przez okres 0.5 godziny

Rysunek 17 pokazuje zmiany widma absorpcyjnego po wygrzaniu omawianych kryształów w temperaturze $1400^\circ C$, w obszarze widmowym IR, po odjęciu absorpcji próbki S0. Widać, że z trzech pasm absorpcyjnych, które ilustruje rysunek 3, zasadniczym zmianom ulega tylko jedno z nich ($4,2\mu m$), co świadczy o tym, że pasmo to związane jest z jonami ceru (przejścia f-f to pierwsze z tych pasm).

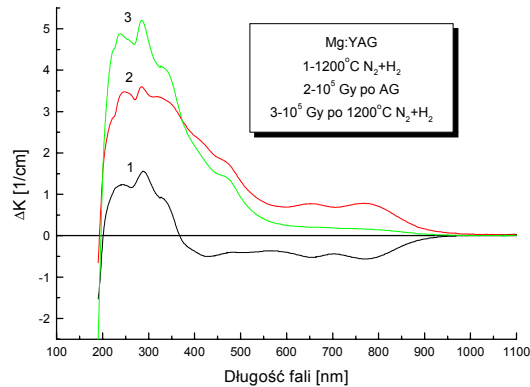


Rys. 17. DPA w kryształach Ce: YAG po ich wygrzaniu w powietrzu w temperaturze $1400^\circ C$ przez okres 4 godzin, w obszarze IR

Przeprowadzono również wygrzewanie kryształów Ce: YAG w temperaturze 400°C po wcześniejszym naświetleniu ich kwantami gamma, a następnie wygrzane próbki ponownie naświetlono kwantami gamma, tą samą dawką, uzyskując krzywe DPA zilustrowane na rysunku 18. Widać całkowite ‘odprężenie’ kryształu S3 po uprzednim naświetleniu go kwantami γ . Po ponownym naświetleniu kryształ reaguje prawie tak samo jak po pierwszym. W przypadku kryształów S1 oraz S2, po wygrzaniu obserwuje się ponowny spadek koncentracji Ce^{3+} , a po ponownym naświetleniu wzrost, oznaczający przeładowanie do wartościowości trzy wszystkich jonów czterowartościowych, powstałych w kryształach w wyniku dwóch pierwszych procesów obróbki.



Rys. 18. DPA po wygrzaniu naświetlonego kwantami γ dawką 10^5 Gy kryształu S3 w temperaturze 400°C i następnie ponownym naświetleniu tą samą dawką



Rys. 19. DPA w kryształach Mg: YAG (0.6 at. %) - próbka S5, naświetlonym kwantami γ dawką 10^5 Gy jako „as grown” (krzywa 2) oraz po uprzednim wygrzaniu w mieszaninie N_2+H_2 w temperaturze 1200°C przez 0.5h (krzywa 3). Krzywa 1 ilustruje DPA po wygrzaniu kryształu S5 w N_2+H_2 .

Rysunek 19 pokazuje DPA w kryształach Mg: YAG (0.6 at. %) po naświetleniu go kwantami γ dawką 10^5 Gy jako „as grown” oraz po uprzednim wygrzaniu w mieszaninie N_2+H_2 . Widać, że wygrzanie tego kryształu w atmosferze redukcyjnej „rozjaśnia” go w obszarze widzialnym (ujemne wartości DPA), a wprowadza centra barwne w UV. Badania tego kryształu przeprowadzono w celu wyjaśnienia roli magnezu jako ko-domieszki.

4. Dyskusja

Krawędź absorpcji dla kryształów YAG domieszkowanych tylko cerem znajduje się <190 nm. Stwierdzono pojawienie się wyraźnych pasm absorpcji dla przejść 4f-5d w obszarze UV (200-250 nm) oraz widzialnym: (320-360 nm) i (400-525 nm) - rysunek 2. Pierwsze trzy przejścia: 211, 227 oraz 266 nm nie występują w kryształach ko-domieszkowanych Mg, gdyż krawędź absorpcji tego kryształu wynosi 270 nm.

Maksyma absorpcji dla długości fali 340 nm w obu kryształach, o tej samej koncentracji ceru, pokrywają się, zaś maksimum absorpcji dla długości fali 458 nm jest niższe dla kryształu ko-domieszkowanego magnezem i niższe, co oczywiste, dla kryształu o niższej zawartości ceru. Pasma absorpcyjne w obszarze UV dla kryształu Ce: YAG domieszkowanego cerem na poziomie 0.05at.%, jak widać z rysunku 2, były bardzo słabo widoczne. Dla koncentracji 0.1at.% i 0.2at.% są one bardzo silne. Jak widać z rysunku 3, absorpcja w/w kryształów w obszarze podczerwieni istotnie się różni. Można wyróżnić charakterystyczne pasma dla długości fali: 2610 nm, 2823 nm, 4236-4268 nm oraz 4721 nm. Charakterystyczne jest też pasmo 4236-4268 nm, odpowiadające prawdopodobnie jonom Ce^{4+} . Z rysunku tego widać, że jonów tych jest więcej w kryształach ko-domieszkowanych magnezem. Pozostałe pasma związane są z różnymi defektami sieci kryształu YAG, w tym również z jonami ceru w połączeniach międzywęzłowych.

Na rysunku 5 pokazano luminescencję kryształów Ce: YAG domieszkowanych cerem 0.2 at. % i Mg 0.1 at. %. Widać, że luminescencja kryształu ko-domieszkowanego magnezem (dla tego samego pobudzenia, 455 nm) jest nieco niższa. Jakościowo, kryształy domieszkowane Ce na poziomie 0.2at.% oraz Ce (0.2at.%) i Mg (0.1at.%) niczym się nie różnią. W porównaniu z niżej domieszkowanym kryształem (0,1 at. % Ce), maksimum luminescencji (~ 530 nm) w kryształach 0,2at.%Ce przesunęło się w stronę fal dłuższych o kilka nm.

DPA po naświetleniu kryształów Ce: YAG kwantami γ , protonami i elektronami oraz obróbce termicznej pokazują, że w badanych próbkach, pod działaniem promieniowania jonizującego, zachodzą zmiany koncentracji jonów Ce^{3+} . Zmiana koncentracji ceru trójwartościowego po naświetleniu kwantami γ w obu typach kryształów (nisko i wysoko-domieszkowanych) związana jest z obecnością w nich, poza jonami Ce^{3+} , jonów Ce^{4+} , które prawdopodobnie w kryształach nisko-

domieszkowanych podstawiają się w miejsce Y^{3+} , zaś w kryształach wysoko domieszkowanych również w położeniach międzywęzłowych.

W pierwszym przypadku mamy do czynienia z przejściem $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$, zachodzącym w wyniku efektu Comptona, w drugim mamy do czynienia z jonizacją jonów Ce^{3+} ulokowanych w międzywęzłach. Wyjątkiem jest tu kryształ Ce, Mg: YAG, który wobec obecności kompensującej nadmiarowy ładunek domieszki Mg, wykazuje obecność jonów Ce^{4+} . Kryształ ten, po naświetleniu kwantami γ , zachowuje się tak samo jak kryształ o małej koncentracji ceru. Rezultaty obliczeń zmian względnych koncentracji jonów Ce^{3+} po naświetleniu, pokazane w tabeli 2, świadczą o zależnej od koncentracji początkowej, zmianie koncentracji jonów ceru w kryształach Ce: YAG oraz Ce, Mg: YAG.

Naświetlanie kryształów Ce: YAG elektronami o energii nadprogowej, daje inne efekty, aniżeli miało to miejsce w przypadku naświetlania kwantami γ . Z rysunku 13 - krzywa 1 - widać, że przy tej dawce elektronów (10^{16} cm^{-2}) i energii (1MeV), mamy do czynienia głównie z efektem jonizacji bezpośredniej zarówno jonów Fe^{2+} jak i Ce^{3+} . Takie same zjawisko obserwujemy dla tych kryształów naświetlanych promieniowaniem UV (wstawka na rysunku 11).

Naświetlanie protonami wprowadza do kryształów Ce: YAG oraz Ce, Mg: YAG trojakiemu rodzaju defekty radiacyjne. Dla dawki 10^{13} cm^{-2} - krzywa 2, rysunek 13 - oddziaływanie ma ten sam charakter co w przypadku kwantów γ - rysunek 11, tzn. **przeładowanie jonów** Fe^{3+} do Fe^{2+} oraz jonów Ce^{4+} do Ce^{3+} . Wzrost luminescencji po naświetleniu kryształu S4 tą dawką tłumaczy wzrost koncentracji jonów Ce^{3+} w wyniku efektu przeładowania jonów ceru czterowartościowego. Dla dawki $3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ - krzywa 3, rysunek 13 - pojawia się dodatkowy efekt, **bezpółśrednia jonizacja jonów** Fe^{2+} i Ce^{3+} . Widać przy tym efekt nasycenia zmian związanych z przeładowaniem domieszek. Tym efektem można również tłumaczyć spadek luminescencji obserwowany dla tej wartości dawki. Dla wyższych dawek, defektów punktowych spowodowanych sprężystym oddziaływaniem protonów z jonami kryształu (**defekty Frenkla**) jest tak dużo, że tworzą one bezstrukturalne widmo DPA w obszarze UV-VIS - krzywa 4, rysunek 13. Obserwuje się również dalszy spadek wartości luminescencji próbki S4.

Z rysunku 14 widać, że dla małej wartości dawki protonów, do 10^{14} cm^{-2} , w kryształach Ce: YAG pod wpływem protonów, zachodzą głównie efekty przeładowania domieszek aktywnych (cer, żelazo), prowadzące do spadku ich walencyjności. W wyniku tego typu oddziaływania występuje narastanie krzywej ΔK . Dalej, dla większych dawek, krzywa ΔK osiąga maksimum, a następnie zaznacza się jej spadek, który można tłumaczyć nakładającymi się efektami zjawisk przeładowania i przemieszczenia jonów oraz jonizacji, dotyczącymi tej samej domieszki. Powyżej dawki 10^{14} cm^{-2} , ΔK liniowo rośnie, co oznacza, że dominującym efektem oddziaływania protonów z kryształem staje się powstawanie par Frenkla, czyli defektów przemieszczenia różnych jonów. Jak widać z rysunku 14, liniowy wzrost ΔK jest

silniejszy dla krótszych długości fal. Dla krótszych długości fal obserwuje się też rozjaśnienie kryształu po naświetleniu, związane z obecnością w kryształce Ce: YAG jonów żelaza.

Zmiany luminescencji w kryształach Ce: YAG oraz Ce, Mg: YAG w bardzo istotny sposób zależą od koncentracji tych kryształów przed naświetlaniem. Dla małej koncentracji - do 0.05at.% - obserwujemy istotny wzrost luminescencji (~100%), co spowodowane jest dużym przyrostem centrów aktywnych, wynikającym z efektu przeładowania $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ [14, 15]. Dla dużej wyjściowej (po procesie wzrostu kryształu) koncentracji jonów Ce^{3+} , przyrost koncentracji ceru obserwuje się tylko w przypadku kryształu Ce, Mg: YAG i jest on relatywnie dużo niższy (~4%). Zmiany w widmie luminescencji są niewielkie i przejawiają się niewielkim przesunięciem maksimum widma (~530 nm) w stronę fal krótkich.

Zmiany DPA po wygrzaniu kryształów S1...S4 w wysokiej temperaturze (1400°C - rysunek 15), w atmosferze utleniającej, świadczą o tym, że we wszystkich badanych kryształach rośnie koncentracja ceru czterowartościowego (DPA w obszarze do 400 nm). W kryształach wysoko-domieszkowanych cerem wygrzewanie powoduje również powstanie stanu metastabilnego, w którym część jonów ceru o wartościowości trzy, lokuje się w położeniach międzywęzłowych. Świadczy o tym efekt jonizacji, obserwowany w kryształach S1..S3 po naświetleniu kwantami γ dawką 10^5 Gy kryształów uprzednio wygrzanych w 1400°C w powietrzu (wstawka na rysunku 15). Obniżenie temperatury naświetlania badanych kryształów do 77 K prowadzi do około 5-krotnego wzrostu dodatkowej absorpcji dla $\lambda < 400$ nm.

Zmiany DPA, po wygrzaniu kryształów S1...S3 w wysokiej temperaturze (1200°C - rysunek 16), w atmosferze redukcyjnej, świadczą o tym, że we wszystkich badanych kryształach, w obszarze UV, występuje efekt „rozjaśnienia” kryształów. Zmiany te potwierdzają występowanie po procesie wzrostu jonów Ce^{4+} w kryształach S3 i brak tych jonów w kryształach S1 i S2.

Zmiany DPA w kryształach Mg: YAG (rys. 19) świadczą o tym, że w obecności magnezu, w kryształce YAG, należy spodziewać się występowania w widmie absorpcji szerokiego pasma DPA, sięgającego do około 1000 nm, które przekrywa się z pasmem charakterystycznym dla jonów Ce^{3+} (458 nm). W wyniku oddziaływania jonów Mg^{2+} i Ce^{3+} w sieci YAG należy więc oczekiwać zmiany wartościowości jonów ceru (3-4), ale również, co widać na rysunku 2, przesunięcia krótkofalowej krawędzi absorpcji.

Obserwowany po naświetleniu badanych kryształów (zarówno „as grown” jak i wcześniej naświetlonych kwantami γ) promieniowaniem UV wzrost intensywności linii EPR świadczy o tym, że promieniowanie to zmienia w sposób istotny koncentrację jonów Ce^{3+} w kryształce.

Otrzymane rezultaty można wyjaśnić w następujący sposób. Dla danych warunków wzrostu (metoda wzrostu, czystość wsadu, atmosfera wzrostu, parametry technologiczne), w kryształce powstaje określony podsystem defektów punktowych

(zbiór jonów domieszkowych, defektów, typu wakansów, defektów międzywęzłowych), który po zakończeniu procesu wzrostu jest elektrycznie zbilansowany i znajduje się w stanie metastabilnym. Oddziaływanie czynników zewnętrznych, w naszym przypadku radiacji i obróbki termicznej, może doprowadzić do przejścia podsystemu defektowego kryształu z jednego stanu metastabilnego do innego. Przy tym defekty punktowe mogą zmienić swój stan ładunkowy.

Wzajemnie odwrotne zmiany stanu ładunkowego $Ce^{3+} \leftrightarrow Ce^{4+}$ obserwowano wcześniej w kryształach $Lu_2O_3:Ce$ przy ich wygrzewaniu w różnych atmosferach [11]. W pracy tej pokazano również, że pojawienie się w kryształach jonów Ce^{4+} zwiększa pochłanianie w obszarze widma $\lambda < 350$ nm, gdzie umiejscawia się pasmo transportu ładunku między jonami tlenu i jonami Ce^{4+} . Analogiczny obraz obserwuje się i w naszych próbkach.

Obecność jonów Ce^{4+} w kryształach YAG: Ce zaraz po wzroście (as grown) można wyjaśnić tym, że w roli jednego z materiałów wyjściowych wykorzystuje się CeO_2 i przy syntezie wsadu nie wszystkie jony Ce przechodzą w stan trójwartościowy.

Jeśli zaś chodzi o obserwowane w widmie DPA szerokie pasmo (w obszarze widmowym do 400 nm), to jego powstanie może być uwarunkowane również wytworzeniem innych centrów barwnych (centra typu F, centra dziurowe w pobliżu defektów podsiatki kationowej, przeładowanie niekontrolowanych domieszek itp.)

5. Wnioski

Opisano warunki otrzymywania kryształów YAG, Ce: YAG, Mg: YAG oraz Ce, Mg: YAG metodą Czochralskiego oraz pokazano charakterystyki optyczne kryształów: Ce: YAG (0.05 at. % Ce^{3+}), Ce: YAG (0.1 at. % Ce^{3+}), Ce: YAG (0.2 at. % Ce^{3+}), Mg: YAG (0.6 at. % Mg^{2+}) oraz Ce, Mg: YAG (0.2 at. % Ce^{3+} , „+” 0.1 at. % Mg^{2+}). Otrzymane kryształy są dobrej jakości, jak można sądzić choćby po wartości szerokości linii EPR: 11 Gs, przy 8 Gs opisanych w pracy [17].

Obserwowano eksperymentalnie, że w kryształach Ce: YAG oraz Ce, Mg: YAG, pod działaniem promieniowania γ , elektronów i protonów zachodzi zmiana koncentracji jonów Ce^{3+} w wyniku zjawiska, prowadzącego do efektu przeładowania $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ (efekt Comptona dla kwantów γ). Korzystając z zależności Smakuly określono rzeczywistą koncentrację ceru w badanych kryształach przed i po procesie ich obróbki radiacyjnej. W przypadku naświetlania badanych kryształów kwantami gamma, zmiana ta jest rzędu 50% dla kryształów niskodomieszkowanych (0.05 at. % Ce) oraz rzędu 4% dla kryształów wysokodomieszkowanych (0.1 at. % Ce i więcej) i zależy od początkowej koncentracji jonów ceru. Zmiana ta pociąga za sobą zmianę luminescencji badanych kryształów, zależną od wyjściowej (po procesie wzrostu kryształu) koncentracji jonów Ce^{3+} ,

jak również od rodzaju wykorzystanego do naświetlania tych kryształów promieniowania.

Zmianę tą obserwuje się również po procesach wygrzewania badanych kryształów w atmosferach utleniającej i redukującej, przeprowadzonych bezpośrednio po procesie ich wzrostu, jak i po wcześniejszym naświetleniu kwantami gamma.

Obserwowano również, zależne od dawki protonów i elektronów, defekty radiacyjne, powstałe w wyniku przeładowania, jonizacji i przemieszczenia jonów kryształów Ce: YAG oraz Ce, Mg: YAG. Stwierdzono, że w badanych kryształach typu S1 i S2 jony Ce^{3+} występują również w położeniach międzywęzłowych i to one w pierwszej kolejności zmieniają swoją walencyjność w procesie obróbki radiacyjnej i termicznej. Dla strumienia protonów określono zależność wartości dodatkowej absorpcji w nisko-domieszkowanym kryształce Ce: YAG od dawki protonów.

Z przeprowadzonych pomiarów widma ESR wynika, że w płaszczyźnie (111) obserwuje się sześć możliwych położzeń jonów ceru w kryształach Ce: YAG, zaś w płaszczyźnie (110) cztery. Wyznaczono zależności czasu relaksacji spin-sieć, a także szerokości linii widmowych EPR od temperatury. Naświetlanie promieniowaniem UV, pochodzącym od lampy rtęciowej, powoduje około dwukrotny wzrost intensywności linii EPR. Zjawisko to wiąże się prawdopodobnie z oddziaływaniem promieniowania UV na badane kryształy: w wyniku efektu Comptona efektywna koncentracja jonów Ce^{3+} rośnie.

Obserwowano także zmianę struktury przejść elektronowych w jonach ceru po ko-domieszkowaniu kryształu Ce: YAG magnezem.

Należy stwierdzić, że kryształy YAG domieszkowane cerem o koncentracji przekraczającej 0.1 at. % wykazują się wysoką odpornością na oddziaływanie radiacji.

Artykuł wpłynął do redakcji w dniu 17.02.1998. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w kwietniu 1998r.

LITERATURA

1. А.О. Матковский, Д. Ю. Сугак, С.Б. Узбиский, О.И. Шпотюк, Е.А. Черный, Н.М. Вакив, В.А. Мокрицкий, "Воздействие ионизирующих излучений на материалы электронной техники", Lwow, Swit, 1994, p. 212
2. М.Р. Бедиллов, Х.Б. Бейсембайева, П.К. Хабибилаев, Р. П. Саидож, "Влияние флуэнса электронов на работу лазера YAG:Nd", Укр. Физ. Журн., 1986, 31(1), 59-65
3. Г.Н. Пирогова, В.Э. Крицкая, Н.А. Анисимов, Л.Г. Демяшкина, "Влияние радиации на оптические свойства алюминиевых гранатов", Неорг. Материалы., 1975, 11(10), 1812-1817
4. J. Kvapil, Jos. Kvapil, B. Perner, J. Kubelka, B. Manek oraz V. Kubecek, "Laser properties of YAG :Nd, Cr, Ce", Czech. J. Phys., 1984, B34, 581-588
5. J. Mares, "Energy transfer in YAIG: Nd codoped with Ce", Czech. J. Phys., 1985, B35, 883-891

6. Ковалева Н.С., Иванов А.О., Дубровина Э.П., "Связь образования радиационных центров окраски с ростовыми дефектами в кристаллах ИАГ:Nd", *Квант. электроника*, 1981, **8**(11), 2433-2438
7. T. Tomiki, H. Akamine, M. Gushiken, Y. Kinjoh, M. Miyazato, T. Miyazato, N. Toyokawa, M. Hiraoka, N. Hirata, Y. Ganaha oraz T. Futemma, "Ce³⁺ centers in Y₃Al₅O₁₂ (YAG) single crystals", *J. Phys. Soc. Japan*, 1991, **60**(7), 2437-2445
8. D. L. Dexter, "Absorption of light by atoms in solids", *Phys. Rev.*, 1956, **101**(1), 48
9. А.А. Каминский, "Лазерные кристаллы", Москва, *Наука*, 1975, 215
10. G. A. Slack, S. L. Dole, V. Tsoukala oraz G. S. Nolas, "Optical absorption spectrum of trivalent cerium in Y₂O₃, Ba₂GdTaO₆, ThO₂ and related compounds", *J. Opt. Soc. Am. B*, 1994, **11**(6), 961-974
11. W. M. Yen, S. Basun, U. Happek oraz M. Raukas, "Luminescence and photoconductivity of cerium compounds", *Acta Physica Polonica A*, 1996, **90**(2), 257-266
12. S.M. Kaczmarek, D.J. Sugak, A.O. Matkovskii, Z. Moroz, M. Kwaśny, A.N. Durygin, 'Radiation induced recharging of cerium ions in Nd, Ce:Y₃Al₅O₁₂ single crystals', *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **132** (1997) 647-652
13. S. M. Kaczmarek, M. Kwaśny, M. Malinowski, Z. Moroz, "Excitation-emission spectra of laser materials for UV-VIS range", STL'96, 22-24, *Proc. of SPIE*, vol. **3186**, 51-55, 1997
14. S. M. Kaczmarek, M. Kwaśny, A. O. Matkovskii, D. Yu. Sugak, Z. Mierczyk, Z. Frukacz, J. Kisielewski, "Effect of increase of Ce³⁺ ions content after gamma irradiation of Ce and Ce, Nd doped YAG single crystals", *Biuletyn WAT*, **8**, 1996, 93.
15. S. M. Kaczmarek, M. Kwaśny, J. Kisielewski, Z. Moroz, A.O. Matkovskii, D. Yu. Sugak, "Gamma-induced effect of recharging: Ce⁴⁺ → Ce³⁺ in Ce and Nd doped YAG crystals", *Proc. SPIE*, vol. **3178**, pp. 279-282
16. A. Abragam, B. Bleaney, „Electron Paramagnetic Resonance of transition Ions”, Clarendon Press-Oxford, 1970, 60-66
17. H.R. Lewis, „Paramagnetic Resonance of Ce³⁺ in Yttrium Aluminium Garnet”, *Journal of Applied Physics*, vol. **37**, No. 2, 1966, 739-742

Синтез и оптические свойства монокристаллов иттрий-алюминиевого граната легированного церием.

РЕЗЮМЕ Описаны условия роста кристаллов ИАГ легированных церием и магнием методом Чохральского. Показаны оптические характеристики этих кристаллов в широкой области от УФ по ИК. Кристаллы освещено квантами гамма, электронами и протонами следя за изменениями абсорбционного и люминесцентного спектра. Особенности изменения обнаружено после освещения исследованных кристаллов квантами гамма. В области межконфигурационных переходов характерных церию (338 и 458 nm) видны дополнительные полосы которые свидетельствуют о росте концентрации церия. Величина этого роста зависит от начальной концентрации церия в кристалле. Для кристаллов легированных церием: 0.05 ат. %, изменение люминесценции изза этого роста достигает 50%. Для кристаллов освещенных протонами дополнительные полосы в функции дозы определены. Исследования спектров парамагнитного резонанса проведено. Величины г-тензора составляют: $g_x=1.8729$, $g_y=0.91039(2)$ и $g_z=2.73814(3)$.

S. KACZMAREK
R. JABŁOŃSKI
M. KWAŚNY
S. WARCHOŁ

J. KISIELEWSKI
Z. MOROZ
T. ŁUKASIEWICZ
J. WOJTKOWSKA

Growth and optical properties of yttrium-aluminum garnet single crystals doped with cerium and magnesium

Abstract. Crystal growth conditions of pure YAG and YAG single crystals doped with Ce and Mg ions: Ce: YAG (0.05, 0.1, 0.2 at. % Ce), Mg: YAG (0.6 at. %) and Ce, Mg: YAG (0.2 at. % Ce, 0.1 at. % Mg) were described. Influence of different types of ionizing radiation (γ -quanta, electrons, protons) on absorption and luminescence of the crystals was investigated. Increase in concentration of Ce^{3+} ions after ionizing radiation treatment was stated that depend on starting concentration of Ce ions and the type of the radiation. ESR measurements of the above crystals were also performed. Lande factors are: $g_x=1.8729$, $g_y=0.91039(2)$ and $g_z=2.73814(3)$. Ce, Mg: YAG single crystal show displacement in the position of a short-wave absorption edge of the order of 100 nm with respect to Ce: YAG ones.