

CHARAKTERYZACJA MONOKRYSTAŁÓW ZA POMOCAŃ ANALIZY ZMIAN WŁAŚCIWOŚCI OPTYCZNYCH PO WYGRZEWANIU I NAŚWIETLANIU PROMIENIOWANIEM JONIZUJĄCYM (UV, GAMMA, ELEKTRONY, PROTONY, CZĄSTKI ALFA)

Sławomir Maksymilian Kaczmarek
Instytut Optoelektroniki WAT, 00-908 Warszawa, Kaliskiego 2

W pracy przedstawiono rodzaj i zakres zmian obserwowanych w widmach absorpcji, luminescencji, EPR i RBS monokryształów laserowych YAG, YAP, GGG, SLGO, LiNbO₃, LiTaO₃, YVO₄, LiF, CaF₂ i LaGaO₃ domieszkowanych jonami ziem rzadkich i metali przejściowych po naświetleniu ich promieniowaniem jonizującym UV, gamma, elektrony, protony i wygrzaniu w atmosferze utleniającej i/lub redukcyjnej. Zmiany te zarejestrowano również w charakterystykach emisyjnych niektórych laserów: Nd:YAG, Nd:GGG, Nd:SLGO, Er:YAG, Cr,Tm,Ho:YAG

1. WSTĘP

Charakteryzacja monokryształów polega w ogólności na określeniu ich właściwości fizycznych i chemicznych przy pomocy różnych metod - optycznych, elastooptycznych, chemicznych, magnetycznych, rentgenowskich i innych. W przypadku kryształów stosowanych jako materiały czynne laserów, klasyczna charakteryzacja dokonywana przy pomocy metod optycznych może okazać się niewystarczająca. Szczególnie wtedy, gdy lasery te wykorzystywane mają być w warunkach silnych zewnętrznych pól radiacyjnych, co ma miejsce np. w przestrzeni kosmicznej [1, 2]. W klasycznie pompowanych (lampa kryptonowa lub ksenonowa) układach laserowych, istotnym problemem technicznym stały się centra barwne generowane przez promieniowanie UV zawarte w widmie emisji powyższych lamp [3]. Wkrótce okazało się, że pozostałe rodzaje promieniowania jonizującego, które mogą oddziaływać na układy laserowe (gamma, elektrony, protony, neutrony), również generują w materiałach aktywnych i innych elementach optycznych (płytki światłodzielące, modulatory itp.) centra barwne, które zmieniają w istotny sposób charakterystyki emisyjne laserów [4]. Ponadto, domieszki aktywatorów, domieszki niekontrolowane, a nawet jony sieci,

zmieniają swoją walencyjność i tym samym zmieniają właściwości emisyjne materiałów aktywnych.

Aby powyższe procesy badać w warunkach laboratoryjnych, trzeba posłużyć się (poza naświetlaniem) metodą wygrzewania, która pozwala częściowo lub całkowicie (w zależności od zastosowanej temperatury i czasu wygrzewania) wyeliminować powstałe po napromieniowaniu centra barwne z jednej strony, a z drugiej, w zależności od rodzaju zastosowanej atmosfery wygrzewania (utleniająca lub redukcyjna), zmienić strukturę defektową kryształów przed napromieniowaniem. Dopiero zastosowanie obu metod, naświetlania i wygrzewania, pozwala określić z jakim mechanizmem oddziaływania promieniowania jonizującego mamy do czynienia - czy z jonizacją, czy z rekombinacją, czy też z defektami Frenkla i w związku z tym w którą stronę zachodzi zmiana walencyjności jonów. Widma optyczne (absorpcji, luminescencji, radioluminescencji, termoluminescencji), których zmiany obserwujemy po procesach naświetlania i wygrzewania pozwalają zaś określić jakie jony zmieniają swoją walencyjność i na ile istotna jest ta zmiana. W przeprowadzonych eksperymentach zastosowaliśmy zarówno kolejne naświetlanie (wyższą dawką) za każdym razem innych próbek tego samego materiału jak i kumulowanie dawki naświetlania w jednej próbce. Wygrzewanie kryształów przeprowadziliśmy w atmosferach utleniającej (1000-1400°C, powietrze) oraz redukcyjnej N_2+H_2 (1000-1200°C) w zastosowaniu do kryształów po wzroście, jak również wygrzewanie w atmosferze utleniającej powietrza w temperaturze 400°C ($Y_3Al_5O_{12}$) lub 800°C ($LiNbO_3$, $LiTaO_3$) w zastosowaniu do kryształów uprzednio naświetlonych kwantami gamma.

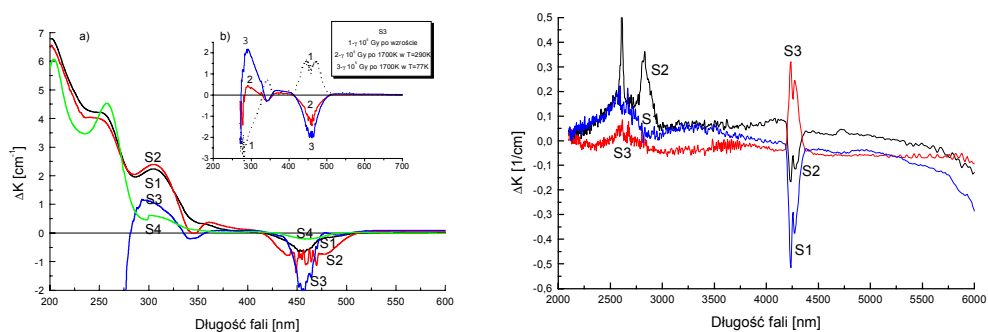
Jako pomocnicze wykorzystujemy techniki EPR (elektronowy rezonans paramagnetyczny) i RBS (rozpraszanie Rutherforda cząstek alfa). Wyniki badań uzyskane przy pomocy tych technik, w połączeniu z obserwacją zmian widm absorpcji i luminescencji, pozwalają w miarę jednoznacznie (zależy to od koncentracji domieszki) określić położenie domieszek aktywnych w sieci badanego kryształu i potwierdzić zaobserwowane optycznie zmiany ich walencyjności (naświetlenie elektronami próbek do badań RBS).

W pracy tej pokazujemy rodzaj i zakres zmian obserwowanych w monokryształach laserowych: $Y_3A_5O_{12}$ (YAG), $YAlO_3$ (YAP), $SrLaGa_3O_7$ (SLGO), $SrGdGa_3O_7$ (SGGO), $Gd_3Ga_5O_{12}$ (GGG), $LiNbO_3$, $LiTaO_3$, YVO_4 , LiF , CaF_2 , $LaGaO_3$ domieszkowanych jonami ziem rzadkich: Nd, Er, Pr, Tm, Ho, Yb, Dy i metali przejściowych: Cr, Co, Cu, Mn po naświetleniu ich promieniowaniem jonizującym - UV, gamma z komory ^{60}Co , elektronami z akceleratora Van de Graaffa, protonami z cyklotronu C-30, cząstkami alfa oraz wygrzaniu w atmosferze utleniającej i redukcyjnej. Zmiany te rejestrujemy w widmach absorpcji, luminescencji, termoluminescencji, radioluminescencji, (EPR) – widmach rezonansu elektronowo-paramagnetycznego, (RBS) – widmach rozpraszania wstecznego cząstek alfa oraz w charakterystykach emisyjnych niektórych laserów. Celem przeprowadzonych badań było scharakteryzowanie odporności materiałów i układów laserowych na różne rodzaje promieniowania jonizującego (zmiana absorpcji, walencyjności jonów sieci oraz jonów domieszek aktywnych optycznie: domieszek aktywatora i niekontrolowanych, luminescencji, emisji promieniowania laserowego – degradacja właściwości), jak również

określenie możliwości poprawy charakterystyk optycznych badanych materiałów w wyniku powstania sensybilizujących centrów barwnych (transfer energii od centrów barwnych do poziomu wzbudzonego domieszki aktywnej) lub dodatkowych domieszkowych centrów sensybilizujących.

2. WYGRZEWANIE KRYSZTAŁÓW

W zależności od rodzaju atmosfery, wygrzewanie prowadzi do określonej zmiany struktury defektowej kryształów. Niektóre centra barwne znikają, inne pojawiają się. Najlepiej zmiany te widać po naświetleniu kryształów wygrzanych wcześniej w dwu różnych atmosferach (utleniającej i redukcyjnej) kwantami gamma. Generowane przez kwanty gamma - w wyniku efektu Comptona - elektrony wtórne przeładowują istniejące w kryształach po procesie wzrostu defekty punktowe. Ilustrują to rysunki 1 - 3, gdzie dla kryształów Ce:YAG pokazano dodatkowe pasma absorpcji po wygrzaniu w powietrzu w temperaturze 1400°C (Rys. 1, 2) w dwóch różnych zakresach widmowych oraz w mieszaninie wodoru i azotu w 1200°C (rys. 3) [5].

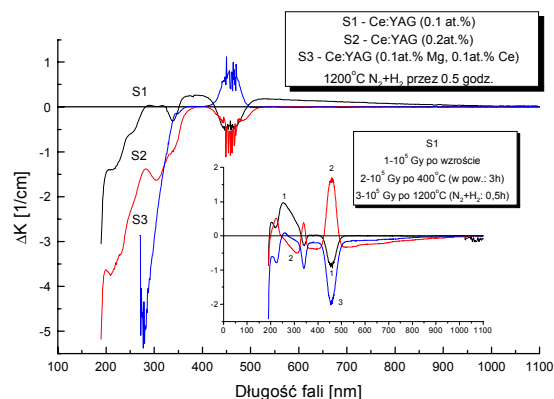


Rys. 1. Dodatkowa absorpcja w obszarze UV-VIS w kryształach Ce:YAG (S1-0.1at.%Ce, S2-0.2at.%Ce, S3-0.1at.5Ce i o.1at.%Mg, S4-0.05at.%Ce) po wygrzaniu ich w powietrzu w temperaturze 1400°C przez 3 godziny. We wstawce do rysunku 1 – dodatkowa absorpcja w kryształach S3 po kolejnym naświetleniu go kwantami gamma dawką 10⁵ Gy

Rys. 2. Dodatkowa absorpcja w obszarze IR w kryształach Ce:YAG (oznaczenia jak dla rysunku 1) po wygrzaniu ich w powietrzu w temperaturze 1400°C przez 3 godziny

W zasadzie centra barwne lokują się w ultrafioletowej i widzialnej części widma absorpcji, jednak gdy obserwuje się zmianę walencyjności domieszki aktywnej, czy też niekontrolowanych, to pewne zmiany widoczne są również w podczerwieni. Wstawki do tych rysunków pokazują centra barwne powstające w kryształach uprzednio wygrzanych, naświetlonych kwantami gamma. Poza centrami barwnymi w pobliżu krawędzi absorpcji widać na tym rysunku również zmiany koncentracji jonów Ce³⁺ (pasma 338nm i 458nm). Zmiany te obserwuje się jako spadek (ujemna wartość dodatkowej absorpcji) lub wzrost (dodatnia wartość dodatkowej absorpcji) intensywności pasm absorpcji z maksimum dla 338nm i 458nm, którym odpowiadają przejścia elektronowe w jonach ceru. Widać, że wygrzewanie w tlenie prowadzi do jonizacji Ce³⁺. Obecność jonów Ce⁴⁺ jako efektu tej jonizacji potwierdza wzrost intensywności pasm dla ok. 2500nm w podczerwieni (Rys. 2), które charakteryzują przejścia typu f-f. Efekt

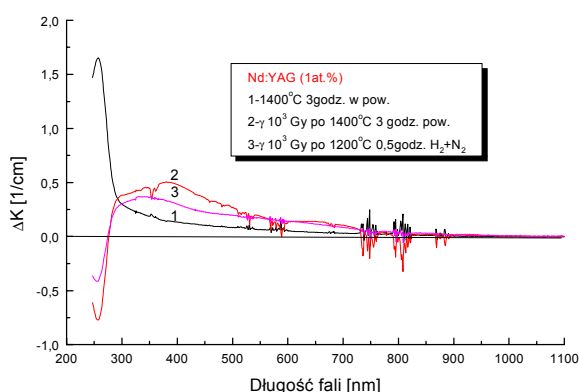
oddziaływania kwantów gamma zależy od tego, czy w kryształach występują jony kompensujące ładunek nadmiarowy (Ca^{2+} , Mg^{2+}), czy też nie.



Rys. 3. Dodatkowe pasma absorpcji w kryształach Ce:YAG (oznaczenia jak na rysunku 1) po wygrzaniu go w mieszaninie N_2+H_2 przez 0.5 godziny. We wstawce – dodatkowa absorpcja w kryształach S1 po kolejnym naświetleniu go kwantami gamma dawką 10^5 Gy

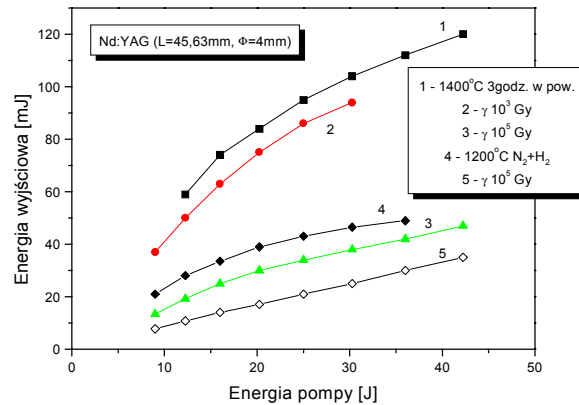
Podobną zależność zmiany walencyjności w obecności jonów kompensujących nadmiarowy ładunek widać na Rys. 3, gdzie przedstawiono widma dodatkowej absorpcji kryształu Ce:YAG po wygrzaniu go w atmosferze redukcyjnej. Dla kryształu Ce:YAG kodomieszkowanego magnezem, obserwujemy odwrotną (wzrost koncentracji jonów Ce^{3+}) zmianę po naświetleniu kwantami gamma, w stosunku do kryształu Ce:YAG bez tej domieszki.

Poza centrami barwnymi, zmianą walencyjności domieszek aktywnych, w kryształach YAG obserwuje się również zmianę walencyjności domieszek niekontrolowanych, takich jak np. żelazo. Na Rys. 1 i 3 zmiany te dotyczą pasma z maksimum dla około 260nm. Wygrzewanie w powietrzu zwiększa koncentrację jonów Fe^{3+} , podczas gdy wygrzewanie w wodrze redukuje jony Fe^{3+} do Fe^{2+} . Jony żelaza obecne są w kryształach YAG w obu stanach walencyjnych jednocześnie jako domieszki niekontrolowane. Wygrzewanie w określonej atmosferze zmienia jedynie ich wzajemne proporcje ilościowe.



Rys. 4. Dodatkowe pasma absorpcji monokryształu Nd:YAG (1at.%) po wygrzaniu go w powietrzu w temperaturze 1400°C przez 3godz. (1), naświetleniu go kwantami gamma dawką 10^3 Gy (2) oraz naświetleniu go kwantami gamma tą samą dawką, ale po uprzednim wygrzaniu go w atmosferze redukcyjnej (3)

Rys. 4 pokazuje dodatkową absorpcję w kryształach Nd:YAG po naświetleniu tych kryształów, wcześniej wygrzanych w atmosferach utleniającej i redukcyjnej. Jak widać kształt dodatkowej absorpcji jest zbliżony, aczkolwiek w przypadku naświetlenia kryształów Nd:YAG uprzednio wygrzanych w powietrzu widać dodatkowe dwa centra dla około 400 i 650 nm (wakanse tlenowe i centrum typu F). Pierwsze dwa pasma powtarzające się dla kryształów wygrzanych w powietrzu i mieszaninie azotu i wodoru pochodzą od jonów Fe^{3+} (260nm) i Fe^{2+} (310nm) [6].



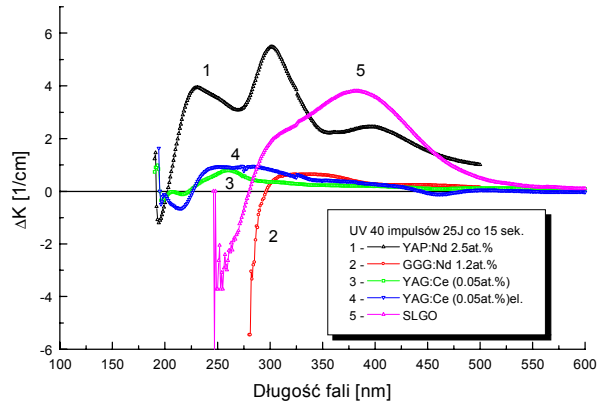
Rys. 5. Energia wyjściowa lasera Nd:YAG (1at.%) po wygrzaniu go w powietrzu w temperaturze 1400°C przez 3 godz. (1), po naświetleniu wygrzanego kryształu kwantami gamma dawką 10³ Gy (2), 10⁵ Gy (3), po wygrzaniu go w mieszaninie N₂+H₂ w temperaturze 1200°C przez 0.5 godz. (4) i po naświetleniu tak wygrzanego kryształu kwantami gamma dawką 10⁵ Gy (5)

Rys. 5 przedstawia charakterystyki emisyjne lasera Nd:YAG, którego element aktywny wygrzany został w powietrzu, w temperaturze 1400°C (1) i w wodrze i azocie, w temperaturze 1200°C (4). Widać, że sprawność różniczkowa lasera, którego pręt wygrzany został w powietrzu jest dużo wyższa. Rysunek ten ilustruje również zmiany charakterystyk emisyjnych lasera Nd:YAG po naświetleniu kwantami gamma. Pręt uprzednio wygrzany w powietrzu naświetlony kolejnymi dawkami kwantów gamma – 10³ Gy (2) i 10⁵ Gy (3) traci na sprawności różniczkowej tym bardziej im wyższa jest wartość dawki kwantów gamma. Podobnie zachowuje się pręt wygrzany w atmosferze redukcyjnej (5). Zmiany sprawności różniczkowej laserów Nd:YAG po naświetleniu kwantami gamma nie są jednak trwałe. Każdy kolejny impuls pompy lasera powoduje wzrost jego energii wyjściowej. Stan sprzed naświetlenia uzyskuje się po około 50-ciu impulsach. Powodem obserwowanego wzrostu energii wydaje się być absorpcja przez element aktywny lasera promieniowania UV, które nagrzewając go przyspiesza proces relaksacji radiacyjnych centrów barwnych [7].

3. NAŚWIETLANIE KRYSZTAŁÓW PROMIENIOWANIEM UV

Przeprowadzono naświetlenia kryształów promieniowaniem UV z lampy ksenonowej (40 impulsów 25 J co 15 sek) lub z lampy CW (moc 1W). Promieniowanie UV, poza nagrzewaniem elementów aktywnych laserów, wzbudza w nich również centra barwne krótko- i długożyciowe, które od impulsu

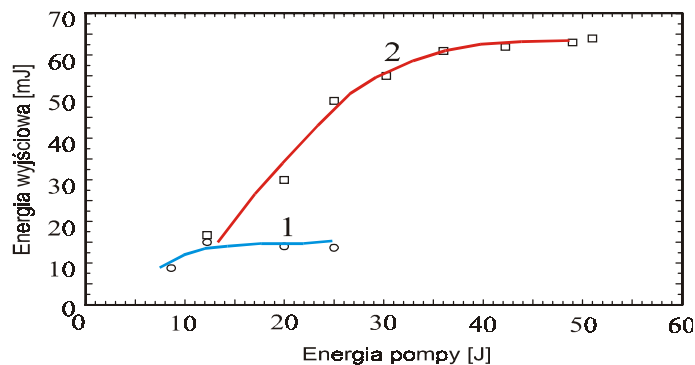
do impulsu, zmieniają parametry promieniowania laserowego: energię, czas trwania impulsu, rozbieżność wiązki itp. Rys. 6 przedstawia długościowe centra barwne występujące w typowych kryształach laserowych: YAG, YAP, GGG oraz SLGO.



Rys. 6. Dodatkowe pasma absorpcji monokryształów YAP:Nd (1), GGG:Nd (2), YAG:Ce (3) i SLGO (5) po naświetleniu ich promieniowaniem UV z lampy ksenonowej (40 impulsów 25 J co 15 sek). Dodatkowo pokazano pasmo absorpcji dodatkowej po naświetleniu kryształu YAG:Ce elektronami strumieniem $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (4).

Dla laserów pompowanych w sposób klasyczny (ciągłym widmem z lampy ksenonowej) obecność tych centrów oznacza straty energii wzbudzającej jony aktywne, a więc zmniejszoną inwersję obsadzeń poziomów wzbudzonego i podstawowego tych jonów. Aby ustrzec się szkodliwości tych centrów, we wnęce rezonatora lasera stosuje się filtr odcinający krótsze długości fali (<450 nm). Jak duże mogą być zmiany charakterystyk emisyjnych lasera, gdy centra barwne nie zostaną wyeliminowane z procesu pompowania, widać na Rys. 7. Rysunek ten przedstawia emisję lasera Nd:GGG bez filtra odcinającego (1) i z filtrem odcinającym (2).

Centra barwne obserwowane w kryształach po naświetleniu ich promieniowaniem UV mogą powstawać podobnie jak w przypadku kwantów gamma: albo w wyniku rekombinacji elektronów wtórnych, albo w wyniku jonizacji domieszek aktywnych lub niekontrolowanych.

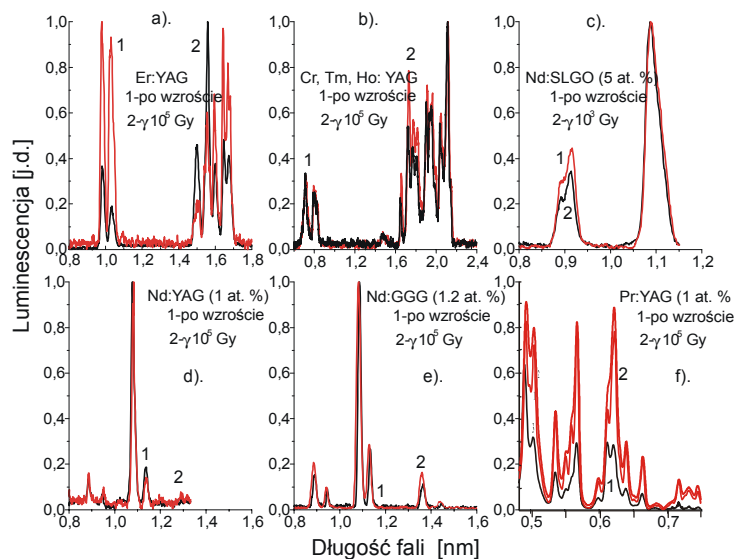


Rys. 7. Energia wyjściowa lasera GGG:Nd bez filtra odcinającego UV (1) i z takim filtrem (szkło GG-5) (2)

Badania przez nas przeprowadzone wykazały jonizację jonów żelaza (domieszka niekontrolowana) oraz ceru (domieszka aktywna). Zmiany walencyjności domieszek widoczne są również w widmie EPR. Obserwowano je dla przypadku dwóch kryształów Ce:YAG, z których jeden był kodomieszkowany jonami Mg. Z uwagi na obecność Mg, w drugim z tych kryształów obserwowane zmiany walencyjności były większe [8].

4. NAŚWIETLANIE KRYSZTAŁÓW PROMIENIOWANIEM GAMMA

Kryształy otrzymane różnymi metodami charakteryzują się różnym poziomem zdefektowania. Defektów punktowych w kryształach tlenkowych może być około 10^{17} w 1 cm^3 . Przeladując te defekty (dostarczając im lub pozbawiając je elektronów) kwanty gamma mogą wygenerować około 10^{-3} at. % centrów barwnych. Jest to poziom istotny, jeśli weźmie się pod uwagę, że niektóre domieszki aktywne (Tb, Ce) widoczne są w widmie absorpcyjnym przy niższym poziomie domieszkowania.



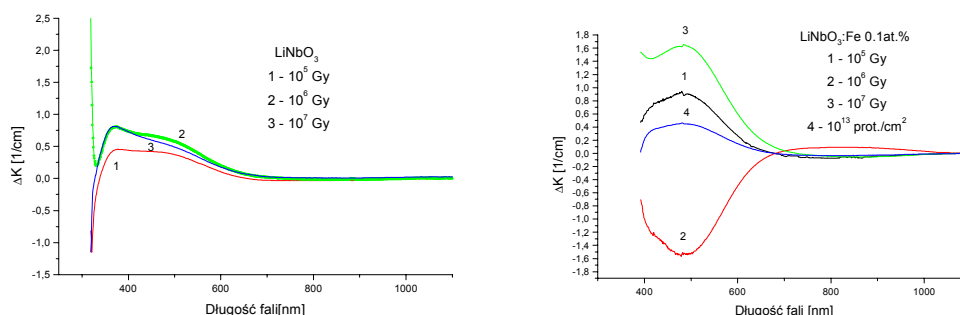
Rys. 8. Zmiany luminescencji monokryształów YAG:Er (a), YAG:Cr,Tm,Ho (b), SLGO:Nd (c), YAG:Nd (d), GGG:Nd (e) i YAG:Pr (f) po naświetleniu kwantami gamma dawką 10^5 Gy

Dla energii kwantów gamma ok. 1.25 MeV, głównym mechanizmem ich oddziaływania z kryształem jest rozpraszanie Comptona. Elektrony wtórne powstałe w wyniku tego rozpraszania mogą rekombinować z defektami sieci lub jonizować je. Prawdopodobieństwo powstania defektów typu Frenkla jest dla tych energii znikome. Do badań właściwości optycznych stosuje się dawki kwantów gamma od $10^2 - 10^7 \text{ Gy}$ ($1 \text{ Gy} = 6.24 \cdot 10^9 \text{ MeV/g}$).

Rys. 8 pokazuje zmiany fotoluminescencji znanych kryształów laserowych pod wpływem kwantów gamma o dawkach od 10^3 do 10^5 Gy [9]. Jak widać, zmiany te mogą być bardzo duże i istotne z punktu widzenia emisji promieniowania laserowego. Mogą też, jak w przypadku monokryształów LiF stać się źródłem centrów barwnych wykorzystywanych np. w modulatorach.

Monokryształy tlenkowe na ogół charakteryzują się nasyceniem zmian poradiacyjnych, obserwowanych w widmie absorpcji, ze wzrostem dawki kwantów gamma. Wynika to ze skończonej ilości defektów punktowych,

istniejących w kryształach, które mogą być przeładowane przez kwanty gamma. Ilustruje to Rys. 9, gdzie pokazano zmiany absorpcji monokryształu LiNbO_3 z wartością dawki kwantów gamma od 10^5 do 10^7 Gy. Po każdym naświetleniu kryształ był wygrzewany w temperaturach 400 i 800°C przez okres 5-ciu godzin. Najczęściej też kryształy domieszkowane wykazują mniejsze zmiany absorpcji niż kryształy czyste. Zależy to jednak od tego, czy z domieszkami nie są związane inne defekty (np. naprężenia termiczne), które zaburzają ten prosty obraz. Tak jest np. w przypadku monokryształów $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ (Rys. - 119 - 10). Widać, że dawka 10^6 Gy jest krytyczną dawką dla naprężeń termicznych powstałych po procesie wzrostu.



Rys. 9. Dodatkowa absorpcja w monokryształach LiNbO_3 po naświetleniu kolejnymi dawkami kwantów gamma: 10^5 Gy (1), 10^6 Gy (2) i 10^7 Gy (3)

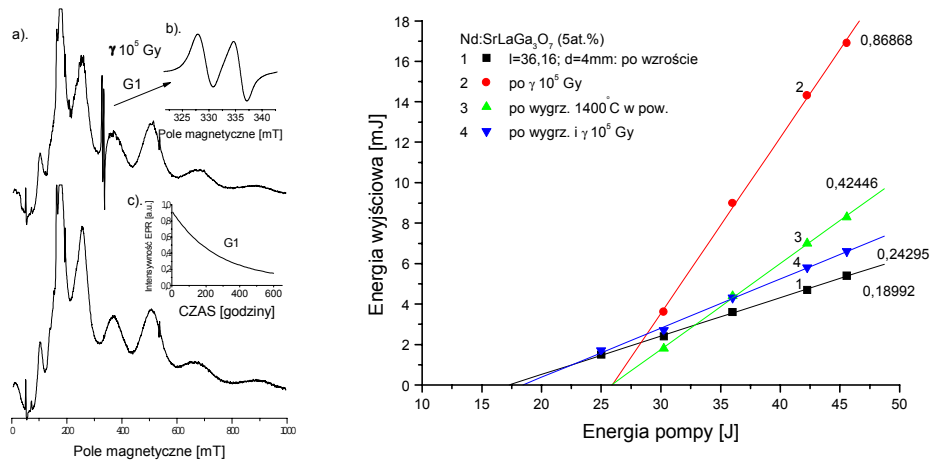
Rys. 10. Dodatkowa absorpcja w monokryształach $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ (0.1 at. %) po naświetleniu ich kwantami gamma 10^5 Gy (1), 10^6 Gy (2), 10^7 Gy (3) oraz protonami 10^{13} cm⁻² (4)

Wartość dodatkowej absorpcji po naświetleniu kwantami gamma zależy od temperatury, w której prowadzone jest naświetlenie. W niższych temperaturach wartość dodatkowej absorpcji jest wyższa, szczególnie dla krótszych długości fal [5]. Centra barwne powstałe po naświetleniu kwantami gamma na ogół występują w części UV i widzialnej widma absorpcji, jednak gdy centra barwne związane są ze zmianą walencyjności domieszki, mogą pojawiać się również w obszarze podczerwieni. Zmianę walencyjności po naświetleniu kwantami gamma obserwowano dla kryształów $\text{LiTaO}_3:\text{Pr}$, $\text{LiTaO}_3:\text{Ho}$ [10], $\text{BaLaGa}_3\text{O}_7:\text{Nd}$ [11], $\text{LiYF}_4:\text{Nd}$ [12], gdzie walencyjność domieszki aktywnej zmieniała się w wyniku działania mechanizmu rekombinacji oraz w kryształach: $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7:\text{Co}$ [13] i $\text{ZnSe}:\text{MnSe}$ [14], gdzie mechanizmem zmian była jonizacja. Szczególnie pozytywne zmiany, prowadzące do pojawienia się intensywnej luminescencji (przed naświetleniem kryształ ten nie wykazywał żadnej luminescencji) obserwowano w przypadku kryształu $\text{LaGaO}_3:\text{Co}$ [14]. Szczególnie złożone zmiany walencyjności, od przejść $\text{Cr}^{2+} \leftrightarrow \text{Cr}^{3+}$ po $\text{Cr}^{3+} \leftrightarrow \text{Cr}^{4+}$ obserwowano w kryształach $\text{Cr}:\text{YAG}$ oraz $\text{Cr}:\text{SLGO}$ i $\text{Cr}:\text{SGGO}$, gdzie rodzaj występujących jonów zależał od intencjonalnej koncentracji jonów chromu [15]. Zależność zmian walencyjności jonu aktywnego od jego koncentracji obserwowano również w kryształach $\text{Ce}:\text{YAG}$ i $\text{Ce, Nd}:\text{YAG}$ [16].

Przy analizie powstałych centrów barwnych, poza techniką EPR, bardzo przydatnymi okazują się być pomiary termoluminescencji. Dla co najmniej trzech defektów radiacyjnych obserwowanych w kryształach $\text{Nd}:\text{YAG}$ obserwowaliśmy

co najmniej trzy pułapki w widmie termoluminescencji, których głębokość (ok. 1 eV) odpowiadała jonom Fe^{2+} i Fe^{3+} oraz centrom barwnym typu F [7]. W kryształach $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ znaleziono dwie pułapki, z których jedna związana była z wakansami tlenowymi, a druga z centrum typu Ga^{2+} [17].

Rys. 11 pokazuje widma EPR kryształu SLGO przed i po naświetleniu kwantami gamma dawką 10^5 Gy. Widać defekt poradiacyjny, w postaci dwóch dodatkowych linii, które zanikają z czasem zaniku ok. 260 godzin. Defekt ten jest o tyle interesujący, że lokując się w postaci silnego pasma dodatkowej absorpcji na samej krawędzi absorpcji, przesuwają ją niejako w stronę fal dłuższych. Niekoniecznie, gdyż przesunięcie to wynika z konieczności przyjęcia definicji krawędzi absorpcji zależnej od dokładności pomiaru transmisji. Za krawędź absorpcji przyjęliśmy mianowicie długość fali, dla której wartość transmisji jest <0.001 . Nie mniej jednak w widmach transmisji kryształów SLGO widoczny jest silny spadek transmisji z dawką kwantów gamma, którego zależność od dawki wydaje się być liniowa.



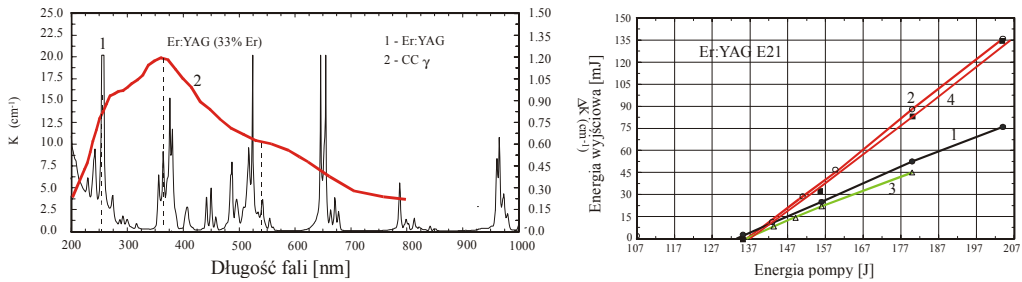
Rys. 11. Widma EPR kryształu SLGO przed i po napromieniowaniu kwantami gamma dawką 10^5 Gy (a), dodatkowe widmo EPR defektu G1 (b) i czas zaniku defektu (c)

Rys. 12. Energia wyjściowa lasera SLGO:Nd po wzroście (1), naświetleniu kwantami gamma 10^5 Gy (2), wygrzaniu w powietrzu w temperaturze 1400°C przez 3 godz. (3) i po ponownym naświetleniu kwantami gamma tą samą dawką (4)

Rys. 12 pokazuje wpływ takiego centrum na zachowanie się lasera Nd:SLGO. Dla silnie zdefektowanego kryształu (wysoki próg emisji) obserwujemy wzrost sprawności różniczkowej lasera po naświetleniu go kwantami gamma dawką 10^5 Gy (2). Wygrzanie zaś pręta tego lasera w powietrzu w temperaturze 1400°C , z uwagi na drugi z defektów – wakanse tlenowe – prowadzi do spadku sprawności różniczkowej lasera po ponownym naświetleniu pręta Nd:SLGO kwantami gamma.

Z badań zmian właściwości emisyjnych monokryształów Er:YAG po naświetleniu ich kwantami gamma wynika, że powstałe po tym naświetleniu centra barwne mogą działać jak sensybilizatory, przekazując bezpromieniście energię stanom wzbudzonym elementu aktywnego [18]. Rys. 13 pokazuje absorpcję i dodatkową absorpcję w tych kryształach po naświetleniu ich kwantami gamma. Widać, że maksima absorpcji przypadają na dwa stany wzbudzone $^4\text{G}_{11/2}$

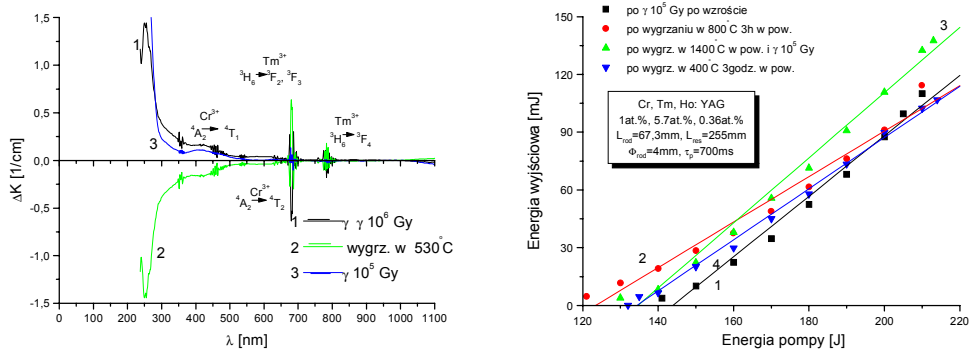
i ${}^4F_{9/2}$, które uczestniczą w procesie inwersji obsadzeń stanu wzbudzonego ${}^4I_{11/2}$, z którego następuje emisja do stanu ${}^4I_{13/2}$. Centra barwne, przekazując elektrony do tych stanów, zwiększają inwersję obsadzeń, a tym samym energię lasera. Rys. 14 pokazuje zmiany wartości energii wyjściowej lasera Er:YAG, generującego na długości fali 2.94 μm , w zależności od zastosowanego procesu: naświetlanie lub wygrzewanie w 400°C w celu pozbycia się centrów barwnych. Widać, że naświetlanie kwantami gamma każdorazowo zwiększa sprawność różniczkową lasera.



Rys. 13. Absorpcja (1) i dodatkowa absorpcja (2) w kryształce Er:YAG po naświetleniu go kwantami gamma dawką 10^5 Gy

Rys. 14. Energia wyjściowa lasera YAG:Er po wzroście (1) i po naświetleniu go kwantami gamma dawką 10^5 Gy (2), wygrzaniu w powietrzu w temperaturze 400°C przez 3 godz. (3) i ponownym naświetleniu kwantami gamma dawką $4 \cdot 10^5$ Gy (4)

Bardzo podobny efekt obserwowaliśmy dla lasera Cr,Tm,Ho:YAG. Rys. 15 pokazuje dodatkową absorpcję w tym kryształce po naświetleniu go kwantami gamma dawkami 10^5 i 10^6 Gy i wygrzaniu w 530°C. Każdorazowo naświetlenie kwantami gamma podnosi koncentrację sensybilizujących jonów Cr, a wygrzewanie ją obniża. I jest to powód, dla którego (wzrost koncentracji chromu po naświetleniu kwantami gamma) sprawność różniczkowa lasera Cr,Tm,Ho:YAG po naświetleniu jego pręta kwantami gamma rośnie.



Rys. 15. Dodatkowa absorpcja w kryształkach YAG:Cr,Tm,Ho po naświetleniu kwantami gamma dawką 10^6 Gy (1), wygrzaniu w powietrzu w temperaturze 530°C przez 3 godz. (2) oraz ponownym naświetleniu kwantami gamma dawką 10^5 Gy (3)

Rys. 16. Energia wyjściowa lasera YAG:Cr,Tm,Ho (emisja dla 2.13 μm) naświetlonego γ 10^5 Gy (1), wygrzanego w powietrzu w 800°C przez 3 godz. (2), wygrzanego w powietrzu w temperaturze

1400°C przez 3 godz. i naświetlonego kwantami gamma dawką 10^5 Gy (3) oraz wygrzanego w powietrzu w temperaturze 400°C przez 3 godz. (4)

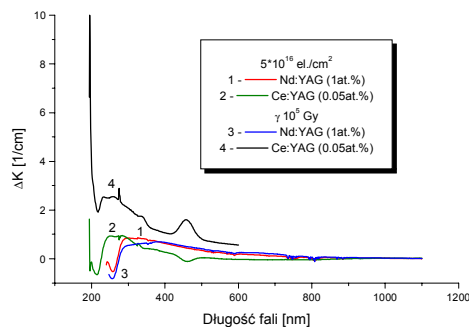
Ilustruje to Rys. 16, gdzie pokazano również wpływ wygrzewania w powietrzu w temperaturze 1400°C na charakterystyki emisyjne tego lasera (mniejszy próg generacji i wyższa sprawność różniczkowa).

Przeprowadzono niezwykle interesujące badania zmian absorpcji kryształów $\text{LiTaO}_3:\text{Re}$ po naświetleniu kwantami gamma. Zmiany rejestrowano w całym zakresie widma absorpcji, ze szczególnym uwzględnieniem pasma charakterystycznego dla grupy OH⁻. Analiza zmian poradiacyjnych widma absorpcji pozwoliła stwierdzić zmianę walencyjności jonów Pr i Ho (jako efekt rekombinacji jonów 4 i 3 wartościowych, odpowiednio) z jednej strony, z drugiej zaś pozwoliła określić miejsca podstawiania się domieszek w tym kryształach [10]. Wynika z niej, że dla małych koncentracji (<1at.%), jony Re podstawiają się w położenia *Ta* i międzywęzłowych, zaś dla większych koncentracji w miejsce *Li*, co zgodne jest z wynikami badań widm RBS tych kryształów [19]. Ponadto dyfuzja w tych kryształach dokonuje się głównie po wakansach litowych, stąd kryształy domieszkowane dyfuzyjnie wykazują obecność domieszek w położeniach litu.

Kolejne naświetlania kwantami gamma, protonami oraz wygrzewanie w powietrzu, w tlenie monokryształów $\text{SLGO}:\text{Co}$ pozwoliły stwierdzić, że kryształy te ulegają jonizacji w każdym z tych procesów [13]. Koncentracja wprowadzonych podczas otrzymywania kryształów jonów Co^{2+} malała w każdym z kolejnych procesów tak, że po wygrzewaniu w tlenie spadała do połowy początkowej wartości. Jednocześnie obserwowano wzrost koncentracji jonów Co^{3+} (pasma z maksimum dla około 1200 nm).

5. NAŚWIETLANIE ELEKTRONAMI

Od naświetlania kwantami gamma różni się ono głównie monoenergetycznością wiązki elektronów. Efektem oddziaływania elektronów może być rekombinacja, jonizacja oraz powstanie defektów Frenkla. Dla porównania z kwantami gamma należy zauważyć, że elektrony o strumieniu 10^{14} cm^{-2} , energii 1MeV bombardujące płytkę o grubości 2 mm wykonaną z kryształu YAG, są absorbowane w dawce około 20 kGy. Rys. 17 ilustruje zmiany absorpcji kryształów YAG po naświetleniu elektronami o energii 1 MeV strumieniem $5 \cdot 10^{16}$ cm^{-2} . Dla porównania naniesiono odpowiednie zmiany po naświetleniu jednego z kryształów (Ce:YAG) kwantami gamma.



Rys. 17. Dodatkowa absorpcja w kryształach YAG:Nd (1at.%)i YAG:Ce (0.05 at.%) po naświetlaniach elektronami (1, 2 odpowiednio) i kwantami gamma (3, 4 odpowiednio)

Jak widać, w przeciwieństwie do kwantów gamma, elektrony jonizują domieszkę aktywną (cer). Podobne zmiany obserwowano w widmie EPR kryształu $\text{LiNbO}_3:\text{Mn}$, gdzie intensywność linii EPR jonu Mn^{2+} wyraźnie malała po naświetleniu elektronami [20]. W kryształach tych, jak i w kryształach $\text{YVO}_4:\text{Nd}$ obserwowano dodatkowe linie EPR, które świadczyły o obecności defektów typu Frenkla [21].

6. Naświetlanie protonami

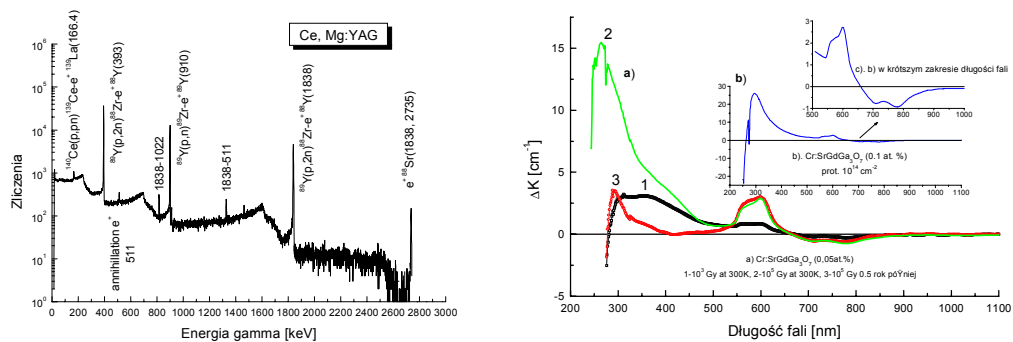
Protony penetrujące kryształ w sposób ciągły tracą energię. Część tej energii przekazywana jest wtórnym elektronom delta, które rekombinują lub jonizują domieszki. Protony jonizują atomy sieci również bezpośrednio, a dla określonych energii i dawek tworzą, podobnie jak elektrony, defekty typu Frenkla. Do badań właściwości kryształów stosowano strumienie protonów od 10^{12} do 10^{16} cm^{-2} o energii około 21 MeV. Równoważność strumieni protonów i dawek kwantów gamma dla kryształów laserowych YAG, GGG, LiNbO_3 , SLGO i $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, przedstawia tabela 1. Średnica wiązki protonów wynosiła 1 cm, a grubość próbek odpowiednio: 1 mm, 4 mm, 1 mm, 3 mm i 1 mm. Pozostałe parametry pokazano w tabeli. Obliczenia straty energii protonu na grubości materiału przeprowadzono w oparciu o program POTAUS, Version 2.0, autorstwa P.G. Stewarda. Jak widać z tabeli, strumień protonów 10^{14} cm^{-2} odpowiada dawce kwantów gamma około $4 \cdot 10^5$ Gy.

Do prawidłowej analizy efektów oddziaływania protonów na kryształy, niezbędna jest również analiza widm gamma, która dostarcza informacji o zachodzących w kryształach reakcjach jądrowych. Ponadto obserwacja linii związanych z domieszkami aktywnymi może pozwolić niekiedy określić ich koncentrację, jak miało to miejsce np. dla kryształu YAP i domieszki Er (dokładność określenia koncentracji – 0.1at.%) [22]. Rys. 18 przedstawia widmo gamma kryształu Ce,Mg:YAG.

Widać, że protony wywołują reakcje jądrowe na jądrach itru oraz ceru, co przy stosunkowo wysokiej koncentracji jonów ceru (0.2at.%) i jego obecności w położeniach międzywęzłowych nie jest niczym nieprzewidywalnym. Należy wspomnieć, że zarejestrowanie linii gamma nastąpiło kilkanaście dni po naświetleniu, co nie pozwoliło zaobserwować krótkożyciowych izotopów ceru. Interesującym jest porównanie linii gamma i pasm dodatkowej absorpcji, szczególnie dla jonów Er. Obydwa obrazy potwierdzają efekt jonizacji jonów erbu przez protony.

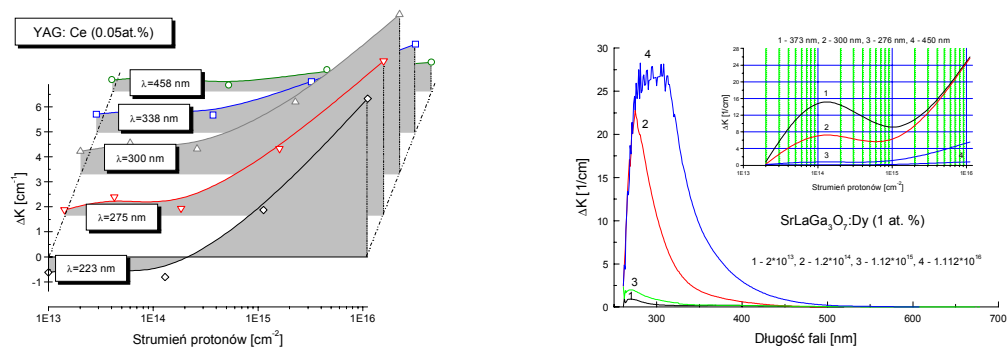
Tabela Równoważność strumieni protonów i dawek kwantów gamma dla pięciu materiałów: YAG, GGG, Li₂B₄O₇, LiNbO₃ oraz SLGO

Równoważność dawek protonów cm ⁻² → Gy; Gy = 6.24*10 ⁹ MeV/g; powierzchnia każdej próbki 1 cm ² ; energia wiązki protonów 21 MeV; średnica wiązki – 1 cm; pole przekroju 0.785 cm ²				
Materiał wzór stechiometryczny	Gęstość [gcm ⁻³]	strata energii protonu [MeV]	grubość próbki [cm]	10 ¹⁴ protonów/cm ²
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	4.55	10	0.1	3.5 10 ⁵ Gy
Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂	7.08	21	>0.117	4.1 10 ⁵ Gy
Li ₂ B ₄ O ₇	2.46	6	0.1cm	3.9 10 ⁵ Gy
LiNbO ₃	4.61	21	>0.153	4.8 10 ⁵ Gy
SrLaGa ₃ O ₇	5.24	10	0.1cm	3.1 10 ⁵ Gy



Rys. 18. Widma gamma po napromieniowaniu kryształu YAG:Ce,Mg (0.2 at.%, 0.1 at.%)

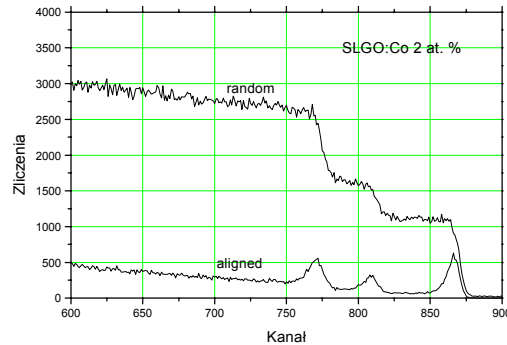
Rys. 19. Dodatkowa absorpcja kryształów SGGO:Cr po naświetleniu kwantami gamma (a) dawką 10³ Gy (1), 10⁵ Gy (2) i w rok po naświetleniu dawką 10⁵ Gy (3) oraz po naświetleniu protonami strumieniem 10¹⁴ cm⁻² (b)



Rys. 20. Dodatkowa absorpcja w kryształach YAG:Ce (0.05 at.%) w funkcji strumienia protonów dla kilku długości fali

Rys. 21. Dodatkowa absorpcja w kryształach SLGO:Dy (1 at.%) w funkcji strumienia protonów dla kilku długości fali

Rys. 19 pokazuje dodatkową absorpcję w kryształach Cr:SGGO po naświetleniu go kwantami gamma i protonami. Widać, że kształt pasm dodatkowej absorpcji jest podobny, co świadczy o tym samym mechanizmie oddziaływania obu typów promieniowania z tym kryształem – rekombinacji wtórnych elektronów. Prowadzi ona do zmniejszenia koncentracji Cr^{4+} (pasma 700-800 nm) i wzrostu koncentracji Cr^{3+} (pasma 430 i 600 nm). Mechanizm rekombinacji zachodzi w związku z niewysokim strumieniem protonów (10^{14} cm^{-2}). Rysunek ten pokazuje również wpływ dawki kwantów gamma ($10^3, 10^5 \text{ Gy}$) na intensywność pasm dodatkowej absorpcji, a także relaksację powstałych po naświetleniach centrów barwnych. Widać, że centrum Ga^{2+} relaksuje w miarę szybko, podczas gdy zmiana walencyjności jonów chromu wydaje się być trwałą.



Rys. 22. Widma RBS kryształu SLGO:Co (2 at.%)

Rys. 20 i 21 pokazują zależność obserwowanych w widmie absorpcji kryształów YAG:Ce i SLGO:Dy zmian od strumienia protonów. Dla strumieni około 10^{14} cm^{-2} obserwuje się wzrost intensywności dodatkowych pasm absorpcji charakterystyczny dla efektów przeładowania, w przedziale $10^{14} - 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ obserwuje się spadek dodatkowej absorpcji spowodowany prawdopodobnie przekrywaniem się trajektorii protonów (protony znajdują się zbyt blisko siebie i ich tory ruchu zachodzą na siebie). Powyżej 10^{15} cm^{-2} obserwuje się liniowy wzrost, charakterystyczny dla defektów Frenkla.

7. NAŚWIETLANIE CZĄSTKAMI ALFA (RBS)

RBS jest metodą analizy widm rozpraszania cząstek alfa, pozwalającą określić jakie jony i w jakiej ilości znajdują się w położeniach międzywęzłowych (tzw. kanałach). Badane kryształy naświetla się cząstkami alfa o energii do kilku MeV, a następnie analizuje widmo cząstek rozproszonych. Progi energii obserwowane w widmie typu „random” pozwalają na analizę jakie domieszki występują w kanałach i w położeniach węzłowych. Widmo to otrzymuje się dla przypadkowej orientacji kryształu, stąd nazwa „random”. Zliczenia rozproszonych

cząstek alfa zarejestrowane w widmie „aligned” pozwalają na ilościową analizę zawartości kanałów. Widmo typu „aligned” otrzymuje się dla próbki zorientowanej, po wcześniejszym przeprowadzeniu optymalizacji głębokości wnikiwania cząstek alfa do badanego kryształu. Rys. 22 pokazuje widmo RBS typu „random” i „aligned” monokryształu SLGO:Co (2 at.%). Widać trzy progi w widmie „random”, które definiują trzy obecne w kanałach jony: La, Sr i Ga. Piki widoczne w widmie „aligned” odpowiadają koncentracji tych defektów. Widać, że w kanałach najwięcej występuje jonów La.

8. WNIOSKI

- Promieniowanie jonizujące w istotny sposób zmienia charakterystyki optyczne (absorpcja, luminescencja) materiałów stosowanych w urządzeniach optoelektronicznych, takich jak lasery, polaryzatory, modulatory, generatory wyższych harmonicznych, podłoża dla akustycznych fal powierzchniowych, płytki opóźniające. Zmiany te przekładają się bezpośrednio na charakterystyki emisyjne laserów.

- Promieniowanie UV oddziałuje na materiały przewodząc głównie do ich jonizacji, w tym również domieszki aktywnej. Jest również źródłem krótkożyciowych centrów barwnych, których obecność widać w zmianie wartości energii laserów od impulsu do impulsu.

- Promieniowanie γ generuje w objętości kryształu elektrony wtórne, które, w zależności od lokalnej symetrii domieszki w sieci, pola krystalicznego wokół niej oraz uprzednich procesów obróbki (wygrzewanie w określonej atmosferze) mogą zmieniać jej walencyjność poprzez albo jonizację albo rekombinację, mogą też przeładowywać istniejące w kryształach defekty punktowe, tworząc liczne długożyciowe centra barwne. Niektóre z tych centrów mogą sensybilizować poziomo wzbudzone domieszki aktywne, inne odbierają tym domieszkom energię wzbudzenia. Czas życia długożyciowych centrów barwnych powstałych pod wpływem napromieniowania kwantami gamma zmienia się od kilku minut do kilku lat (jeżeli naświetlony materiał nie jest poddany oddziaływaniu temperatury lub promieniowania UV przyspieszających procesy relaksacyjne wewnątrz naświetlonego materiału). Trwałość centrów barwnych zależy w dużym stopniu od ich rodzaju. Centra barwne przypisane do płytkich pułapek wewnątrz przerwy zabronionej szybko relaksują (Rys. 19), podczas gdy zmiany walencyjności jonów aktywnych optycznie lub sensybilizujących (Rys. 16 i 19) wydają się być trwałe i w przypadku układów laserowych (pręt chłodzony wodą) mogą dać istotną trwałą poprawę emisji.

- Elektrony monoenergetyczne z akceleratora jonizują domieszki, rekombinują z nimi lub poprzez zderzenia nieelastyczne prowadzą do powstania defektów Frenkla.

- Protony oddziałują z materią poprzez tzw. elektrony delta, rekombinujące z domieszkami, mogą jonizować domieszki bezpośrednio, a także generować defekty Frenkla. Rekombinacja ma miejsce dla strumieni protonów do 10^{14} cm⁻²; powyżej tej wartości dominują pozostałe dwa mechanizmy.

- Wygrzewanie w atmosferach utleniającej i redukującej z jednej strony prowadzi do usunięcia niektórych defektów lub ich wprowadzenia (np. wakanse

tlenowe), z drugiej strony wprowadza charakterystyczne dla danej atmosfery centra barwne. Ponadto, wygrzewanie w atmosferze utleniającej (w warunkach normalnych ciśnień) podnosi poziom oksydacji jonów (walencyjność), zaś wygrzewanie w atmosferze redukcyjnej obniża go.

- Naświetlanie jonami He^{2+} pozwala uzyskać informację o jonach w położeniach międzywęzłowych (jaki jon i w jakiej ilości) oraz o miejscach podstawień domieszek aktywnych.

- W wyniku wygrzewania lub naświetlania kryształów promieniowaniem γ , UV, elektronami lub protonami można zmienić walencyjność domieszek niekontrolowanych: Fe, Mn, Gd, aktywnych: Ce, Fe, Cu, Co, Cr, Pr, Nd, Ho, jak i jonów sieci (Ga, Nb).

PODZIĘKOWANIA

Autor dziękuje prof. dr hab. T. Łukasiewiczowi z ITME oraz prof. dr hab. M. Berkowskiemu z IF PAN Warszawa za kryształy do badań, dr R. Jabłońskiemu z ITME za pomiary EPR, prof. dr hab. Z. Morozowi oraz dr J. Wojtkowskiej z IPJ Świerk za naświetlania protonami, dr S. Warchołowi i dr T. Wrońskiej z ICHTJ Warszawa za naświetlania kwantami gamma i elektronami oraz dr M. Kwaśnemu i mgr K. Kopczyńskiemu z IOE WAT Warszawa za pomiary właściwości optycznych.

BIBLIOGRAFIA

1. H.S. Bagdasarov, L.B. Pasternak, B.K. Sevastianov, „Radiacionnyje centry okraski v kristalakh YAG:Cr”, *Kvantova elektronika*, 4 (8) (1977) 1702
2. T.S. Rose, M.S. Hopkins and R.A. Fields, „Characterization and control of gamma and proton radiation effects on the performance of Nd:YAG and Nd:YLF laser”, *IEEE J. Quantum Elec.*, 31 (9) (1995) 1593
3. A.N. Alpatev, M.H. Aszurov, E.W. Żarikov, A.I. Zagumiennyi, S.P. Kalitin, G.B. Lutc, I.R. Rustamov, W.A. Smirnov, A.F. Umyskov, I.A. Shcherbakov, “Wlijanie spektralnogo sostava vozbuždajushchego sveta na generacionnyje i spektralno-luminescentnyje svojstva kristallov ISGG:Cr,Tm,Ho i GSAG:Cr,T,mHo”, *Kvantova Elektronika*, 18 (2) (1991) 166
4. M.R. Bedilov, H.B. Beisembajeva, M.S. Sabitov, „Niskodoznoje obluchenije lazerov na osnovie rubina i YAG:Nd”, *Kvantova Elektronika*, 21 (12) 1994
5. S. M. Kaczmarek, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, J. Kisielewski, J. Wojtkowska „Changes in optical properties of Ce:YAG crystal under annealing and irradiation processing”, *Cryst. Res. and Techn.*, vol. 34 (8), 1999, 1031-1036
6. J.Sh. Akhmadulin, S.A. Migachev, S.P. Mironov, *Nucl. Instr. & Meth.*, B65 (1992) 270
7. S.M. Kaczmarek, “Influence of γ -irradiation on the performance of Nd:YAG lasers”, *Cryst. Res. and Techn.*, 34 (1999) 1183-1190

8. S.M. Kaczmarek, A. Wojtowicz, W. Drozdowski, Cz. Koepke, M. Grinberg, J. Kisielewski, R. Jabłoński, G. Boulon, G. Zimmerer, „Controlling of the charge states in laser crystals”, *Biul. WAT* Nr 2 (1999) 105-116
9. S.M. Kaczmarek, „Radiation defects in some oxide compounds”, *Biuletyn WAT*, Nr 6 (1999) 79-100
10. S.M. Kaczmarek, M. Świrkowicz, R. Jabłoński, G. Boulon, „Growth and characterisation of LiTaO₃ single crystals doped with rare-earths and doped by diffusion with metal transition ions”, *Biuletyn WAT*, 2 (2000) 67-85
11. R. Jabłoński, S.M. Kaczmarek, M. Berkowski, „Radiation Defects in BaLaGa₃O₇ crystal”, *Spectrochim. Acta A54* (1998) pp. 257-263
12. S.M. Kaczmarek, W. Paszkowicz, M. Berkowski, M. Świrkowicz, J. Wojtkowska, „Zmiana walencyjności jonów aktywnych i nieaktywnych w laserowych kryształach tlenkowych pod wpływem promieniowania jonizującego oraz wygrzewania”, VI STL, Świnoujście 27.09-1.10 1999, Komunikaty 67-71, Proc. SPIE
13. S.M. Kaczmarek, M. Berkowski, J. Fink-Finowicki, M. Kwaśny, M. Palczewska, S. Warchoń, Sympozjum wzrostu i charakteryzacji kryształów, Katowice, 6-7.04. 2000-04-05
14. S.M. Kaczmarek, Z. Moroz, S. Warchoń, M. Berkowski, „Effect of annealing and irradiation on the optical properties of oxide compounds”, *Acta Physica Polonica A*, A092, 9 (1999)
15. S.M. Kaczmarek, M. Berkowski, R. Jabłoński, „Recharging processes of chromium ions in SrGdGa₃O₇ single crystals”, *Crystal Research and Technology*, vol. 34 (8), 1999, 1023-1029
16. S.M. Kaczmarek, D. J. Sugak, A. O. Matkovskii, Z. Moroz, M. Kwaśny and A. N. Durygin, “Radiation induced recharging of Ce³⁺ ions in Y₃Al₅O₁₂:Nd,Ce single crystals”, *Nucl. Instr. and Meth.*, B 132 (1997) 647-652
17. S. M. Kaczmarek, R. Jabłoński, I. Pracka, G. Boulon, T. Łukasiewicz, Z. Moroz and S. Warchoń, „Radiation Defects in SrLaGa₃O₇ Crystals Doped With Rare-Earth Elements”, *Nucl. Instr. and Meth.*, B142 (1998) 515-522
18. S.M. Kaczmarek, A.O. Matkovskii, Z. Mierczyk, K. Kopczyński, D.Yu. Sugak, A.N. Durygin, Z. Frukacz, “Possibility of gamma-induced sensibilization process in rare-earth doped YAG crystals”, *Acta Phys. Pol. A*, vol. 90, No. 5/6 (1996) 285-293
19. A. Lorenzo, H. Jaffrezic, B. Roux, G. Boulon and J. Garcia-Sole, *Appl. Phys. Lett.* 67 (25) (1995) 3736-3737
20. R. Jabłoński, S. M. Kaczmarek, I. Pracka, B. Surma, M. Świrkowicz and T. Łukasiewicz, „ESR and optical measurements of LiNbO₃ and LiTaO₃ single crystals doped with ions of the first transition series”, *Spectrochim. Acta A54* (1998) pp. 170-179
21. S.M. Kaczmarek, T. Łukasiewicz, W. Giersz, R. Jabłoński, J. K. Jabczyński, M. Świrkowicz, Z. Gałazka, W. Drozdowski, M. Kwaśny, „Growth and optical properties of Nd:YVO₄ laser crystals”, *Optoelectronics Review*, 7(2) (1999) 149-152, ISSN: 1230-3402

22. S.M. Kaczmarek, J. Wojtkowska, Z. Moroz, I. Pracka, J. Wojtkowska, „Valency change of impurities inside oxide compounds under proton irradiation”, J. Alloys and Comp., 286/1-2, IV (1999), 167-173

**SINGLE CRYSTALS CHARACTERIZATION BY ANALYSIS OF
CHANGES IN THEIR OPTICAL PROPERTIES AFTER ANNEALING
AND IONIZING RADIATION TREATMENT
(UV, γ , α , e^- , p^+)**

Abstract

Changes in the absorption, luminescence, EPR, thermoluminescence of some laser crystals: SLGO, SGGO, YAG, YAP, GGG, LiNbO₃, LiTaO₃ doped with rare-earths and transition metal ions were analysed. Color centers and possible positive effects for laser investigations and applications were described.