

Dr inż. Sławomir Maksymilian Kaczmarek

**Zmiana właściwości materiałów i urządzeń
optoelektronicznych pod wpływem
promieniowania jonizującego**

Rozprawa habilitacyjna

Instytut Technologii Elektronowej Warszawa 2002

Spis treści

	Strona
I. Przewodnik	1
1. Wstęp	1
2. Metodyka badań	2
3. Odniesienie do literatury	3
4. Wyniki badań	7
a). Praca Nr 1(8)	7
b). Praca Nr 2 (10)	11
c). Praca Nr 3 (11)	13
d). Praca Nr 4 (12)	15
e). Praca Nr 5 (13)	16
f). Praca Nr 6 (14)	17
g). Praca Nr 7 (15)	19
h). Praca Nr 8 (16)	19
i). Praca Nr 9 (17)	20
j). Praca Nr 10 (18)	20
k). Praca Nr 11 (19)	22
l). Praca Nr 12 (21)	25
m). Praca Nr 13 (22)	27
n). Praca Nr 14 (23)	29
5. Wnioski	31
6. Literatura	34
II. Załączniki	35
1. Spis załączonych prac	35
2. Kopie załączonych publikacji	36

1. WSTĘP

Badania wpływu promieniowania jonizującego na pracę laserów stałokrystalicznych ważne są ze względu na możliwość ich wykorzystania w przestrzeni kosmicznej. Na orbicie okołoziemskiej dawki ekspozycyjne osiągają w ciągu kilku lat wartość ponad 100 krad (10^3 Gy), zaś w przypadku pracy w przestrzeniach pozaziemskich są o kilka rzędów większe (10^5 Gy). Stąd szczególne wymagania nakładane są na charakteryzację materiałów optycznych dla zastosowań w optoelektronice.

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 nie wystarczająca. W klasycznie pompowanych (lampa kryptonowa lub ksenonowa) układach laserowych, istotnym problemem technicznym są centra barwne generowane przez promieniowanie UV zawarte w widmie emisji powyższych lamp. Pozostałe rodzaje promieniowania jonizującego, które oddziałują na układy laserowe w przestrzeni kosmicznej (gamma, elektrony, protony, neutrony), również indukują w materiałach aktywnych i innych elementach optycznych (płytki światłodzielące, modulatory itp.) centra barwne, które zmieniają w istotny sposób charakterystyki emisyjne laserów. Również w przypadku laserów pompowanych koherentnie, obecność centrów barwnych nie jest bez znaczenia dla efektywności ich pracy. 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 obserwowano po procesach naświetlania i wygrzewania pozwalają zaś określić jakie jony zmieniają swoją walencyjność i na ile istotna jest ta zmiana.

2. METODYKA BADAŃ

Charakteryzowano materiały mające zastosowanie w układach optoelektronicznych, takie, jak: perowskity - LiNbO_3 (LN), LiTaO_3 (LT), LaGaO_3 , $\text{LaGaO}_3/\text{SrTiO}_3$, $\text{SrAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$: LaAlO_3 (SAT:LA), YAlO_3 (YAP), granaty: $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG), $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG), melility: $\text{BaLaGa}_3\text{O}_7$ (BLGO), $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ (SLGO), $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ (SGGO), galaty SrLaAlO_4 (SLAO), SrLaGaO_4 (SLGO4) domieszkowane dyfuzyjnie oraz objętościowo ziemiami rzadkimi oraz metalami przejściowymi. Z materiałów tych przygotowywano próbki do badań optycznych. Równocześnie, przeprowadzano badania generacji laserów Er:YAG, CTH:YAG, Nd:YAG, Nd:SLGO, Nd:GGG, obserwując zmiany charakterystyk wyjściowych (energia wyjściowa w funkcji energii pompy) tych laserów pod wpływem promieniowania gamma.

Płaskorównoległe, obustronnie wypolerowane próbki z badanych materiałów, o grubości od 0.5 do 4 mm, naświetlano kwantami gamma, elektronami oraz protonami, zaś elementy aktywne (pręty o długości do 80 mm) tylko kwantami gamma. W przeprowadzonych w pracy eksperymentach zastosowano zarówno

kolejne naświetlanie (wyższą dawką) za każdym razem innych próbek tego samego materiału jak i kumulowanie dawki naświetlania w jednej próbce.

Fotony gamma oddziałują z kryształami za pomocą efektu Comptona i dla energii większych od 1.021 MeV, poprzez procesy anihilacji. Stają się one źródłami elektronów wtórnych które mogą rekombinować z zawsze istniejącymi w kryształach centrami barwnymi (CB) (defekty wzrostowe) lub domieszkami aktywnymi, powodując zmianę ich ładunku. Dla promieniowania gamma pochodzącego ze źródła ^{60}Co , dominującym efektem przy oddziaływaniu z kryształami jest efekt Comptona, tak więc maksymalna wartość energii tych elektronów jest rzędu 900 keV. Ponieważ widmo energetyczne tych elektronów jest praktycznie płaskie, więc średnia wartość energii elektronu Comptona wynosi około 450 keV; można więc oczekiwać około 20 - 30 elektronów wtórnych emitowanych po jednym akcie oddziaływania fotonu gamma z kryształem.

Naświetlanie kwantami gamma przeprowadzono ze źródła ^{60}Co (1.25 MeV, ICHTJ Warszawa). Dawki zmieniano od 10^2 Gy ($1\text{Gy}=6.24\cdot 10^9$ MeV/g) do 10^7 Gy.

Efekt oddziaływania **elektronów** z kryształem jest w zasadzie porównywalny z efektem oddziaływania kwantów gamma o tej samej energii. Jedyna różnica jest tylko taka, że elektrony opuszczające akcelerator są początkowo monoenergetyczne, podczas gdy pochodzące (wtórne) z rozpraszania Comptona promieniowania gamma mają widmo ciągłe. W przypadku promieniowania elektronów, średnia energia rejestrowana lokalnie w jednostce objętości próbki zmienia się z głębokością z uwagi na degradację energii elektronu, podczas gdy dla kwantów gamma lokalna energia wtórnych elektronów Comptona w zasadzie nie zmienia się z głębokością. Przekrój czynny na rekombinację jonów zależy od widma energetycznego elektronów. Dlatego pewne różnice w szybkości rekombinacji penetrujących elektronów powinny wystąpić w próbce kryształu na różnych jej głębokościach. Ponadto, elektrony mogą oddziaływać z atomami sieci krystalicznej również poprzez rozpraszanie elastyczne. Ten typ oddziaływań prowadzi do powstania defektów typu Frenkla.

Naświetlanie elektronami przeprowadzono przy pomocy akceleratora Van de Graaffa (300 KeV i 1 MeV, ICHTJ Warszawa) strumieniami od 10^{12} do 10^{16} el./cm².

Szybkie **protony** penetrujące próbkę kryształu tracą swoją energię w sposób ciągły. Część tej energii przechodzi do wtórnych elektronów delta, które stają się źródłem przeładowania jonów lub CB obecnych w kryształach. Widmo energetyczne

tych elektronów różni się od odpowiedniego dla pierwotnych elektronów lub kwantów gamma. Dlatego, efektywne prawdopodobieństwo zjawiska rekombinacji powinno być inne niżeli dla pierwotnych czy wtórnych elektronów. Oddziaływanie protonu z jonami wewnątrz sieci krystalicznej może prowadzić również do procesu jonizacji, w wyniku którego jony uzyskują wyższą walencyjność. Szybki proton może również efektywnie oddziaływać z atomami poprzez proces elastycznego rozpraszania, dając wkład w powstawanie defektów Frenkla.

Ponieważ przy oddziaływaniu protonów z siecią przeniesiony do odbitego jądra moment pędu jest większy niżeli w przypadku szybkich elektronów, więc proces powstawania defektów Frenkla powinien być bardziej efektywny.

Naświetlanie protonami przeprowadzano przy pomocy cyklotronu (21 MeV, Świerk) strumieniami od 10^{12} do 10^{16} prot./cm². W celu uniknięcia przegrzania próbek, średni prąd wiązki protonów utrzymywany był na poziomie około 200 nA. Skolimowana do średnicy około 10 mm wiązka protonów przechodziła przez kilkucentymetrowej długości komorę, gdzie umieszczone były kryształy.

Wygrzewanie kryształów przeprowadzano w atmosferach utleniającej (1273-1673K, powietrze) oraz redukcyjnej N₂+H₂ (1273-1473K) w zastosowaniu do kryształów po wzroście, jak również wygrzewanie w atmosferze utleniającej powietrza w temperaturze 673K (Y₃Al₅O₁₂) lub 1073K (LiNbO₃, LiTaO₃) w zastosowaniu do kryształów uprzednio naświetlonych kwantami gamma w celu usunięcia zaindukowanych defektów radiacyjnych.

Zarówno w przypadku naświetlania jak i wygrzewania mierzono transmisję próbek, a następnie z wzoru:

$$\Delta K = 1/l \cdot \ln T_1/T_2,$$

gdzie l – grubość próbki, T_1 i T_2 – transmisja próbki przed i po procesie obróbki, odpowiednio,

liczono absorpcję próbek przed jak i po procesie obróbki, sporządzając absorpcyjne widma różnicowe. W obliczeniach absorpcji uwzględniano zjawiska związane z wielokrotnymi odbiciami światła od płaszczyzn powierzchni próbek (interferencja światła).

Pomiary **fotoluminescencji** próbek dokonywano w podobnym reżimie. Ponadto badano termoluminescencję w celu określenia ilości i rodzaju defektów radiacyjnych odpowiedzialnych za powstające centra barwne. Do badań termoluminescencji (**TL**),

przygotowano próbki nie polerowane, o grubości <1 mm i średnicy do 6 mm. Pomiaru termoluminescencji kryształów nie naświetlonych, jak i naświetlanych kwantami γ dokonywano w zakresie temperatur od 70-400°C za pomocą karuzelowego analizatora WAWA-TLD RA'95, zainstalowanego w ICHTJ Warszawa.

Jako pomocnicze wykorzystano techniki **EPR** (elektronowy rezonans paramagnetyczny, ITME) i **RBS** (rozpraszanie Rutherforda cząstek alfa, Szwajcaria). Wyniki badań uzyskane przy pomocy tych technik, w połączeniu z obserwacją zmian widm absorpcji i luminescencji, pozwoliły 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).

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.

3. ODNIESIENIE DO LITERATURY

W literaturze pojawiło się wiele prac analizujących wpływ promieniowania jonizującego na charakterystyki spektralne i emisyjne materiałów optoelektronicznych. Szczególnie dobrze zbadanym materiałem wydaje się być granat itrowo-aluminiowy domieszkowany neodymem – Nd:YAG.

W przypadku lasera Nd:Y₃Al₅O₁₂ (Nd:YAG) wysoka dawka promieniowania reaktorowego (neutrony, elektrony) powoduje wyraźny spadek sprawności różniczkowej lasera, aż do całkowitego zerwania generacji [1]. Małe dawki rzędu 10 Gy kwantów gamma lub 10¹¹ elektronów/cm² mogą podnieść o ~17 % energię wyjściową lasera [2]. Autorzy pracy [2] sugerują, że pole radiacji dopompowuje jony Nd³⁺, a ponadto, obok tworzenia się defektów obniżających sprawność generacji, w elemencie aktywnym mogą powstawać CB, których energia rekombinacji pod

działaniem promieniowania pompy przekazywana jest jonom aktywnym. Promieniowanie jonizujące usuwa słabo związane defekty powstające podczas wytwarzania i obróbki materiałów laserowych. Obserwowany wyższy wzrost energii wyjściowej lasera Nd:YAG w wyniku naświetlania małymi dawkami elektronów tłumaczy się bardziej skutecznym usuwaniem defektów strukturalnych.

W pracy [3] zbadano wpływ naświetlania kwantami gamma i wysokoenergetycznymi protonami (30-50 MeV) na właściwości generacyjne laserów Nd:YAG i Nd: LiYF₄ (Nd: YLF), pompowanych wzdułżnie diodami laserowymi, emitującymi promieniowanie o długości fali $\lambda=800$ nm. Stwierdzono, że oba rodzaje promieniowania wytwarzają te same CB, które obniżają energię wyjściową laserów na skutek wewnętrznej absorpcji promieniowania, emitowanego na długości fali generacji. Ponadto, dla stosowanych dawek 10^3 Gy, wpływ CB, polegający na obniżeniu sprawności różniczkowej lasera, obserwowano tylko w przypadku pompowania ciągłego. Nie obserwowano zmian sprawności różniczkowej laserów Nd: YAG i Nd: YLF w przypadku pompowania impulsowego.

Badania wpływu promieniowania jonizującego na kryształ Nd: YAG, prezentowane w pracach [2, 3], wykonywano w temperaturze pokojowej. W pracy [4] stwierdzono, że intensywność dodatkowego pochłaniania w kryształach YAG zależy od temperatury, w której wykonuje się naświetlanie. Jeśli w przedziale temperatur 298K-573K największe pochłanianie występuje dla dawki 10^4 Gy, to w przypadku temperatury naświetlania powyżej 573K to samo pochłanianie obserwuje się dla dawki 10^3 Gy. Pełne odtworzenie wyjściowej gęstości optycznej kryształu uzyskuje się po wygrzaniu go w 673K.

W pracy [5] badano dodatkowe pasma absorpcyjne (DPA) w niskich temperaturach (do 77 K), stwierdzając wzrost wartości DPA wraz ze zmniejszeniem temperatury, w której prowadzono naświetlanie. W oparciu o przeprowadzoną analizę temperaturowej zależności intensywności podstawowych pasm pochłaniania, autorzy tej pracy stwierdzili również, że procesy powstawania i anihilacji CB w kryształach Nd: YAG zachodzą z udziałem co najmniej dwóch elektronowych centrów wychwytu, z których jednym są jony Fe³⁺.

W pracy [6] opisano możliwe defekty powstające w kryształach YAG po naświetleniu ich kwantami gamma, po wcześniejszym wygrzaniu w atmosferze utleniającej i redukującej. Są one widoczne w widmie absorpcyjnym kryształu YAG poprzez DPA dla $\lambda_1=310$ nm, $\lambda_2=240-260$ nm i $\lambda_3=407$ nm. Badania elektronowego

rezonansu paramagnetycznego (EPR) tych kryształów wykazały, że pasma λ_1 i λ_2 związane są odpowiednio z jonami Fe^{2+} i Fe^{3+} . Ponadto w paśmie λ_2 stwierdzono występowanie pod-pasma $\lambda_{23}=258$ nm, związanego z jonami Fe^{2+} oraz pod-pasm $\lambda_{21}=246$ nm i $\lambda_{22}=261$ nm, związanych z jonami Fe^{3+} . W przypadku kryształu wygrzanego w atmosferze utleniającej, pasmo λ_3 powiązано z obecnością centrów dziurowych O^- , powstałych w wyniku foto-emisji elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa oraz wakansów tlenowych, V_o . W przypadku kryształu wygrzanego w atmosferze redukcyjnej, pasmo λ_3 związane z centrami F, czyli dwoma elektronami zlokalizowanymi w wakansie tlenowym.

W celu uniknięcia zmian właściwości optycznych kryształów po napromieniowaniu, kryształy Nd: YAG domieszkuje się jonami Cr^{3+} lub Ce^{3+} [7], które, przy odpowiedniej koncentracji, mogą obniżać wrażliwość kryształów YAG na promieniowanie jonizujące.

4. WYNIKI BADAŃ

Kryształy YAG są, jak dotąd, najczęściej stosowanymi kryształami w optoelektronice. Dobre właściwości mechaniczne, cieplne i stosunkowo wysoki poziom domieszkowania zapewniają im zdecydowaną przewagę nad innymi znanymi matrycami laserowymi.

W pracy [8] zbadano wpływ wysokich dawek promieniowania gamma w zakresie 10^2 - 10^7 Gy w temperaturze pokojowej (300K) oraz ciekłego azotu (77K) oraz naświetlania elektronami i protonami o energiach 300 keV, 1 MeV (dawki do 5×10^{16} cm^{-2}) i 26 MeV (dawki 10^{12} - 10^{16} cm^{-2}), odpowiednio, na stopień i rodzaj zdefektowania kryształów YAG, Nd: YAG oraz Ce, Nd: YAG. Dla protonów i kwantów gamma określono wpływ wielkości dawki na wartość dodatkowej absorpcji.

Po każdym naświetlaniu kryształów YAG, Nd: YAG i Nd,Ce: YAG protonami, mierzono ich radioaktywność oraz analizowano widmo emitowanego przez nie promieniowania gamma. Badaniom optycznym poddawano je dopiero po osiągnięciu poziomu radioaktywności (mocy dawki) rzędu 3 $\mu\text{Sv}/\text{godz}$. Dopuszczalna (przy 40-godzinny tygodniu pracy, przez 50 tygodni w roku) moc dawki wynosi 25 $\mu\text{Sv}/\text{godz}$.

Stwierdzono, że głównym źródłem radioaktywności próbek YAG, Ce,Nd: YAG i Nd:YAG po naświetleniu ich protonami dawką 10^{13} cm^{-2} , są izotopy radioaktywne

^{88}Zr oraz ^{89}Zr , wzbudzone w tych materiałach w wyniku reakcji jądrowych: $Y(p, n)$ i $Y(p, 2n)$. Izotopy te rozpadają się w wyniku przemiany β^+ . Oprócz izotopów Zr pojawiają się również izotopy ^{88}Y oraz ^{143}Pm o większej wartości okresu połowicznego rozpadu, niż izotopy Zr.

W kryształach Nd:YAG, poddanych naświetleniu protonami dawką 10^{13} cm^{-2} , zaobserwowano następujące (najsilniejsze) linie gamma:

1. $E=511 \text{ keV}$; linia anihilacyjna pozytonów
2. $E=910 \text{ keV}$ linia z rozpadu ^{89}Zr ; półokres rozpadu ~ 80 godzin,
3. $E=394 \text{ keV}$ linia z rozpadu ^{88}Zr ; półokres rozpadu 83,4 dni.

Badano także wpływ naświetlania, a następnie wygrzewania, na strukturę kryształów oraz wykonano pomiary charakterystyk generacyjnych kryształów Nd:YAG wygrzanych w atmosferze utleniającej (powietrze) i redukcyjnej (N_2+H_2) i następnie naświetlonych kwantami gamma. Określono wpływ wielkości dawki na wartość energii wyjściowej lasera $\text{Nd:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Próbkę kryształów YAG i Nd:YAG badano również po upływie roku od naświetlenia.

Pręt Nd:YAG o długości $L=45,63 \text{ mm}$ i średnicy $\Phi=4 \text{ mm}$ naświetlano kwantami gamma i wygrzewano, a następnie badano w laserze Nd:YAG, w warunkach generacji swobodnej. Pręt ten nie miał na swoich czołach pokryć anty-refleksyjnych (AR) i w układzie lasera, w naturalny sposób chłodzony był powietrzem. Ponadto, badaniu poddano pręt Ce, Nd:YAG (0,05 at. %Ce i 1 at. % Nd), bez pokryć AR, o wymiarach: $L=55 \text{ mm}$, $\Phi=4 \text{ mm}$, który naświetlano kwantami gamma bezpośrednio po procesie wzrostu.

Do badań energii wyjściowej tych laserów wykorzystano płasko-równoległy rezonator o długości 21 cm. Pręt umieszczony był wewnątrz elipsoidalnego reflektora, wykonanego z mosiądzu pokrytego złotem. Transmisja zwierciadła wyjściowego wynosiła 36,6 % dla $\lambda=1,06 \mu\text{m}$.

Pompę stanowiła łukowa lampa ksenonowa o średnicy 4 mm oraz zasilacz z baterią kondensatorów o pojemności $2 \times 25 \mu\text{F}$, dający energię pompy od 7 do 50 J. Czas trwania impulsu pompy wynosił około 300 μs . Do detekcji promieniowania lasera służył czujnik piroelektryczny. Energię impulsów laserowych mierzono przy pomocy radiometru Gen-Tec z głowicą pomiarową ED-500.

Dodatkowe pasma absorpcyjne (DPA) kryształu Nd:YAG, po wzroście naświetlonego kwantami γ , wykazują obecność, co najmniej trzech CB, z maksimami

dla: 253 nm, 297 nm oraz 360 nm. Charakterystyki optyczne kryształu (widma absorpcyjne) wracają do stanu sprzed naświetlań po wygrzaniu kryształu w temperaturze 673K przez okres 3 godzin. Pierwsze centrum (253nm) odpowiada zmianie wartościowości jonów żelaza Fe^{3+} , drugie (297 nm) związane jest z jonami żelaza Fe^{2+} , zaś trzecie (360 nm) z centrum barwnym typu F. Żelazo jest domieszką niekontrolowaną, obecną zawsze w monokryształach granatów itrowo-aluminiowych.

Wzrost dawki kwantów gamma od 10^2 Gy do 10^7 Gy powoduje wzrost intensywności DPA, jednak coraz mniejszy dla wyższych dawek. Na poziomie 10^6 Gy zmiany dodatkowej absorpcji wysycają się (0.75 cm^{-1}). Wynika stąd, że dla tej wartości dawki przeładowaniu uległy wszystkie, obecne po wzroście kryształu, defekty punktowe. Ilościowo podobne pasmo DPA obserwuje się dla wszystkich badanych materiałów: YAG, Nd: YAG oraz Ce, Nd: YAG. Najbardziej intensywne DPA obserwuje się dla kryształu YAG.

W widmie TL kryształu Nd: YAG naświetlonego kwantami γ występują trzy maksima: 462K, 517K i 563K. Maksima te związane są z trzema różnymi pułapkami elektronowymi: 1eV, 1.1eV i 2.6eV (model Randalla i Wilkinsa). Pułapki te odpowiadają omawianym wyżej trzem rodzajom centrów barwnych.

Wygrzanie kryształu YAG, Nd: YAG oraz Ce,Nd: YAG w powietrzu w temperaturze 1673 K prowadzi do zmiany walencyjności jonów Fe^{2+} (do Fe^{3+}), co objawia się w widmie DPA bardzo intensywnym (1.6 cm^{-1}) pasmem 256 nm. Naświetlenie tak wygrzanego kryształu kwantami gamma prowadzi do powstania czterech centrów barwnych. Pierwsze dwa centra są identyczne jak dla kryształu po wzroście, trzecie centrum 351nm związane jest z dziurowymi centrami O^- oraz wakansami tlenowymi V_o . Ponadto pojawia się dodatkowe centrum widoczne przy 586 nm, którego nie było w widmie DPA kryształu naświetlanego bezpośrednio po procesie wzrostu. Może to być centrum typu F^+ . Charakterystykę optyczną kryształu wygrzanego, naświetlonego następnie kwantami gamma, przywraca wygrzanie go w temperaturze 673 K przez ok. 3 godziny.

Wygrzanie kryształów YAG, Nd: YAG oraz Ce, Nd: YAG w wodrze w 1473K zmienia widmo absorpcji. Widać wzrost koncentracji jonów Fe^{2+} , a w widmie DPA po naświetleniu kwantami gamma obserwujemy te same pasma co dla kryształu po wzroście (wyciąganych w atmosferze N_2).

Tak więc rodzaj centrów barwnych powstających w monokryształach YAG zależy od wyjściowej struktury defektowej. Jest ona inna dla kryształów wygrzanych w wodrze, a inna dla kryształów wygrzanych w tlenie.

Naświetlanie kwantami γ powoduje generalnie pogorszenie charakterystyk generacyjnych lasera Nd: YAG i to tym większe, im większą zastosowano dawkę (spada sprawność różniczkowa lasera). Większe intensywności pasm DPA obserwuje się dla niższych temperatur. Pogorszenie się tych charakterystyk zależy od warunków chłodzenia pręta (woda lub powietrze). W przypadku chłodzenia pręta powietrzem, po około 50-ciu impulsach pompy, ustala się w nim stan równowagi termicznej i charakterystyka lasera pozostaje dalej stabilna. Wzrost energii lasera z prętem chłodzonym powietrzem występujący po kolejnych impulsach pompy jest spowodowany nagrzewaniem się pręta, co przyspiesza procesy relaksacyjne obniżające poziom pasm DPA.

Zdecydowanie korzystniejsze charakterystyki energetyczne uzyskuje się dla pręta wygrzanego w powietrzu. Nie zaobserwowano natomiast różnic w intensywnościach fotoluminescencji kryształu Nd: YAG przed i po naświetleniu kwantami gamma.

CB powstałe w wyniku naświetlenia kryształu Nd: YAG kwantami γ , obejmują obszar widmowy, pokrywający się z najbardziej intensywnymi pasmami absorpcyjnymi: $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{9/2}, ^4G_{7/2}, ^2G_{7/2}$ i $^4G_{5/2}$. Jednak sprawność lasera Nd: YAG po naświetleniu kwantami γ spada. Może to świadczyć o tym, że w kryształach Nd: YAG, oprócz możliwego procesu sensybilizacji, w wyniku transferu energii od CB do jonów Nd^{3+} , mamy do czynienia ze wzrostem strat pasywnych na długości fali generacji [3].

Ponadto, nie zaobserwowano istotnych zmian pomiędzy charakterystykami wyjściowymi laserów Nd: YAG oraz Ce,Nd: YAG poddanych naświetlaniom kwantami gamma. Może to świadczyć o tym, że koncentracja ceru w kryształach Ce,Nd: YAG (0.05at.%) jest zbyt mała, aby podnieść odporność lasera na promieniowanie jonizujące.

Tak więc po naświetleniu kryształów Nd: YAG promieniowaniem jonizującym takim jak: promieniowanie UV, kwanty γ , elektrony i protony, w widmie absorpcyjnym tych kryształów powstają DPA (CB), których kształt nie zależy od rodzaju promieniowania i wielkości dawki, a jedynie od tego w jakich warunkach kryształ

był wygrzewany przed napromieniowaniem. Od wielkości dawki promieniowania zależy natomiast intensywność tych pasm. Obserwuje się wysycenie zmian DPA dla dawki kwantów gamma rzędu 10^6 Gy. Z oddziaływaniem nad-progowym strumienia protonów (powstawanie defektów Frenkla) mamy do czynienia przy dawce rzędu 10^{14} cm⁻², zaś elektronów przy dawce rzędu 10^{16} cm⁻². Zależność wartości DPA od dawki protonów wykazuje obecność obszaru, gdzie dominują efekty zmiany ładunku (do 10^{14} cm⁻²), obszaru przejściowego (spadek DPA), gdzie widoczne są efekty przekrywania się trajektorii protonów oraz obszar dawek charakterystyczny dla defektów przemieszczeń atomów ($>10^{14}$ cm⁻²).

Zdecydowanie różnym wnioskiem od otrzymanych wcześniej w pracy [3] jest wniosek dotyczący spadku sprawności lasera Nd: YAG, pracującego w reżimie impulsowym, pod wpływem naświetlania kwantami gamma.

Pokazano wcześniej [9], że wpływ jonów ceru na wrażliwość radiacyjną kryształów Nd: YAG jest niejednoznaczna. Ze wzrostem koncentracji wagowej jonów Ce³⁺ od 0.05% do 0.1% dodatkowa absorpcja indukowana przez promieniowanie gamma rośnie. Ale dalszy wzrost koncentracji Ce³⁺ od 0.1% do 1% znacznie obniża dodatkową absorpcję. W pracy [10] zbadano szczegółowo wpływ promieniowania gamma i protonów z cyklotronu C-30 na właściwości optyczne kryształów Ce, Nd: YAG dla różnych koncentracji jonów Ce.

Do badań absorpcji i dodatkowej absorpcji po naświetleniach kwantami gamma dawkami 10^5 Gy, protonami o energii 21 MeV i strumieniu cząstek 10^{14} cm⁻² oraz elektronami o energii 1 MeV i strumieniu cząstek $5 \cdot 10^{16}$ cm⁻² przygotowano 5 próbek wyciętych ze stożkowej części monokryształu Ce,Nd: YAG. Każda z wyciętych próbek charakteryzowała się inną wartością koncentracji jonów Ce³⁺. Koncentrację ceru zweryfikowano w oparciu o wzór Smakuli, wykorzystujący wartość absorpcji próbki odczytaną z wykresu absorpcja-długość fali (absorpcję policzono na podstawie pomiaru transmisji). Próbki następnie pocięto, każdą na dwie części. Jedną część każdej z próbek naświetlano kwantami gamma, podczas gdy druga została wygrzana w powietrzu w temperaturze 1673K. Próbki po wygrzaniu naświetlane były jeszcze elektronami i protonami.

Analizie poddano zmianę dodatkowej absorpcji po naświetleniu i wygrzaniu w obszarze widma charakterystycznym dla przejść 4f-5d w jonach Ce³⁺, w szczególności obserwowano przejście d1 (458 nm). Uzyskane dla pięciu badanych

próbek DPA różniły się zasadniczo. Próbki o stosunkowo niskiej koncentracji Ce^{3+} (<0.01) wykazywały ujemne zmiany w obszarze przejść d1, jedna z próbek nie wykazywała żadnych zmian, były też próbki o wyższej koncentracji Ce^{3+} (>0.01), które wykazywały dodatnie zmiany w obszarze tego przejścia. Drugie połówki badanych próbek po wygrzaniu wykazywały zmiany odwrotne od tych, które zostały zaobserwowane w widmach DPA po naświetleniu kwantami gamma. Nadal próbka, która nie wykazywała zmian po naświetleniu kwantami gamma nie wykazywała również zmian po wygrzaniu. Elektrony z akceleratora zawsze jonizowały badane kryształy, zaś protony prowadziły do obserwacji opisanych w przypadku kwantów gamma. Można przyjąć, że pod pewnymi warunkami zjawiska fizyczne zachodzące przy oddziaływaniu protonów i kwantów gamma są podobne. Otóż dla małych strumieni protonów ($<10^{14} \text{ cm}^{-2}$) wtórne elektrony delta generowane przez protony są wychwytywane lub jonizują tak samo jak wtórne elektrony powstające w wyniku efektu Comptona dla kwantów gamma.

Rezultaty powyższe można wyjaśnić następująco. Dla danych warunków wzrostu (metoda wzrostu kryształu, czystość materiałów wyjściowych, atmosfera wzrostu, parametry technologiczne) w kryształach występuje pewien podsystem defektów punktowych (np. jony domieszek aktywnych, wakanse, domieszki niekontrolowane, defekty międzywęzłowe). Na końcu procesu wzrostu podukład ten jest zbilansowany elektrycznie i znajduje się w stanie metastabilnym. Pewne czynniki zewnętrzne, jak promieniowanie albo obróbka termiczna, mogą wymusić przejście tego podsystemu z jednego stanu metastabilnego do innego. Podczas tego przejścia defekty punktowe mogą zmieniać swój stan ładunkowy.

W przypadku próbek, dla których koncentracja Ce^{3+} jest mała stan tego podsystemu jest taki, że po wzbudzeniu kryształu kwantami gamma część jonów przechodzi ze stanu walencyjnego Ce^{3+} do stanu walencyjnego Ce^{4+} (zjawisko jonizacji). Próbka nie wykazująca żadnych zmian charakteryzuje się po prostu tą samą ilością jonów Ce^{3+} i Ce^{4+} , które zmieniły swój stan walencyjny. Próbki o większej koncentracji Ce^{3+} wykazują zmiany radiacyjne w przeciwnym kierunku, tzn. $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ (efekt Comptona). Innymi słowy, kryształy Nd: YAG nisko domieszkowane cerem, wykazują obecność głównie jonów Ce^{3+} , zaś kryształy Nd: YAG o koncentracji wyższej od 0.01%, wykazują obecność również jonów Ce^{4+} . Promieniowanie gamma jedne kryształy jonizuje, gdy chodzi o zmianę stanu walencyjnego jonu ceru, a w innych zachodzi rekombinacja ceru w wyniku wychwytu

wtórnych elektronów z efektu Comtona. W pracy tej pokazano również, że występowanie jonów Ce^{4+} w kryształach YAG prowadzi do wzrostu absorpcji w obszarze $\lambda < 350$ nm, gdzie usytuowane jest pasmo „charge-transfer” pomiędzy jonami tlenu i Ce^{4+} . Koncentracje jonów ceru w badanych kryształach nie przekraczały wartości 0.015at.%. Są to koncentracje za niskie, aby wyraźnie obserwowalny był efekt zmniejszenia radiacyjnej wrażliwości kryształów Nd: YAG kodomieszkowanych cerem.

Obserwowano zatem eksperymentalnie, że w kryształach Ce,Nd: YAG, pod wpływem promieniowania gamma, protonów, elektronów jak również obróbki termicznej, obserwuje się zmianę koncentracji jonów Ce^{3+} w wyniku procesu przeładowania: $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$.

Parametry kryształu Ce: YAG jako scyntylatora w dużej mierze zależą od jego właściwości optycznych, a w szczególności od rodzaju defektów strukturalnych i radiacyjnych. W pracy [11] badano zmiany właściwości optycznych (absorpcji, fotoluminescencji) monokryształów YAG domieszkowanych: 0.05, 0.1, 0.2 at. % Ce oraz 0.2 at.% Ce „+” 0.1 at. % Mg.

Próbki z kryształów o grubości 1 mm wygrzewano w atmosferze redukcyjnej N_2+H_2 (1473K) oraz utleniającej (1673K) po to by zmienić wyjściową strukturę defektową. Próbki te następnie naświetlano kwantami gamma i protonami. Próbki naświetlone kwantami gamma wygrzewano w temperaturze 673K po to, aby usunąć powstałe centra barwne. Próbki naświetlano kwantami gamma dawką 10^5 Gy oraz protonami, strumieniem $10^{13}-10^{16}$ cm^{-2} . Obserwowano zmiany absorpcji i fotoluminescencji po naświetleniach.

Stwierdzono, że obecność Mg prowadzi do przesunięcia krawędzi absorpcji podstawowej kryształu Ce: YAG o około 100 nm w stronę fal dłuższych. Ponadto sprzyja ona obecności jonów Ce^{4+} (kompensacja nadmiarowych ładunków przez Mg^{2+}). Naświetlenia kwantami gamma ujawniają obecność w kryształach Ce: YAG niekontrolowanych domieszek Fe^{2+} i Fe^{3+} , które zmieniają swój stan walencyjny po wygrzaniu i po naświetleniach promieniowaniem jonizującym (pasma DPA 253 nm i 310 nm).

Po wygrzaniu w powietrzu, w obszarze widzialnym widma absorpcji, obserwuje się wyraźne zmiany koncentracji jonów ceru. Wygrzewanie w powietrzu prowadzi do ubytków jonów Ce^{3+} kosztem Ce^{4+} - po wygrzaniu pojawia się odpowiednie ujemne

pasmo DPA dla 458 nm (efekt jonizacji Ce^{3+}). Ten charakter zmian obserwuje się dla wszystkich badanych kryształów. W obszarze podczerwieni obserwuje się zmiany absorpcji dla długości fali 2.5-3.0 μm , charakterystycznej dla przejść f-f oraz 4.2 μm , charakterystycznej dla absorpcji wody.

Wygrzanie w wodorze prowadzi do pojawienia się innych niż w przypadku wygrzania w tlenie defektów (DPA), aczkolwiek zmiany stanów ładunkowych jonów Fe nadal są obserwowane. Odpowiednie zmiany koncentracji jonów ceru również są obserwowane lecz tym razem wyróżnia się kryształ Ce: YAG kodomieszkowany Mg, wykazując wzrost koncentracji Ce^{3+} w przeciwieństwie do pozostałych kryształów. Rezultat ten sugeruje obecność jonów Ce^{4+} w tym kryształce. Wniosek ten potwierdzają wyniki pomiarów EPR z udziałem źródła promieniowania UV. Stosunek amplitud linii EPR Ce po naświetleniu i przed był dla kryształu z Mg rzędu 1.85, podczas gdy dla kryształu bez Mg rzędu 1.5.

Dalsze różnice w zachowaniu się kryształów wygrzewanych w powietrzu i w wodorze ujawniają się po naświetleniu ich kwantami gamma. Charakter zmian koncentracji Ce^{3+} (wzrost koncentracji lub jej spadek) zależy od wcześniejszego procesu obróbki (wygrzewanie w powietrzu lub wodorze). Wszystkie zmiany koncentracji ceru potwierdzają wyniki pomiarów luminescencji, która relatywnie wzrasta ze wzrostem koncentracji centrów aktywnych.

Naświetlanie kryształów Ce: YAG oraz Ce:,Mg:: YAG protonami prowadzi do odwrotnych zmian absorpcji, aniżeli obserwowane po wygrzewaniu. Jest to potwierdzenie tezy, że dla strumieni rzędu 10^{14} cm^{-2} dominującymi poradiacyjnymi defektami, są defekty związane ze zmianą ładunku w efekcie oddziaływania wtórnych elektronów delta.

Przy tak znacznych koncentracjach jonów ceru ($\approx 0.2 \text{ at.}\%$) nadal słuszny jest wniosek wyciągnięty w poprzedniej pracy, że walencyjność jonów ceru w kryształce Ce: YAG zależy w dużym stopniu od koncentracji zamierzonej ceru. Dla małych koncentracji (0.1 at.%) naświetlanie tych kryształów ujawnia procesy zmiany walencyjności $Ce^{3+} \leftrightarrow Ce^{4+}$. Dla dużych koncentracji ceru, obserwuje się głównie jonizację Ce^{3+} . Prawdopodobnie w przypadku tym spora ilość jonów Ce^{3+} pozostaje w międzywęzłach, gdzie łatwiej poddaje się procesowi jonizacji, aniżeli jony ceru w położeniach sieciowych.

Przeprowadzone badania właściwości scyntylicyjnych wykazały znacznie większą wartość „light yield” (wydajności scyntylicyjnej) w funkcji temperatury dla

kryształów kodomieszkowanych Mg. Dla 290 K wydajność scyntylicyjna kryształu Ce, Mg: YAG jest rzędu 16000 fotonów/ MeV. Dla kryształu, z którym wszystkie inne scyntylatory są porównywane, BGO ($\text{Bi}_{12}\text{Ge}_3\text{O}_{20}$), odpowiednia wartość wynosi 8100 fotonów/ MeV, a więc jest o połowę mniejsza. Zauważono ten sam charakter zaniku luminescencji dla wszystkich koncentracji Ce^{3+} (od 0.05, 0.1at. 0.2at.%) niezależnie od kodomieszkowania Mg. Czas zaniku luminescencji dla kryształu Ce: YAG wyniósł 78 ns, zaś dla kryształu Ce, Mg: YAG 69 ns. Globalny czas relaksacji wynosi około 100 ps. Jednakże stwierdzono, że przy pobudzeniu impulsowym na długości 290 nm, Mg efektywnie skraca czas zaniku luminescencji Ce^{3+} poprzez skrócenie czasu życia termalizowanych dziur.

Spośród jonów aktywnych bardzo często wykorzystywanych do konstrukcji materiałów laserowych, poczesne miejsce zajmuje jon Cr^{3+} . Jednak materiały domieszkowane chromem wykazują często jednoczesną obecność jonów Cr^{2+} , Cr^{3+} i Cr^{4+} . W pracy [12] przedstawiono wyniki badań spektroskopowych cienkich płytek oraz charakterystyki energetyczne lasera Cr:Tm:Ho:YAG (CTH:YAG), dla układu generacji swobodnej, którego element aktywny poddano kolejnym procesom oddziaływania (naświetlanie kwantami γ , wygrzewanie).

Stwierdzono, że w wyniku oddziaływania kwantów γ na badaną próbkę, powstają dodatkowe pasma absorpcji. Uzyskano DPA na krótkofalowej krawędzi absorpcji, związane z jonami żelaza (252 i 313 nm) Fe^{3+} i Fe^{2+} , pasmo położone w pobliżu 385 nm, związane z wakansami tlenowymi V_o i dziurami O^- oraz pasma w pobliżu 430 nm i 600 nm odpowiadające przejściom: ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ (430 nm) i ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ (600 nm) w jonach Cr^{3+} . Wzrost koncentracji jonów Cr^{3+} może być związany z procesami rekombinacji jonów chromu pozostających w tym materiale w innych stanach walencyjnych z udziałem elektronów wtórnych z efektu Comptona.

Badania generacyjne przeprowadzono dla pręta CTH:YAG o długości $l = 67,3\text{mm}$ i średnicy $\phi = 4\text{mm}$, którego charakterystyki generacyjne zmierzono: po naświetleniu kwantami γ o dawce 10^5 Gy, następnie po wygrzaniu go w temperaturze 1073K w powietrzu przez 3 godziny, następnie po wygrzaniu go

w temperaturze 1673K w powietrzu w ciągu 3 godzin i naświetleniu kwantami γ o dawce 10^5 Gy oraz po wygrzaniu tego samego pręta w temperaturze 673K przez 3 godziny w powietrzu..

Do pomiarów charakterystyk generacyjnych zastosowano zasilacz laserowy firmy „ANALOG MODULS”. Pręt umieszczono w głowicy "Kwantron K-1041" z odbijaczem refleksyjnym i chłodzeniem wodnym. Pomiarów prowadzono pompując pręt impulsami lampy pompującej o czasie trwania impulsu $\tau_p=700\text{ms}$ i częstotliwości $f_i=1$ Hz.

Określono mechanizmy powodujące zmianę właściwości laserowych badanego kryształu. Stwierdzono możliwość pozytywnych zmian właściwości optycznych i generacyjnych kryształów wygrzewanych i naświetlonych promieniowaniem gamma. Uzyskano obniżenie progu generacji lasera (po wygrzaniu pręta) i wzrost sprawności pompowania (po naświetleniu go kwantami γ) w wyniku procesu sensybilizacji aktywnych jonów Ho^{3+} przez dodatkowe jony Cr^{3+} .

Oprócz kryształu YAG, w bardzo wielu rozwiązaniach układów laserowych, zastosowanie znalazły również kryształy YAP (Nd, Er). Monokryształy melilitów ABC_3O_7 (A=Sr, Ba; B=La, Gd, C=Ga) charakteryzuje relatywnie wysoka jednorodność strukturalna i dobre właściwości laserowe. Nie domieszkowane monokryształy wykorzystywano jako podłoża dla wysokotemperaturowych warstw nadprzewodzących. Domieszkowane ziemiami rzadkimi oraz metalami przejściowymi kryształy niobianu litu (LN) i tantalenu litu (TL) znajdują szerokie zastosowania jako modulatory oraz lasery w jednym kryształu z uwagi na możliwość sprzężenia w jednym ośrodku emisji lasera z nieliniowymi właściwościami matrycy. W pracy [13] zbadano zmiany walencyjności jonów Ce, Er, Cu i Cr w kryształach YAG, SGGO, YAP oraz LiNbO_3 pod wpływem strumienia protonów z cyklotronu C-30. Dla wszystkich kryształów określono zależność dodatkowej absorpcji od strumienia protonów. Stwierdzono, że dla małych strumieni protonów (10^{13} - 10^{14} cm^{-2}) w widmie dodatkowej absorpcji obserwuje się efekty jonizacji i rekombinacji, a także

przeładowania centrów barwnych (np. V_{o+e}). Wtedy też w widmie dodatkowej absorpcji obserwuje się wyraźne zmiany walencyjności jonów Ce, Cr, Fe, Cu oraz Er. Dla dużych strumieni protonów (rzędu 10^{15} cm^{-2}) w widmie dodatkowej absorpcji pojawiają się i dominują pasma odpowiedzialne za obecność defektów przemieszczenia.

Podczas przeprowadzanych eksperymentów naświetlania próbek kryształów protonami, mierzono również widma gamma indukowane przez protony. Pomiar przeprowadzono w obszarze energii 40 KeV-4MeV z wykorzystaniem spektrometru gamma Hewletta-Packarda Ge(Li). Wszystkie piki w tym widmie powstały w wyniku zaniku izotopów wytworzonych w reakcjach: $Y(p, pn)Y$, $Y(p, 2n) Zr$, oraz $Er(p, n) Tm$. Widać wyraźnie linie gamma pochodzące z reakcji na jądrach itru, należącego do sieci krystalicznej YAP jak również piki pochodzące z reakcji na jądrach Er. W badanym kryształku koncentracja Er była relatywnie wysoka (50 at.%). Dokładność pomiaru intensywności linii gamma 0.208 MeV pochodzącej od ^{167}Tm w kryształku Er^{3+} : YAP jest rzędu 0.14 %, uwzględniając błędy statystyczne i systematyczne (np. błąd wynikający z odejmowania tła). Ekstrapolując powyższy rezultat na dolną granicę koncentracji Er można się spodziewać, że mierzalną wartością koncentracji Er w tym kryształku (detekowaną przy pomocy linii 0.208 MeV) jest 1/500 wartości aktualnej, czyli około 0.1 at.%.

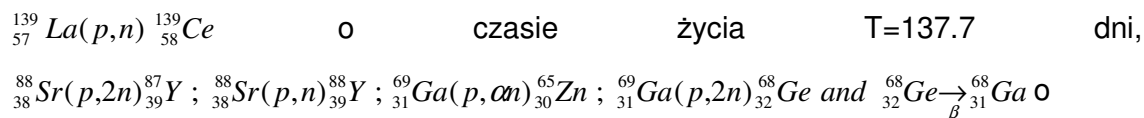
W pracy [14] przedstawiono wyniki badań wpływu kwantów gamma ze źródła ^{60}Co (1,25 MeV) oraz protonów z akceleratora C30 o energii 21 MeV na absorpcję i luminescencję monokryształów $SrLaGa_3O_7$ (melilit) domieszkowanych jonami Nd^{3+} , Dy^{3+} oraz Pr^{3+} .

CB powstające po naświetlaniu tych kryształów (dawką 10^5 Gy oraz 10^{14} protonów/ cm^2 , odpowiednio), przesuwają krawędź absorpcji podstawowej w stronę fal długich o kilkaset nm. Wartość tego przesunięcia jest liniowo zależna od wartości dawki kwantów gamma lub wartości strumienia protonów. Intensywność dodatkowej absorpcji związanej z tym defektem (270nm) jest rzędu 50 cm^{-1} i zależy od rodzaju domieszki aktywnej. Ze wzrostem koncentracji neodymu, intensywność dodatkowej absorpcji rośnie, zaś ze wzrostem koncentracji Pr i Dy intensywność ta maleje. Może to być związane z mechanizmem domieszkowania tych kryształów. Dla przypadku

domieszkowania Pr i Dy, podstawianie się jonów domieszek w położenia sieciowe SLGO zależy być może od koncentracji zamierzonej domieszek. W kryształach SLGO domieszki ziem rzadkich mogą podstawiać się w położenia Sr i La. Być może stopień zdefektowania kryształu, opisany przez wartość dodatkowej absorpcji po naświetleniu promieniowaniem jonizującym, sugeruje te dwie możliwości podstawiania się Dy i Pr. W przypadku Nd obserwuje się podstawianie się w oktaedryczne położenia La.

Oprócz pasma dodatkowej absorpcji 270 nm, obserwuje się występowanie, związanego z obecnością wakansów tlenowych, pasma 380 nm.

W wyniku analizy widm gamma indukowanych przez protony stwierdzono występowanie w kryształach SLGO następujących reakcji jądrowych:



czasach życia od kilku dni do 270 dni. Zależność dodatkowej absorpcji po naświetlaniu protonami od strumienia protonów jest taka sama (trzy charakterystyczne obszary) jak w przypadku zbadanych dotąd kryształów tlenkowych [12, 13].

Widma termoluminescencji otrzymane dla monokryształów Nd: SLGO pokazują obecność dwóch centrów radiacyjnych, co zgadza się z obserwacjami poczynionymi na podstawie analizy widm absorpcji.

Po naświetleniach promieniowaniem jonizującym zaobserwowano wyraźne relatywne zmiany intensywności w widmie fotoluminescencji monokryształów Nd: SLGO. Mają one związek z powstałym defektem radiacyjnym. Odpowiednie zmiany obserwuje się również w charakterystyce wyjściowej lasera Nd: SLGO. Dla prętów laserowych z tego materiału charakteryzujących się wyższym poziomem defektów stwierdzono wyraźny wzrost sprawności różniczkowej lasera po naświetleniu ich kwantami gamma. Pręty jakościowo lepsze zachowywały się po napromieniowaniu tak jak badane wcześniej pręty Nd: YAG.

Analiza wyników badań widm ESR przed i po naświetleniu kwantami gamma (anizotropowa linia defektu radiacyjnego) daje wartości $g_{\parallel} = 1.9838(5)$ i $g_{\perp} = 2.0453(5)$, które mogą być związane z centrami Ga^{2+} powstałymi w wyniku reakcji zmiany walencyjności: $\text{Ga}^{3+} + e^{-} \rightarrow \text{Ga}^{2+}$. Jest to drugi przypadek, gdy zmianie walencyjności pod wpływem promieniowania jonizującego ulega jon sieciowy

(pierwszy zanotowano dla jonów $\text{Nb}^{5+} \rightarrow \text{Nb}^{4+}$ w niobianie litu naświetlanym promieniowaniem X.

Ponadto, na podstawie pomiarów EPR oszacowano czas życia tego defektu na około 260 godzin i stwierdzono wyraźną korelację wyników EPR oraz pomiarów optycznych, co pozwoliło stwierdzić, że jest to ten sam defekt.

Podobny defekt radiacyjny zaobserwowano również w innych monokryształach melilitów, takich jak SGGO [15] i BLGO. W pracy tej badaniom absorpcji, dodatkowej absorpcji po naświetleniach kwantami gamma, poddano kryształy SLGO i SGGO domieszkowane Cr dyfuzyjnie i objętościowo. W kryształach Cr: SGGO stwierdzono jednocześnie występowanie jonów Cr^{2+} , Cr^{3+} oraz Cr^{4+} . Ich koncentracja zależy od zamierzonej koncentracji jonów chromu. Po naświetleniu kwantami gamma dawką 10^5 Gy, w widmie absorpcji pojawia się pasmo związane ze zmianą walencyjności jonów Cr^{3+} oraz pasmo charakterystyczne dla przejść w jonach Cr^{3+} , jednocześnie pojawia się pasmo ujemnej dodatkowej absorpcji w obszarze przejść charakterystycznych dla jonów Cr^{4+} . Czas życia pasma 270 nm jest taki, że po upływie pół roku od naświetlenia dawką 10^5 Gy intensywność tego pasma jest taka jak intensywność odpowiedniego pasma po naświetleniu dawką 10^3 Gy (kilka razy niższa). Zaobserwowany wcześniej (dla dawki 10^5 Gy) przyrost koncentracji jonów Cr^{3+} nie zmienia się w czasie, pozostając na tym samym poziomie. Świadczy to o trwałości zmian ładunku jonów chromu po naświetleniu kwantami gamma.

Zmiana walencyjności jonów chromu zależy również od zamierzonej koncentracji tych jonów. Dla małych koncentracji zamierzonych chromu, pod wpływem promieniowania, ma miejsce reakcja $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{2+}$, dla większych koncentracji chromu ma miejsce $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{4+}$. Tak więc dla niższych zamierzonych koncentracji jonów chromu, w kryształach SGGO obserwujemy występowanie jednocześnie jonów Cr^{3+} i Cr^{2+} . Dla wyższych zamierzonych koncentracji chromu obserwuje się jednocześnie występowanie jonów Cr^{3+} i Cr^{4+} .

Wysoka wartość dodatkowej absorpcji kryształów Cr: SGGO domieszkowanych dyfuzyjnie po naświetleniu ich kwantami gamma świadczy o wysokim poziomie defektów punktowych.

Celem pracy [16] było zbadanie położenia zajmowanych w sieci LN przez jony Dy^{3+} wykorzystując do tego celu naświetlanie badanych kryształów kwantami gamma

oraz wygrzewanie w powietrzu. W pracy tej potwierdzono zależność wartości dodatkowej absorpcji po naświetlaniu kwantami gamma od koncentracji Dy, obserwowaną w pracy [14]. Dla większej koncentracji Dy dodatkowa absorpcja kryształu Dy:LiNbO₃ była mniejsza.

Znaleziono ponadto dowody na to, że w kryształach LiNbO₃ po wroście, oprócz jonów Dy³⁺, występowały również jony Dy²⁺. Dwie różne próbki kryształu Dy:LiNbO₃ poddano naświetlaniu kwantami gamma i wygrzewaniu w temperaturze 1073K. Efekt zmian obserwowanych w widmach absorpcji obu próbek był taki sam – wzrost intensywności w obszarze przejść charakterystycznych dla jonów Dy³⁺.

Badania EPR pozwoliły potwierdzić te przypuszczenia. W zależnościach kątowych dla defektów radiacyjnych obserwuje się co najmniej trzy różne położenia, gdzie może podstawić się jon Dy. Dwa z nich to dobrze znane oktaedryczne położenia Li oraz Nb.

Obserwowano również pasma dodatkowej absorpcji, odpowiedzialne za pojawienie się w kryształach LiNbO₃ par jonów Nb⁴⁺ (500nm).

W pracy [17] opisano wrażliwość na promieniowanie jonizujące monokryształów YAG, YAP, LiNbO₃, SLGO domieszkowanych jonami ziem rzadkich oraz metali przejściowych.

Stwierdzono, że kryształy domieszkowane metalami przejściowymi wykazują większą wrażliwość na promieniowanie jonizujące od kryształów domieszkowanych ziemiami rzadkimi. Wrażliwość należy rozumieć tu w kategoriach wartości dodatkowej absorpcji po naświetlaniu.

Dla badanych kryształów zaobserwowano spadek dodatkowej absorpcji po naświetleniach kwantami gamma ze wzrostem koncentracji kryształów domieszkowanych Pr³⁺, Dy³⁺ oraz Cu²⁺ oraz ze spadkiem koncentracji Nd³⁺ oraz Fe³⁺. Takie domieszki jak Ce³⁺ oraz Cr³⁺ wykazują względnie złożone zachowanie. Dla pewnych koncentracji obserwuje się wzrost dodatkowej absorpcji, a dla innych jej spadek. Zachowanie to zależy również od rodzaju promieniowania i jego dawki.

Galaty lantanowe i aluminiowe wydają się być perspektywnymi materiałami na podłoża dla wysokotemperaturowych nadprzewodników, takich jak YBa₂Cu₃O_{7-δ} oraz La_{2-x}Sr_xCuO₄. W pracy [18] przeanalizowano rodzaje defektów radiacyjnych występujących w materiałach tlenkowych w zależności od domieszki, rodzaju i dawki

promieniowania jonizującego. Kryształy naświetlano kwantami gamma, elektronami i protonami. Badano kryształy YAG, SrLaAlO₄ (SLAO), SrLaGaO₄ (SLGO), CaNdAlO₄ (CNAO) (galaty), SLGO, BLGO, LT, LN.

Badano zmiany dodatkowej absorpcji po naświetleniach, zmiany widm EPR, zmiany widm fotoluminescencji, termoluminescencji.

Stwierdzono, że po naświetleniach monokryształów YAG obserwuje się złożone, szerokie widmo dodatkowej absorpcji w obszarze widmowym 200-900 nm. Otrzymane rezultaty skłaniają do wniosku, że centra barwne mają bezpośredni wpływ na procesy zwiększenia inwersji obsadzeń poziomów energetycznych laserów: Er: YAG, Cr;Tm;Ho: YAG oraz Nd: SLGO i Nd: YAG. W pierwszych trzech przypadkach wpływ ten jest pozytywny, prowadząc do wzrostu sprawności różniczkowej tych laserów. Promieniowanie gamma indukuje centra barwne, które przenoszą energię wzbudzenia do wzbudzonych poziomów lasera (w przypadku lasera Er: YAG i Nd: SLGO), może też zwiększać liczbę centrów uczestniczących w procesie sensybilizacji centrów emitujących (w przypadku lasera Cr;Tm;Ho: YAG). W czwartym przypadku, obok wzrostu inwersji obsadzeń w wyniku transferu wzbudzeń z centrów barwnych do poziomów wzbudzonych, obserwuje się zjawisko absorpcji promieniowania generowanego wewnątrz elementu aktywnego (Nd: YAG).

Po naświetleniach monokryształów melilitów obserwuje się dodatkowe widmo absorpcji w obszarze 200-1100 nm, o wiele bardziej intensywne, aniżeli w przypadku kryształów Nd: YAG. Badania RBS, przeprowadzone dla kryształu Co: SLGO wykazały wysoki poziom defektów punktowych w tym kryształach, znacznie wyższy, aniżeli w kryształach Nd: YAG. Widmo to ma najczęściej (o ile nie ma miejsca zmiana walencyjności domieszki aktywnej, np. Cr) dwa pasma charakterystyczne, 270 i 380 nm. Pierwsze z nich jest przyczyną przesunięcia krawędzi absorpcji podstawowej w stronę większych długości fal i jest wynikiem defektu radiacyjnego (zmiany walencyjności sieciowego jonu Ga³⁺).

Monokryształy LiNbO₃ domieszkowane dyfuzyjnie, po naświetleniu kwantami gamma, wykazują rozjaśnienie w obszarze UV, świadczące o „lecznym” działaniu promieniowania gamma, kryształy domieszkowane objętościowo, po naświetleniach, wykazują wzrost absorpcji, spowodowany pojawieniem się centrów barwnych, w tym odpowiadającego za obecność jonów Nb⁴⁺. Wyraźne efekty zmiany walencyjności w tych kryształach obserwowano dla jonów domieszek: Cu i Cr.

W przypadku monokryształów ABCO_4 (galaty) zaobserwowano, że jednym z głównych defektów punktowych jest w nich wakans tlenowy. Pewne płaszczyzny wzrostowe tych kryształów posiadają tą samą wartość energii wiązania (ekwiwalentne położenia tlenu) i dlatego lokuje się na nich dużo jonów tlenu słabo związanych. Małe zmiany warunków wzrostu prowadzą więc do powstania defektów tlenowych. Po naświetleniu kwantami gamma, w widmie absorpcji UV-VIS obserwuje się powstanie pasm (10 cm^{-1}) wykazujących tendencję do zmiany kształtu i intensywności ze zmianą dawki promieniowania. Oznacza to, że badane kryształy są niestabilne radiacyjnie.

W pracy [19] przedstawiono rezultaty badań wpływu promieniowania gamma i protonów na absorpcję, fotoluminescencję, dwójłomność optyczną czystych i domieszkowanych metalami przejściowymi (Cu, Fe i Cr) monokryształów LiNbO_3 . Zilustrowano metodę testowania jakości dużych płytek LN przy pomocy analizy dyspersji dwójłomności optycznej. Stwierdzono, że monokryształy LiNbO_3 domieszkowane Cu^{2+} wykazują inne zachowanie po naświetleniach kwantami γ i protonami od pozostałych kryształów (Fe: LN, Cr: LN). Obserwuje się brak DPA z maksimum dla 500 nm (bipolarony $\text{Nb}^{4+}\text{-Nb}^{4+}$) oraz bardzo silną wrażliwość na protony, którą ujawniają badania polarymetryczne.

Wcześniej analizowano wpływ promieniowania X na widmo absorpcji czystego LN i domieszkowanego jonami Cu, Mn, Ni [20]. Trzy główne DPA obserwowano we wszystkich tych kryształach po naświetleniach promieniami X w niskich temperaturach (10K): 1.6eV (polaron Nb^{4+}), 2.5eV i 3.2 eV (dziury zlokalizowane na wakansach Li). W przypadku kryształów LN domieszkowanych Cu zaobserwowano jednoczesną obecność tych pasm oraz pasma konwersji Cu^{2+} (1.2 eV) do Cu^+ (3.1eV).

Do badań przygotowano próbki LN, Fe: LN (0.1at.%), Cu: LN (0.05at.%, 0.06at.% i 0.07at.%) oraz Cr: LN (0.3at.%). Próbki naświetlano po wzroście kwantami gamma dawką 10^5 Gy, wygrzewano w powietrzu w temperaturze 673K przez 5 godzin, naświetlano kwantami γ dawką 10^6 Gy, wygrzewano w temperaturze 1073K przez 5 godzin, naświetlano kwantami γ dawką 10^7 Gy, wygrzewano w temperaturze 1073K przez 5 godzin, następnie naświetlano kolejnymi dawkami protonów aż do $1.2 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-2}$. Każdorazowo dokonywano pomiaru transmisji próbek i

obliczano ich absorpcję i dodatkową absorpcję. W przypadku kryształu Cr: LN mierzono również zmiany luminescencji po naświetlaniu protonami. Każdorazowo też przeprowadzano pomiary polarymetryczne w celu zarejestrowania zmian współczynnika załamania na dużej powierzchni próbki.

W przypadku czystego LN wzrost dawki kwantów gamma prowadzi do wysycenia zmian dodatkowej absorpcji na poziomie 10^6 Gy. Oznacza to, że dla takiej wartości dawki kwantów gamma znakomita większość defektów punktowych (około 10^{17} cm^{-3}) zmienia swój stan ładunkowy i wytwarza się metastabilna równowaga w całym kryształcie. Wygrzewanie kryształu LN w temperaturze 673K po naświetleniu go kwantami gamma przywraca stan sprzed naświetlania. Jednak widać wyraźną różnicę dla temperatur wygrzewania 673K oraz 1073K. W tym drugim przypadku następuje powrót do innego stanu metastabilnego kryształu.

Naświetlanie protonami wprowadza prawie takie same zmiany w widmie absorpcji co naświetlanie kwantami γ – obserwuje się dwa charakterystyczne pasma 384nm i 500nm. Pierwsze z nich jest związane z centrami barwnymi typu F, drugie zaś z bipolaronami $\text{Nb}^{4+}\text{-Nb}^{4+}$, opisanymi wcześniej w pracy [20]. Wniosek ten potwierdza obecność w kryształach po wzroście i kryształach wygrzanych pasma 650 nm (zdysocjowane bipolarony, Nb^{4+}).

Kryształy domieszkowane wykazują nieco inne zachowanie po naświetlaniach i kolejnych wygrzewaniach. Dla kryształów Fe: LN dwukrotnie wzrasta wartość maksymalna dodatkowej absorpcji. Wygrzanie kryształu Fe: LN w temperaturze 673K przez 5 godzin po uprzednim naświetleniu kwantami γ dawką 10^5 Gy nie przywraca kryształowi wyjściowej charakterystyki absorpcyjnej. Kolejne naświetlanie dawką 10^6 Gy jak gdyby „leczy” kryształ z obserwowanych po wygrzaniu defektów (obserwujemy rozjaśnienie (bleaching phenomenon) w widmie dodatkowej absorpcji). Wygrzewanie po 10^6 Gy przeprowadza kryształ (1073K) w zupełnie inny stan metastabilny, rozjaśniając go jeszcze bardziej. Kolejne naświetlanie dawką 10^7 Gy daje już mniejszą wartość dodatkowej absorpcji, aniżeli pierwsze naświetlanie dawką 10^5 Gy. Kolejne wygrzewanie w 1073 K przywraca kryształowi charakterystykę absorpcyjną sprzed naświetlania. Po naświetlaniach protonami w widmie absorpcji można wyszczególnić pasmo 480 nm (przejście d-d), które odpowiedzialne jest za przejścia w jonach Fe^{2+} . Wniosek ten potwierdza obserwacja zmiany intensywności pasma 1062 nm (przejście ${}^5\text{A}-{}^5\gamma\text{E}$). Stąd należy wnioskować,

że oddziaływanie protonów dawką 10^{14} cm^{-2} na kryształ Fe: LN prowadzi do wzrostu koncentracji jonów Fe^{2+} .

Bardzo podobnie zachowują się kryształy: Cr: LN. Jednak wartość dodatkowej absorpcji dla tych kryształów kilka razy przekracza odpowiednią wartość dla pozostałych (16 cm^{-1}). Jest to kryształ najbardziej zdefektowany spośród wszystkich badanych. Protony wyraźnie zmieniają rozkład defektów w tym kryształ, co zaobserwować można po zmianie wzajemnych intensywności linii R (przejście ${}^2\text{E}-{}^4\text{A}_2$). Naświetlanie protonami ingeruje w podstawianie Cr^{3+} w położeniach Li^+ oraz Nb^{5+} , zmuszając jony chromu w tych położeniach do zmiany walencyjności. Stąd wzrost absorpcji w obszarze przejść charakterystycznych dla jonu Cr^{3+} należy interpretować jako wzrost koncentracji Cr^{3+} kosztem Cr^{4+} lub Cr^{5+} (pasma w widmie absorpcji z maksimum dla około 1250 nm).

W przypadku kryształów Cu: LN, aż do dawki 10^7 Gy , w widmie absorpcji dodatkowej po naświetlaniach kwantami γ i wygrzewaniach, nie obserwuje się obecności pasma 500 nm. Podobnie zachowuje się ten kryształ po naświetlaniu protonami aż do strumienia protonów $1.2 \cdot 10^{16}$, kiedy to po raz pierwszy pojawia się pasmo dodatkowej absorpcji 500 nm. Widać natomiast zmiany absorpcji (zarówno dla kwantów γ jak i protonów) w obrębie pasm absorpcji 1100 i 460 nm, co sugeruje zmianę walencyjności jonów $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ („intervalence transfer” $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Nb}^{5+}$). Może to być przyczyną nieobecności w widmie dodatkowej absorpcji pasma 500nm. W zależności dodatkowej absorpcji od strumienia protonów widać obecność trzech omawianych wyżej dla innych materiałów tlenkowych obszarów: obszaru narastania absorpcji aż do wysycenia zmian (do 10^{14} cm^{-2}) – jest to obszar dominacji procesów rekombinacji, obszaru spadku absorpcji (10^{14} cm^{-2}) – jest to obszar jednoczesnego oddziaływania kaskad z różnych trajektorii protonów i obszaru liniowego wzrostu absorpcji (10^{15} cm^{-2}) – jest to obszar charakterystyczny dla defektów Frenkla (liniowy wzrost absorpcji z dawką protonów).

Inne od pozostałych zachowanie monokryształów Cu: LN, w szczególności pod wpływem protonów, zostało również stwierdzone po przeprowadzeniu analizy obrazów polarymetrycznych oraz dyspersji współczynnika dwójłomności optycznej. W naświetlonych protonami płytkach Cu: LN obserwuje się wyraźny ślad wiązki z wyraźnym podziałem na dwie części (duanty formujące wiązkę). Ślad ten jest wyraźniejszy dla próbek wyżej domieszkowanych Cu. Takich obserwacji nie poczyniono dla pozostałych kryształów. Wprawdzie zmiany w dyspersji

współczynnika dwójłomności optycznej zarejestrowano, ale nie odzwierciedlały one kształtu wiązki protonów.

Przejście od jednego stanu metastabilnego do drugiego po zmianie temperatury wygrzewania (673K – 1073K) obserwowane we wszystkich badanych kryształach może świadczyć o obecności w tych kryształach po wzroście naprężeń resztkowych.

Pomiary polarymetryczne pokazały dużą wrażliwość monokryształu Cu: LN na promieniowanie protonów. Ponieważ pomiary te prowadzono niezależnie dla dwóch długości fali, $\lambda=670$ nm i $\lambda=760$ nm i rejestrowane zmiany były takie same, należy wykluczyć centra barwne jako odpowiedzialne za takie zachowanie tych kryształów.

Raczej nieoczekiwanie zaobserwowano, że klasyczne wygrzewanie termiczne prowadzi do spadku optycznej jednorodności kryształu. Może to być związane z indukowaniem w kryształach LN, pod wpływem temperatury, wewnętrznego pola elektrycznego (przez efekt pyroelektryczny), którego obecność prowadzi do efektu elektrooptycznego. Nieoczekiwanie też kryształy naświetlane kwantami gamma wykazywały niejednokrotnie wyższą jednorodność optyczną (bardziej jednorodny rozkład dwójłomności optycznej) od kryształów wygrzewanych. Przyczyną może być fakt, że promieniowanie gamma, w wyniku efektu Comptona, generuje elektrony wtórne (jednorodnie w całej objętości kryształu), które to elektrony „leczą” defekty punktowe powstałe po wzroście lub wygenerowane w procesie wygrzewania.

Czteroboran litu jest materiałem piezoelektrycznym, stosowanym jako podłoże na filtry dla potrzeb telewizji kolorowej i inne elementy z akustycznymi falami powierzchniowymi z uwagi na niskie wartości stałych dielektrycznych ($\epsilon_{11}=8.662$, $\epsilon_{33}=7.893$), wysokie (i stabilne temperaturowo, w przeciwieństwie do LiNbO_3) wartości prędkości propagacji fal powierzchniowych (3056-4230 m/s) i stosunkowo wysokie (w przeciwieństwie do α -kwarcu) wartości współczynników sprzężenia elektromechanicznego ($K^2 \sim 1.06\%$ - 10 razy wyższy aniżeli dla α -kwarcu). Dla pewnych domieszek (np. Mn) wydaje się on być bardzo dobrym materiałem termoluminescencyjnym, a dla innych (np. Be, Yb) dobrym detektorem promieniowania jonizującego. W przeciwieństwie do monokryształu, który wykazuje obecność wysokich naprężeń resztkowych i niską możliwą koncentrację domieszek aktywnych (podstawianie oktaedrycznego Li^+), szkło jest pozbawione naprężeń, a ponadto możliwe tetraedryczne i oktaedryczne położenia domieszek aktywnych i

duża rozpuszczalność domieszek, ułatwiają uzyskanie materiałów o właściwościach przydatnych w optoelektronice. W pracy [21] przedstawiono wyniki pomiarów absorpcji i dodatkowej absorpcji po naświetlaniach kwantami gamma szkieł $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ domieszkowanych jonami Cr, Co, Eu oraz Dy pod kątem analizy stanów walencyjnych.

W pracy tej stwierdzono, że szkło czteroboranu litu domieszkowane chromem wykazuje w widmie absorpcji obecność Cr^{3+} (przejścia ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$, ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ obserwowane dla 430 nm i 600nm) oraz pasma absorpcji z maksimum dla 360 nm, interpretowanego jako kompleks Cr^{6+}O_4 – czyli jon chromu w położeniu o symetrii tetraedrycznej. Występowanie tego drugiego jonu uwarunkowane jest koncentracją zamierzoną chromu w szkłe. Pasma 360 nm obserwowane jest tylko dla małych koncentracji zamierzonych (rzędu 0.13wt%). Dla dużych koncentracji chromu (2.5wt.%) w widmie absorpcji obserwuje się występowanie tylko przejścia ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ w jonie chromu trójwartościowego.

Pojawienie się chromu 6+ w szklach sugeruje możliwość jego obecności w płynnych produktach spożywczych. Ponieważ chrom 6+ łatwo przenika przez błony komórkowe, oszukując układ immunologiczny, koniecznym staje się kontrola tych produktów pod kątem obecności w nich kancerogennego jonu.

Przeprowadzone przez nas naświetlania szkieł czteroboranu litu domieszkowanych chromem wykazały, że kompleks Cr^{6+}O_4 rozpada się po tych naświetleniach. Powstają przy tym jony chromu o mniejszej walencyjności (Cr^{3+} , Cr^{4+}). Wniosek ten potwierdzają pomiary fotoluminescencji domieszkowanych chromem i naświetlanych próbek. Półka naświetlona kwantami gamma wykazuje wyższą relatywną intensywność luminescencji pochodzącej od Cr^{3+} , aniżeli próbka przed naświetleniem. Stąd wniosek odnośnie konieczności profilaktycznego naświetlania produktów spożywczych podejrzanych o zawartość chromu 6+.

W pracy tej badano również możliwą zmianę walencyjności jonów kobaltu 2+ pod wpływem kwantów gamma. Widmo absorpcji próbki $\text{Co}:\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (10wt.%) wykazuje obecność dwóch intensywnych pasm – jedno bardzo intensywne w obszarze UV-VIS oraz drugie rozciągnięte w podczerwieni. Oba wydają się pochodzić od jonów Co^{2+} , nie mniej jednak wcześniejsze badania kryształów SLGO domieszkowanych kobaltem wykazały pojawianie się po naświetlaniach kwantami gamma, protonami i elektronami, a także wygrzewaniach pasma absorpcji z maksimum dla około 1200 nm, które można było interpretować jako przejście w

jonach Co^{3+} (${}^5\text{T}_2 \rightarrow {}^5\text{E}$). Ponieważ w widmie absorpcji $\text{Co}:\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ takie pasmo występuje, należy wnioskować, że jest to widmo złożonej absorpcji jonów Co^{2+} i Co^{3+} . Po naświetlaniach tego szkła kwantami gamma dawką 10^5 Gy, zaobserwowano silne ujemne zmiany w obszarze przejść charakterystycznych dla jonów Co^{2+} , co pozwala wnioskować, że koncentracja jonów Co^{2+} maleje, a w szkłe pojawiają się dodatkowe jony Co^{3+} , aczkolwiek trudno wykluczyć obecność w tym szkłe jonów Co o innej jeszcze walencyjności.

Dla celów poznawczych, szkła czteroboranu litu domieszkowano również jonami Eu^{2+} , Dy^{3+} (2wt.%, 2wt.%) oraz Eu^{3+} , Dy^{3+} (2wt.%, 2wt.%). Pierwszy rodzaj domieszkowania zrealizowano w atmosferze redukcyjnej wodoru oraz argonu, drugie w atmosferze utleniającej. Zarówno widma absorpcji jak i fotoemisji różnią się dla tych szkieł zasadniczo. W pierwszym z nich, oprócz przejść ze stanów wzbudzonych Dy^{3+} do podstawowego (${}^6\text{H}_{15/2}$) obecne są przejścia $4f^6-4f^65d^1$, charakterystyczne dla jonów Eu^{2+} . W widmie emisji pojawia się przejście odwrotne – szeroka linia emisji w niebieskim obszarze tego widma. Szczegółowe badania emisji tego szkła wykazały obecność w tym widmie także linii pochodzących od emisji jonów Dy^{3+} , co może świadczyć o transferze energii od Eu^{2+} do Dy^{3+} . W szklach domieszkowanych w atmosferze utleniającej w widmie emisji widoczne są tylko przejścia dla jonów Eu^{3+} .

Szczegółowa analiza widm absorpcji i emisji obu rodzajów szkieł wykazała jednoczesną obecność w tych szklach jonów Eu^{2+} i Eu^{3+} , aczkolwiek zawsze relacja $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ lub $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ była bardzo mała.

Celem pracy [22] było zbadanie widma optycznego i potencjalnych charakterystyk emisyjnych jonów Ti w szklach $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ oraz monokryształach LaGaO_3 domieszkowanych SrTiO_3 ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$), co może mieć duże znaczenie praktyczne ze względu na możliwość zastosowania tych materiałów do budowy laserów przestrajalnych (szeroka emisja jonów tytanu). Przeprowadzono badania absorpcji, dodatkowej absorpcji oraz fotoemisji mieszanych monokryształów $\text{LaGaO}_3/\text{SrTiO}_3$ (domieszkowanych Ti^{3+} na poziomie 4wt.%) oraz szkieł czteroboranu litu również domieszkowanych Ti^{3+} . Badania absorpcji przeprowadzono zarówno w niskich temperaturach (20K) jak i temperaturze pokojowej.

W przypadku szkieł czteroboranu litu, dla wyjściowej koncentracji tytanu 1.25wt.%, otrzymywano szkła tytanowe na dwa sposoby: prowadząc proces wzrostu

w atmosferach redukcyjnej i utleniającej. Tylko w przypadku atmosfery redukcyjnej w widmach absorpcji pojawiły się pasma związane z absorpcją jonów Ti^{3+} .

W szklach otrzymanych w atmosferze utleniającej jony tytanu podstawione zostały w stanie walencyjnym 4+. Przy pomocy naświetlania kwantami gamma dawkami 10^5 Gy otrzymano dodatkową absorpcję w postaci dwóch intensywnych pasm. Pierwsze z nich, z maksimum dla około 350 nm, odpowiada centrom barwnym typ F, drugie zaś, z maksimum dla około 500 nm może być związane z absorpcją jonów Ti^{3+} . Wnioski te potwierdza zmiana zabarwienia szkła po naświetleniu kwantami gamma z przezroczystego na fioletowe. Nie mniej jednak naświetlone szkło nie wykazywało żadnej emisji.

W szklach otrzymanych w atmosferze redukcyjnej w widmie absorpcji zmierzonym w temperaturze pokojowej pojawia się złożone pasmo, które w niskich temperaturach (20K) rozdziela się na dwa osobne. Pierwsze z maksimum dla około 500 nm i drugie, z maksimum dla około 700 nm. Pierwsze z nich można interpretować jako absorpcję jonów Ti^{3+} (${}^2E-{}^2T_2$), drugie zaś jako pasmo charge transfer $Ti^{3+}-Ti^{4+}$. Tak więc przy domieszkowaniu szkła czteroboranu litu jonami Ti^{3+} , tak jak i w przypadku domieszkowania tytanem Al_2O_3 , czy YAG, w szkłe obecne są jednocześnie jony Ti^{3+} oraz Ti^{4+} . Badania emisji tego szkła nie wykazały żadnego świecenia. Prawdopodobną przyczyną jest brak w oktaedrycznym otoczeniu jonów Ti^{3+} jonów tlenu (oxygen deficiency) w związku z redukcyjną atmosferą występującą podczas otrzymywania tego szkła.

W przypadku monokryształu $LaGaO_3/SrTiO_3$ badania te wykazały obecność złożonego, intensywnego (20 cm^{-1}) pasma absorpcji w podczerwieni (500-2500 nm) z maksimum dla około 1000 nm. Pasma to, po wygrzewaniu kryształu w tlenie w temperaturze 1273K, zmniejsza swą intensywność (5 cm^{-1}), zaś po wygrzaniu w wodorze w temperaturze 1373K zwiększa ją do wartości 40 cm^{-1} . Naświetlenie kwantami gamma prowadzi do rozjaśnienia kryształu w całym zakresie widmowym, a więc w obszarze podczerwieni, jak i w obszarze UV-VIS. Te złożone pasma absorpcji w podczerwieni wprowadzają do kryształu niebieskie zabarwienie. Nasze obserwacje po wygrzaniu kryształu $LaGaO_3/SrTiO_3$ w różnych atmosferach jak i naświetleniach pozwalają wnioskować, że to szerokie pasmo w podczerwieni jest pasmem typu „charge transfer” jonów Ti^{3+} i Ti^{4+} . Wygrzewanie w określonej atmosferze zmienia relacje wzajemną ilości jonów Ti^{3+}/Ti^{4+} , stąd wzrost i spadek intensywności tego pasma po wygrzewaniu lub naświetlaniu kwantami gamma.

Kryształy po wzroście, jak i wygrzewane w powietrzu, nie wykazywały żadnej emisji. Tymczasem kryształy naświetlone kwantami gamma wykazały emisję w niebieskim obszarze widma. Emisja ta (${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$, dwa separowane piki – 420 i 450 nm) sugeruje rozszczepienie stanu podstawowego jonu Ti^{3+} (2E). Kształt emisji wykazuje zależność od dawki kwantów gamma. Dla wyższych dawek (10^6 Gy) jest on bardziej rozmyty. Analiza wzbudzenia tej emisji wykazuje obecność trzech pików z maksimum dla 314 nm, 349 nm, 384 nm. Występują one w obszarze absorpcji kryształu $LaGaO_3/SrTiO_3$, który został rozjaśniony przez kwanty gamma, a który początkowo (dla kryształu po wzroście) wykazywał obecność złożonej absorpcji. Charakter wzbudzeń i emisji sugerują, że aktywny jon Ti^{3+} znajduje się w położeniu oktaedrycznym w obecności silnego pola krystalicznego. Nie jest to zwykle spotykane położenie jonu Ti^{3+} w takich np. sieciach jak YAG lub Al_2O_3 . W omawianych kryształach otoczenie jonu Ti^{3+} jest oktaedryczne, ale z dystorsją tetragonalną. Jony takie dają emisję w bliskiej podczerwieni. Badania rentgenowskie kryształów $LaGaO_3/SrTiO_3$ wykazały, że w kryształach tych występują położenia oktaedryczne czyste, bez trygonalnej dystorsji. Położenia te mogą zajmować jony Ti^{4+} , które pod wpływem promieniowania jonizującego kwantów gamma zmieniają swój stan walencyjny na 3+. Stabilność nowo powstałych centrów nie jest duża. Relaksują do stanu Ti^{4+} ponownie pod wpływem czynników zewnętrznych. Nie mniej jednak jest bardzo prawdopodobnym, że gdyby naświetlania tego kryształu były możliwe podczas jego wzrostu, w widmie absorpcji pojawiłyby się jony Ti^{3+} w czystych położeniach oktaedrycznych, dające emisję w niebieskim obszarze widma emisji.

Praca [23] podsumowuje wyniki uzyskane w pracach wcześniejszych, ujmując je w ramy kontroli stanów walencyjnych domieszek w monokryształach laserowych. W pracy tej stwierdzono, że generalnie w materiałach wykorzystywanych w optoelektronice, domieszki aktywne wchodzą do materiału w wielu stanach walencyjnych naraz. Wygrzewanie w powietrzu (w normalnym ciśnieniu) prowadzi do wzrostu walencyjności domieszek niekontrolowanych lub aktywnych, podczas gdy naświetlanie kwantami gamma, elektronami, protonami, w wyniku rekombinacji tych jonów z elektronami wtórnymi lub pierwotnymi prowadzi do zmniejszenia ich walencyjności ($Cr^{4+}:YAG$). Jednak od pewnych wartości dawek, szczególnie elektronów i protonów, domieszki te ulegają jonizacji.

Są również domieszki, które w materiałach tlenkowych są jonizowane niezależnie od rodzaju promieniowania. Należą do nich Co^{2+} (SLGO, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) oraz Cr^{3+} (YAG).

Wyrzwanie w wodorze w temperaturze 1473K przez 0.5h kryształu Cr^{4+} :YAG (czarny) zmieniło walencyjność wszystkich jonów chromu z 4+ na 3+, a powstały kryształ Cr^{3+} :YAG był jasno zielony. Dodatkowe pasma absorpcji (ujemne) po wyrzowaniu tego kryształu w wodorze wykazują pełną symetrię zmian w stosunku do absorpcji kryształu Cr^{4+} :YAG.

Wyrzwanie w wodorze w temperaturze 1273K kryształów Ti^{3+} : Al_2O_3 spowodowało wzrost koncentracji jonów tytanu 3+ względem Ti^{4+} (wzrost wartości FOM - Figure of Merit), co poprawiło znacznie sprawność emisji lasera.

Wyrzwanie w wodorze w temperaturze 1473K przez 1 godzinę monokryształu $\text{Nd}:\text{YVO}_4$ (V pięciowartościowy), jak wynika z analizy widma dyfrakcyjnego, prowadzi do strukturalnego przejścia fazowego i otrzymania kryształu: $\text{Nd}:\text{YVO}_3$ (V trójwartościowy).

Otrzymywanie kryształów i szkieł w różnych atmosferach prowadzi do powstania domieszek aktywnych znajdujących się w określonym stanie walencyjnym. Przykładem jest tu Eu^{2+} lub Eu^{3+} , czy też Ti^{3+} i Ti^{4+} w szkłe $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Stanu walencyjnego niektórych domieszek nie da się zmienić stosując przy wzroście atmosferę redukcyjną lub utleniającą. Taką sytuację zaobserwowano dla Co^{2+} w szkłe czteroboranu litu. Ze względu na defekty otoczenia domieszek, nie zawsze obserwuje się właściwą dla nich emisję (Ti^{3+} w szkłe)

Naświetlanie kryształów i szkieł kwantami gama może w zasadniczy sposób zmienić ich charakterystyki emisyjne. Przykładem jest tu kryształ $\text{LaGaO}_3/\text{SrTiO}_3$, gdzie zaobserwowano emisję jonów Ti^{3+} , ale dopiero po naświetleniu go kwantami gamma. Emisję dopiero po naświetleniu kwantami gamma zaobserwowano również w kryształce $\text{Co}^{2+}:\text{LaGaO}_3$. Pozostałe kryształy mogą wykazywać wzrost koncentracji emitujących centrów aktywnych po naświetleniu. Wynika to z jednoczesnej obecności w tych kryształach jonów aktywnych o innej walencyjności (np. Ce^{3+} i Ce^{4+} (YAG), Cr^{3+} i Cr^{4+} (YAG, SGGO, LN), V^{3+} i V^{4+} (YAG))

Obecność w kryształach i szkiełach jonów o określonej walencyjności silnie zależy od koncentracji zamierzonej (Cr^{3+} , Cr^{4+} , Cr^{6+} , Ce^{3+} , Ce^{4+}). Od koncentracji zamierzonej zależą również położenia (symetria) domieszek w sieci (Pr^{3+} , Dy^{3+}).

Na ogół centra barwne indukowane w kryształach po naświetleniu ich promieniowaniem jonizującym prowadzą do obniżenia właściwości emisyjnych tych materiałów, przejmując energię wzbudzeń elektronowych. W jednym przypadku stwierdzono ponad wszelką wątpliwość, że powstające centra barwne wspomagają transfer energii do poziomów wzbudzonych (Er: YAG i Er: YAP) [24, 25], pełniąc rolę sensybilizatorów.

5. WNIOSKI

W wyniku prac przeprowadzonych przy realizacji tematu, wykonano badania ponad sześćdziesięciu materiałów tlenkowych, których zastosowania dotyczą w pierwszej kolejności matryc i materiałów laserowych, materiałów scyntylacyjnych, materiałów na podłoża dla nadprzewodników wysokotemperaturowych i materiałów znajdujących zastosowania w dozymetrii.

Zastosowano metodykę badań umożliwiającą określenie właściwości fizycznych tych materiałów, charakterystycznych dla konkretnych zastosowań, jednak trzon stosowanych metod stanowiła analiza zmian zachodzących w badanych materiałach pod wpływem promieniowania jonizującego. Metodykę tą można umieścić w rzędzie metod służących charakteryzacji kryształów. Zmierzone absorpcję, dodatkową absorpcję po naświetleniach kwantami gamma, elektronami i protonami, widma wzbudzenia, luminescencji, termoluminescencji, radioluminescencji, EPR, RBS, właściwości scyntylacyjne i laserowe. Z przeprowadzonych badań wynikają następujące wnioski szczegółowe:

1. Dla danych warunków wzrostu (metoda wzrostu, czystość materiału wyjściowego, atmosfera wzrostu) w kryształach powstaje pewien podsystem defektów punktowych (np. jony domieszki aktywnej, wakanse albo defekty międzywęzłowe) Na końcu procesu wzrostu jest on elektrycznie zrównoważony i pozostaje w stanie metastabilnym. Pewne czynniki zewnętrzne, jak promieniowanie lub obróbka termiczna mogą wymusić przejście tego podsystemu z jednego stanu metastabilnego do innego. Podczas tego przejścia defekty punktowe mogą zmienić swój stan ładunkowy.
2. Z uwagi na możliwe zastosowania układów optoelektronicznych w urządzeniach pracujących w przestrzeni kosmicznej lub w urządzeniach

pracujących w warunkach wzmożonej radiacji, materiały wykorzystane do konstrukcji tych urządzeń powinny przejść badania mające na celu określenie rodzaju i zakresu zmian zachodzących w nich pod wpływem naświetlania promieniowaniem jonizującym, w tym kwantami gamma, elektronami, protonami, a także neutronami (radiacja po wybuchu jądrowym, istotna w przypadku materiałów stosowanych w optoelektronicznych układach wojskowych, takich jak: dalmierze, radary, wysokościomierze i inne wskaźniki)

3. Zmiany, zachodzące w wymienionych wyżej materiałach, zależą zarówno od rodzaju zastosowanej obróbki: wygrzewanie (istotna jest atmosfera – obojętna, próżnia, powietrze, redukcyjna), promieniowanie jonizujące (rodzaj – gamma, X, elektrony, protony, neutrony; energii (nad-progowe, pod-progowe) i dawki jak i typu materiałów (w materiałach tlenkowych bardzo częstym i istotnym defektem jest wakans tlenowy)
4. Najczęściej obserwowanym efektem, występującym w badanych kryształach po ich naświetleniu promieniowaniem jonizującym, jest pojawienie się w obszarze widmowym UV-VIS pasm dodatkowej absorpcji. Wartość liczbowa maksimum tej dodatkowej absorpcji zależy od materiału matrycy (nie zależy w sposób istotny od domieszki) i waha się od dziesiątych części cm^{-1} (CTH:YAG, Nd: YVO₄) do kilkudziesięciu cm^{-1} (SLGO, SGGO, BLGO, Nd: YLF). Jej wartość zależy też od wartości zastosowanej dawki i rodzaju zastosowanego promieniowania. Położenie zaś maksimum DPA zależy często od domieszki aktywnej i rodzaju defektów występujących w tych kryształach po procesie wzrostu. DPA są najczęściej efektem zmiany ładunku istniejących w kryształach defektów punktowych (są to centra barwne lub niekontrolowane domieszki aktywne optycznie – np. Fe, Mn) , stąd obserwowana tendencja do wysycenia zmian ich wartości z dawką. Są jednak kryształy (SLGO, SLGO4), gdzie efektu wysycenia nie obserwuje się w zakresie dawek do 10^7 Gy. Defekty typu Frenkla widoczne są po przekroczeniu określonej dawki, głównie elektronów i protonów, (dla energii nad-progowych) w postaci liniowo rosnącej z dawką dodatkowej absorpcji
5. Po naświetlaniu promieniowaniem jonizującym zmienia się w wielu kryształach w sposób istotny (CTH:YAG, Nd: SLGO, Er: YAG, Pr: YAG)

widmo luminescencji (zmiana relacji amplitud dla różnych długości fal emisji) jonów aktywnych. Może to być efektem przeładowania istniejących w kryształach jonów domieszki aktywnej (Ce: YAG, Co:LaGaO₃) o innej walencyjności, jak również (w kryształach z domieszkami sensybilizującymi) wynikiem wzrostu koncentracji jonów sensybilizatora (Cr w CTH:YAG)

6. Właściwości optyczne kryształów w dużej mierze zależą też od obecności w nich ko-domieszki, która poza sensybilizacją, może spełniać i inne role: przesunięcie krawędzi absorpcji (Ce, Mg: YAG o około 100 nm), zmiana mechanizmu ESA, kompensacja nadmiarowego ładunku (wymuszanie obecności w kryształach domieszek aktywnych o określonej walencyjności), zwiększenie odporności kryształu na promieniowanie jonizujące (Ce, Cr)
7. Naświetlanie promieniowaniem jonizującym pozwala wykryć obecność w badanym kryształach domieszek wcześniej niewidocznych (nie paramagnetyczne, np. Dy²⁺, Mn²⁺), a aktywnych optycznie dopiero po naświetleniu
8. Naświetlanie promieniowaniem jonizującym prowadzi najczęściej do degradacji materiałów, a więc pogorszenia charakterystyk emisji laserów (Nd: YAG), ale również do poprawy tych charakterystyk w wyniku wzrostu koncentracji domieszki sensybilizującej (CTH: YAG), czy też w wyniku efektu sensybilizacji przy pomocy indukowanych centrów barwnych (Er: YAG, Er: YAP). W przypadku kryształu Nd: YAG degradacja właściwości optycznych po naświetleniu kwantami gamma jest chwilowa. Po 50-ciu impulsach pompy (UV pompy nagrzewa kryształ przyspieszając proces relaksacji centrów barwnych) charakterystyka lasera wraca do tej sprzed naświetlania. Pomiar TL, DPA oraz EPR po napromieniowaniu, wskazują na istnienie w kryształach Nd: YAG co najmniej trzech różnych defektów. Defekty te to jony Fe³⁺ i Fe²⁺, wakanse tlenowe V_o oraz centra typu F i F⁺, będące przeładowanymi defektami punktowymi powstającymi w kryształach Nd: YAG w procesie wzrostu. DPA pokrywają się z najbardziej intensywnymi pasmami absorpcyjnymi: $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{9/2}$, $^4G_{7/2}$, $^2G_{7/2}$ i $^4G_{5/2}$, jednak sprawność lasera Nd: YAG po naświetleniu kwantami γ spada, co może świadczyć o tym, że w kryształach tych mamy do czynienia ze wzrostem strat pasywnych na długości fali generacji

9. Zależność dodatkowej absorpcji od strumienia protonów, dla wszystkich badanych kryształów tlenkowych wykazuje charakterystyczny kształt z maksimum dla około 10^{14} cm^{-2} , minimum dla około 10^{15} cm^{-2} i dalszy ostry wzrost dla większych strumieni cząstek. Monotoniczny wzrost dodatkowej absorpcji aż do 10^{14} cm^{-2} związany jest z procesami zmiany ładunku defektów punktowych (aż do nasycenia – wyczerpania się defektów punktowych). Prawdopodobną przyczyną spadku wartości dodatkowej absorpcji dla około 10^{15} cm^{-2} może być wzajemne oddziaływanie kaskad z różnych trajektorii protonów. Silny wzrost dodatkowej absorpcji powyżej 10^{15} cm^{-2} jest charakterystyczny dla powstawania defektów Frenkla.

Literatura

- [1] M. R. Biedilov, H. B. Bejsembajeva and R. P. Saidov, *Ukr. Fiz. Żurn.*, 26 (1981), 1091
- [2] M. R. Biedilov, H. B. Bejsembajeva and M. S. Sabitov, *Kwant. Elektr.*, 21 (12) (1994), 1145
- [3] T. S. Rose, M. S. Hopkins and R. A. Fields, *IEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 31 (9) (1995), 1593
- [4] A. J. Riabov, V. E. Krickaja and V. M. Sorokin, *Nieorg. Mater.*, 27(10) (1991), 2172
- [5] J. S. Stelmakh, A. J. Riabov, and G. I. Pirogina, *Nieorg. Mater.*, 28(2) (1992), 400
- [6] J. Sh. Akhmadulin, S. A. Migachev and S. P. Mironov, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B65 (1992), 270-274
- [7] M. K. Ashurov, E. V. Zharikov, U. V. Laptiev, *Sov. Phys. Dokl.*, 282, 1104 (1985) (in Russian)
- [8] S.M. Kaczmarek, „Influence of γ -irradiation on the performance of Nd: YAG lasers”, *Cryst. Res. & Technol.*, 34 (1999) 1183-1190
- [9] N.S. Kovaleva, A.O. Ivanov, E.P. Dubrovina, *Kvantovaja Elektronika* 8(11) (1981) 2433 (in Russian)
- [10] S.M. Kaczmarek, D.J. Sugak, A.O. Matkovski, Z. Moroz, M. Kwaśny, A.N. Durygin, „Radiation induced recharging of cerium ions in Ce,Nd: YAG single crystals”, *NIMB B132* (1997) 647-652

- [11] S.M. Kaczmarek, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, J. Kisielewski, J. Wojtkowska, „Changes in optical properties of Ce: YAG crystals under annealing and irradiation processing”, *Cryst. Res. & Technol.* 34(8) (1999) 1031-1036
- [12] S.M. Kaczmarek, W. Żendzian, T. Łukasiewicz, K. Stęпка, Z. Moroz, „Effects of gamma irradiation and annealing treatments on the performance of Cr;Tm;Ho:YAG lasers”, *Spectrochim. Acta A54* (1998) 2109-2116
- [13] S.M. Kaczmarek, J. Wojtkowska, Z. Moroz, I. Pracka, „Valency change of Cr, Fe, Cu, Er, Ce dopants inside oxide compounds under proton irradiation”, *J. All. & Comp.* 286 (1999) 167-173
- [14] S.M. Kaczmarek, R. Jabłoński, I. Pracka, G. Boulon, T. Łukasiewicz, Z. Moroz, S. Warchoł, „Radiation defects in SrLaGa₃O₇ crystals doped with rare-earth elements”, *NIMB B142* (1998) 515-522
- [15] S.M. Kaczmarek, M. Berkowski, R. Jabłoński, „Recharging processes of chromium ions in Cr:SLGO and Cr:SGGO single crystals”, *Cryst. Res. & Techn.*, 34 (8) (1999) 1023-1029
- [16] S.M. Kaczmarek, T. Łukasiewicz, I. Pracka, R. Jabłoński, G. Boulon, B. Kaczmarek, S. Warchoł, „Radiation defects in Dy³⁺ doped LiNbO₃ single crystals”, *J. All. & Comp.* 275-277 (1998) 105-108
- [17] S.M. Kaczmarek, “Role of the type of impurity in radiation influence on oxide compounds”, *Cryst. Res. & Technol.*, 34(5-6) (1999) 737-743
- [18] S.M. Kaczmarek, R. Jabłoński, Z. Moroz, I. Pracka, T. Łukasiewicz, „Radiation defects in oxide compounds”, *Cryst. Res. & Technol.*, 34(5-6) (1999) 719-728
- [19] S.M. Kaczmarek, “Thermal and radiation stability of pure and doped with Cu, Fe and Cr ions lithium niobate single crystals for optical applications”, *Ferroelectrics*, 256 (2001) 175-188
- [20] L. Arizmendi, J.M. Cabrera and F. Aguillo-Lopez, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 17 (1984) 515-529
- [21] S.M. Kaczmarek, “Li₂B₄O₇ glasses doped with Cr, Co, Eu and Dy”, *Opt. Mat.*, 19 (2002) 189-194
- [22] S.M. Kaczmarek, “Blue fluorescence of Ti³⁺ ions in LaGaO₃/SrTiO₃ mixed crystals”, *Proc. SPIE*, vol. 4766 (2002) 189-194
- [23] S.M. Kaczmarek, “Controlling of the charge states in laser crystals”, *Proc. SPIE*, 4412 (2001) 363-368

- [24] S.M. Kaczmarek, A.O. Matkovskii, Z. Mierczyk, K. Kopczyński, D.Yu. Sugak, A.N. Durygin, Z. Frukacz, "Possibility of gamma-induced sensitization process in rare-earth doped YAG crystals", *Acta Phys. Pol. A*, vol. 90, No. 5/6, 1996, pp. 285-293
- [25] Th. Huber, W. Luthy, H.P. Weber, „Color center to ion energy transfer in $\text{YAlO}_3:\text{Er}^{3+}$ ”, *Optics Commun.*, 147 (1998) 117-120