

6. BADANIE KRYSZTAŁÓW – DEFEKTÓW STRUKTURALNYCH I RADIACYJNYCH, AKTYWOWANYCH PROMIENIOWANIEM JONIZUJĄCYM γ^0 , p^+ . ANALIZA TEORETYCZNA STOSUNKU SYGNAŁU DO SZUMU DLA WYBRANYCH OBIEKTÓW RADARU LASEROWEGO

6.1 Metody badania defektów strukturalnych i radiacyjnych

6.1.1 Wstęp

Badania wpływu promieniowania jonizującego na pracę laserów stało-krystalicznych 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. Oddzielnym i równie ważnym zagadnieniem jest znajomość zachowania się układów laserowych w warunkach po wybuchu jądrowym.

Jednocześnie znany jest korzystny wpływ promieniowania jonizującego na charakterystyki pracy laserów po naświetleniu ich elementów aktywnych kwantami gamma dawką ok. 10^5 Gy. Dotyczy to laserów wykorzystujących kryształy $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) zawierające domieszki Cr, Tm, Ho (CTH:YAG) oraz Er (Er: YAG) [1, 2]. W przypadku lasera Nd:Y₃Al₅O₁₂ (Nd: YAG) wysoka dawka promieniowania reaktorowego (neutrony, elektrony) powoduje wyraźny spadek sprawności różniczkowej lasera, aż do całkowitego zerwania generacji [3]. Małe dawki rzędu 10 Gy kwantów gamma lub 10^{11} elektronów/cm² mogą podnieść o ~17 % energię wyjściową lasera [4]. Autorzy pracy [4] sugerują, że pole radiacji dopompuje jony Nd³⁺, a ponadto, obok tworzenia się defektów obniżających sprawność generacji, w elemencie aktywnym mogą powstawać centra barwne (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 [5] zbadano wpływ naświetlania kwantami gamma i wysokoenergetycznymi protonami (30-50 MeV) na właściwości generacyjne kryształów Nd: YAG i Nd: LiYF₄ (Nd: YLF), pompowanych wzdłużnie 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.

W pracy [6], w wyniku napromieniowania, uzyskano poprawę charakterystyk generacyjnych silnie zdefektowanych kryształów Nd: SrLaGa₃O₇ (Nd: SLGO). Fakt ten próbuje się tłumaczyć przesunięciem krawędzi absorpcji w kryształ Nd: SLGO o około 100-200 nm pod wpływem naświetlania, co podnosi sprawność przekazywania energii od pompy do centrów aktywnych (mniejsze straty optyczne z powodu absorpcji ultrafioletu).

Poprawę charakterystyk generacyjnych kryształów Nd: Gd₃Ga₅O₁₂ (Nd: GGG) o około 20% po naświetleniu dawką promieniowania gamma 10^5 Gy obserwowali autorzy pracy [7]. Efekt ten jest prawdopodobnie wynikiem obniżenia się, w wyniku napromieniowania, stopnia zdefektowania kryształu („leczenie” defektów wzrostowych).

Badania wpływu promieniowania jonizującego na kryształ Nd: YAG, prezentowane w pracach [4, 5], wykonywano w temperaturze pokojowej. W pracy [8] stwierdzono, że intensywność dodatkowego pochłaniania w kryształach YAG zależy od temperatury, w której wykonuje się naświetlanie. Jeśli w przedziale temperatur 25-300°C największe pochłanianie występuje dla dawki 10^4 Gy, to w przypadku temperatury naświetlania powyżej 300°C to samo pochłanianie obserwuje się dla dawki 10^3 Gy. Pełne odtworzenie wyjściowej gęstości optycznej kryształu uzyskuje się po wygrzaniu go w 400°C.

W pracy [9] 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 kryształ Nd: YAG zachodzą z udziałem co najmniej dwóch elektronowych centrów wychwytu, z których jednym są jony Fe³⁺.

W pracy [10] 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 Fe²⁺ i Fe³⁺. 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 powiązane 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 kodomieszkuje się jonami Cr^{3+} [5] lub Ce^{3+} [11], które, przy odpowiedniej koncentracji, mogą obniżyć wrażliwość kryształów YAG na promieniowanie jonizujące. W pracy [12] pokazano, że wpływ jonów Ce^{3+} na wrażliwość optyczną kryształów Nd: YAG na radiację jest niejednoznaczny: przy zwiększeniu koncentracji jonów Ce^{3+} od 0,05 do 0,1 % wagowo dodatkowe pochłanianie (DPA) spowodowane radiacją rośnie, a przy dalszym zwiększaniu koncentracji (od 0,1 do 1% wagowo) DPA istotnie obniża się.

Sam kryształ Ce^{3+} :YAG posiada wiele charakterystyk pożądanych dla materiału mogącego być materiałem aktywnym w przestrajalnym laserze na ciele stałym [13]. Pasma emisji wynikające z przejść 4f-5d ma sprawność kwantową bliską jedności i rozciąga się od 500 do ok. 650 nm. Szerokie pasma pompowania wykazują dozwoloną absorpcję związaną z przejściem dipolowo-elektrycznym. Matryca YAG zaś ma wspaniałe termiczne i optyczne charakterystyki. Jednak duża wartość absorpcji ze stanu wzbudzonego (ESA) w tym materiale wyklucza jakąkolwiek emisję wymuszoną z poziomów wzbudzonych (stany 5d) jonów ceru [14]. Widma ESA kryształu Ce^{3+} :YAG przekrywają się z widmem luminescencji trójwartościowych jonów ceru, co prowadzi do szybkiego zaniku luminescencji (ok. 30ns) i niemożności otrzymania akcji laserowej.

Kryształ Ce^{3+} :YAG znajduje również zastosowanie jako scyntylator np. w medycznym obrazowaniu ciała ludzkiego (tomografia, kamery - γ) [15]. Parametry kryształu Ce: YAG jako scyntylatora, jak również jako potencjalnego ośrodka aktywnego, w dużej mierze zależą od jego właściwości optycznych, jak również rodzaju defektów strukturalnych i radiacyjnych (w tym domieszek innych pierwiastków), które występują w tym kryształce bezpośrednio po wzroście, jak i po wygrzaniu w wysokich temperaturach, czy naświetleniu promieniowaniem jonizującym [16-21].

Oprócz kryształów Nd: YAG oraz Ce: YAG badaniom zmian charakterystyk optycznych pod wpływem promieniowania jonizującego poddano następujące monokryształy tlenkowe oraz fluorki i związki półprzewodnikowe $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$:

- Czysty YAG, Mg: YAG, Ce, Mg: YAG, Pr: YAG, Cr:Tm:Ho: YAG, Cr: YAG, Ce, Nd: YAG, Er: YAG, V: YAG,...materiały laserowe i scyntylacyjne,
- Czysty LiNbO_3 (LN), Cu: LN, Cr: LN, Pr: LN, Dy: LN, Er: LN, Fe: LN,...materiały laserowe,
- Czysty LiTaO_3 (LT), Tm: LT, Ho: LT, Cr: LT, Nd: LT, materiały laserowe,
- Czysty $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ (SLGO), Nd: SLGO, Cr: SLGO, Dy: SLGO,...materiały laserowe i podłoża na wysokotemperaturowe nadprzewodniki,
- Czysty $\text{BaLaGa}_3\text{O}_7$ (BLGO), Nd: BLGO,...materiały laserowe,
- Czysty $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ (SGGO), Cr: SGGO,...materiały laserowe,
- Ho: YAlO_3 (Ho: YAP), Pr: YAP, Er: YAP, Nd: YAP,...materiały laserowe i scyntylacyjne,
- Czysty SrLaAlO_4 (SLAO), Pr: SLAO, Nd: SLAO,...materiały laserowe i podłoża na wysokotemperaturowe nadprzewodniki,
- Czysty SrLaGaO_4 (SLGO4), Nd: SLGO,...materiały laserowe i podłoża na wysokotemperaturowe nadprzewodniki,
- Czysty NdGaO_3 ,...podłoża,
- Czysty $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG), Nd: GGG,...matryca, materiały laserowe i podłoża,
- Czysty YVO_4 (IWO), Nd: IWO,...matryca i materiały laserowe,
- Nd: LiYF_4 ,...materiał laserowy,
- Czysty PbWO_4 ,...matryca laserowa,
- Czysty PbMoO_4 ,...matryca laserowa,
- Czysty CaNdAlO_4 ,...materiał podłożowy,
- Czysty $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$,...materiał wykazujący efekt fotochromowy,
- Czysty $\text{Bi}_3\text{Ge}_4\text{O}_{12}$,...materiał scyntylacyjny,
- Czysty $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (LBO), Yb: LBO, Be, Yb: LBO, Cr: LBO, Er: LBO...materiały stosowane jako detektory promieniowania jonizującego,
- Czysty LiAlO_2 ,...materiał na podłoża,
- Czysty BaB_2O_4 ,... materiał na podłoża,
- Czysty LiGaO_2 ,... materiał na podłoża,
- Czysty BaF_2 ,...matryca scyntylacyjna,
- Czysty CaF_2 ,...matryca laserowa i scyntylacyjna,
- Mn: ZnSe, materiał wykazujący obecność politypów (strukturalnych błędów ułożenia).
- ZnS, CdS, CdSe,...materiały półprzewodnikowe z grupy $A^{II}B^{VI}$, łącznie ponad

6.1.2. Metodyka badań

Podstawowymi metodami badania zmian strukturalnych i radiacyjnych w monokryształach stosowanych w optoelektronice, wykorzystywanymi w tym opracowaniu, są obliczenia zmian absorpcji po wygrzaniu lub naświetleniu kryształu, pomiary widm wzbudzenia i luminescencji, kinetyki luminescencji, termoluminescencji, radioluminescencji, ESA oraz widma EPR, badania generacyjne i pomiary właściwości scyntylacyjnych .

6.1.2.1 Klasyczne badania spektroskopowe

Z otrzymanych monokryształów wycinano i obustronnie polerowano płytki płasko-równoległe o grubości ok. 1 mm, których transmisję mierzono następnie przed i po procesie obróbki termicznej lub radiacyjnej, przy pomocy spektrofotometrów: LAMBDA-2 Perkin-Elmer w obszarze UV-VIS oraz FTIR-1725, w obszarze IR. Po pomiarze transmisji próbek obliczano ich absorpcję oraz dodatkową absorpcję (czynnik DK) według wzoru:

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

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

Widma fluorescencji i wzbudzenia w temperaturze pokojowej otrzymano przy pomocy spektrofluorymetru LS-5B, firmy Perkin-Elmer (300-800 nm) oraz na układzie zamontowanym w IMIO Politechnika Warszawska (do 2.6 mm). Odpowiednie widma w temperaturze ciekłego helu zmierzono w ośrodku SUPERLUMI, HASYLAB, Hamburg, Niemcy, gdzie do naświetlania próbek wykorzystano promieniowanie VUV z synchrotronu. Szczegóły całego układu pomiarowego przedstawiono w pracy [22].

W celu analizy kinetyki luminescencji wzbudzano kryształy przy pomocy układu laserów barwnikowych, pracującego w modzie mode-locking, dającego impulsy laserowe o czasie trwania rzędu kilka dziesiątych pikosekund i długości fali 290 nm. Analizę taką przeprowadzano również przy pomocy urządzeń dostępnych w HASYLAB, Niemcy.

6.1.2.2 Pomiar termoluminescencji

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 343-673°K za pomocą karuzelowego analizatora WAWA-TLD RA'95, zainstalowanego w ICHTJ Warszawa. W zakresie temperatur od 300 do 750 K, przy pomocy systemu RISO TL/OSL, model

TL/OSL-DA-12 zainstalowanego na Uniwersytecie im. M. Kopernika w Toruniu [23], określano TL dla trzech prędkości grzania 1, 2, oraz 5 K/s. Przed pomiarem TL próbki naświetlano promieniowaniem β o energii 196keV z radioaktywnego źródła Sr/Y-90 przez 2 s. Krzywe TL zdejmowano w atmosferze Ar. Stosowano filtr HA3 w celu pozbycia się niepożądanych emisji (głównie promieniowania termicznego z próbki oraz elementu grzejnego). Tak skomplikowaną i dokładną metodę pomiaru stosowano w celu określenia głębokości pułapek elektronowych mieszczących się wewnątrz przerwy zabronionej (niekontrolowane domieszki i defekty strukturalne i radiacyjne).

Termoluminescencja jest efektem emisji światła z uprzednio napromieniowanej próbki, obserwowanej podczas jej nagrzewania. Wynikiem pomiaru TL jest krzywa jarzenia, czyli wykres zależności $I(T)$. Termoluminescencja dostarcza informacji o pułapkach (elektronowych lub dziurowych). Pułapki charakteryzuje się dwoma głównymi parametrami:

- energią aktywacji termicznej E (eV), zwaną także głębokością pułapki
- częstością ucieczki s (s^{-1}) (*ang.* „frequency factor”)

Modele TL:

- prosty z kinetyką I rzędu (Randall i Wilkins [24]):

$$I(T) = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dT\right) \quad (2)$$

krzywa asymetryczna ($\lambda > \delta$), maksima pików niezależne od dawki promieniowania

- prosty z kinetyką II rzędu (Garlick i Gibson):

$$I(T) = n_0^2 s' \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \left(1 + \frac{n_0 s'}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dT\right)^{-2} \quad (3)$$

krzywa symetryczna ($\lambda = \delta$), maksima pików przesuwają się w kierunku niższych temperatur wraz ze wzrostem dawki

- alternatywny
- złożony

Przegląd wybranych metod analizy krzywych jarzenia:

A. Metoda Urbacha (1930 r.):

$$E = 25k_B T_m \quad (4)$$

pierwsza z metod, bardzo przybliżona, dziś o znaczeniu jedynie historycznym

B. Metody geometryczne:

i) Luschik (1955 r.), I rząd kinetyki:

$$E = \frac{k_B T_m^2}{\delta} \quad (5)$$

ii) Halperin i Braner (1960 r.), II rząd kinetyki:

$$E = \left(2 + \frac{\delta}{\lambda}\right) \frac{k_B T_m^2}{\delta} \quad (6)$$

iii) Chen (1969 r.), I rząd kinetyki:

$$E = 2.29 \frac{k_B T_m^2}{\lambda + \delta} \quad (7)$$

iv) Sandomirskii i Zhdan (1970 r.), dowolny rząd kinetyki:

$$E = 1.455 \frac{k_B T_m T_1}{\lambda} - 0.79 k_B T_1 \quad (8)$$

C. Metoda Hoogenstraaten (1955 r.), I rząd kinetyki

Piki TL przesuwają się w kierunku wyższych temperatur wraz ze wzrostem szybkości grzania

β . Z warunku zerowania się pochodnej natężenia TL w maksimum piku ($\frac{dI}{dT_m} = 0$)

otrzymuje się, przy $I(T)$ określonym wzorem Randalla i Wilkinsa, równanie:

$$\frac{\beta E}{k_B T_m^2} = s \exp\left(-\frac{E}{k_B T_m}\right) \quad (9)$$

które po podstawieniach: $x = \frac{1}{T_m}$, $y = \ln \frac{T_m^2}{\beta}$, $a = \frac{E}{k_B}$, $b = \ln \frac{E}{s k_B}$, przybiera

liniową postać:

$$y = ax + b$$

Należy zatem, dysponując kilkoma krzywymi jarzenia zmierzonymi z różnymi szybkościami grzania, dopasować prostą do zbioru punktów (x, y), a następnie obliczyć E i s :

$$E = k_B a \quad (10)$$

$$s = a \exp(-b) \quad (11)$$

Termoluminescencję zmierzono dla następujących kryształów: Ce: YAG (0.1at.% oraz 0.2at.%), Ce, Mg: YAG (0,2at%;0.1at.%), Nd: YAG, SLGO, Nd: SLGO, BLGO, Nd: BLGO, Ce, Nd: YAG, Dy: LN

6.1.2.3 Pomiar radioluminescencji

Pomiaru radioluminescencji dokonywano na próbkach nie polerowanych naświetlając je promieniowaniem X (DRON, 35 kV / 25 mA). Pomiary wykonywano przy pomocy spektrografu: ARC SpectraPro-500i (rysy 0.5 mm) oraz PMT: Hamamatsu R928 (1000 V). Pomiarów dokonywano w zakresie 180-900 nm. Zmierzono radioluminescencję następujących kryształów:

Pr: SLGO, Dy: SLGO (domieszkowany 10at.% Nd nie świeci), GGG, Nd: GGG (1.2at.%), PbWO₄, LBO, Be, Yb :LBO, Yb: LBO (domieszkowane nie świecą), Ho: YAP, Pr: YAP (0.05at.%, 0.3at.% oraz 3at.%), Nd: YAP (2.5at.%), SLAO, BLGO (zarówno czysty jak i domieszkowany 6% Nd nie świecą), czysty YAG, Ce: YAG (0.1% oraz 0.2%), Ce, Mg: YAG (0,2%; 0,1%), Mg: YAG (0.6at.%), Er:YAG (33at.%) – nie świeci, Dy: LN (0.3at.%), Cu: LN (0.03at.%) – nie świeci, Er: LN (0.3at.%), Pr: LN (0.1at.% oraz 1at.%), Pr: LT (0.03at.%), Cu: LT (domieszkowany dyfuzyjnie) –nie świeci, Cr: LT (domieszkowany dyfuzyjnie) – nie świeci, Pr: YAG (0.08% oraz 0.24%), YAG, V: YAG (0.1at.%), Nd: YAG (1at.%), Cr:Tm:Ho: YAG (1at.%, 5at.%, 0.36at.%), Er: YAG (33at.%) – nie świeci, IWO, Nd: IWO (1at.%) – nie świeci.

6.1.2.4 Pomiary ESA

Widma ESA mierzono wykorzystując zestaw eksperymentalny opisany w pracy [24]. Rezultaty przedstawiono jako transmisję ze stanu wzbudzonego, T_{ES} , reprezentowaną przez stosunek, I_p/I_u , gdzie I_p jest intensywnością wiązki odniesienia przechodzącej przez pompowaną próbkę oraz I_u jest intensywnością wiązki odniesienia przechodzącej przez nie pompowaną próbkę. Wszystkie pomiary ESA przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Z opisanych wcześniej kryształów badaniom tym poddano kryształy: Ce: YAG oraz Ce, Mg: YAG.

6.1.2.5 Pomiary widm EPR

Próbki do pomiarów EPR miały wymiary 3.5x3.5x2 mm. Pomiary te przeprowadzono wykorzystując spektrometr BRUKER ESP-300 ESR (Pasma-X). Spektrometr ten był wyposażony w kriostat helowy typu ESR900 firmy Oxford Instruments. Linie EPR obserwowano przed i po naświetlaniach promieniowaniem gamma lub światłem UV pochodzącym z lampy rtęciowej w zakresie temperatur od 4 do 300 K. Moc mikrofalowa zmieniana była od 0.002 do 200 mW.

Pomiarów EPR dokonano dla kryształów: Ce: YAG, Ce, Mg: YAG, Dy: LN, Nd: IWO, Nd: BLGO, Nd: SLGO, V: YAG, Cr: LN.

6.1.2.6 Wyrzewanie kryształów przed i po procesie naświetlania promieniowaniem

jonizującym

Zastosowano trzy rodzaje obróbki termicznej: odprężanie termiczne - polegające na wygrzaniu badanych próbek w temperaturze 400°C przez około 3 h w powietrzu, wygrzewanie w atmosferze utleniającej - polegające na wygrzaniu próbek w temperaturze 1400°C przez 3h w powietrzu oraz wygrzewanie w atmosferze redukcyjnej - polegające na wygrzaniu próbek w atmosferze mieszaniny wodoru i azotu etapami (0,5 h) w okresie 1,5 h w temperaturze 1200°C. Odprężanie termiczne miało na celu usunięcie popromiennych centrów barwnych, pozostałe sposoby miały na celu zmienić strukturę defektową kryształu. Wszystkie próby wygrzewania prowadzono w ITME Warszawa.

6.1.2.7 Naświetlanie kryształów

Różne rodzaje promieniowania jonizującego oddziałują z kryształami w różny sposób.

6.1.2.7.1 Promieniowanie gamma

6.1.2.7.1.1 Rekombinacja jonów

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 CB (defekty wzrostowe) lub domieszkami aktywnymi, powodując ich przeładowanie. Dla promieniowania gamma pochodzącego ze źródła ^{60}Co , dominującym efektem przy oddziaływaniu promieniowania gamma 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.

6.1.2.7.1.2 Jonizacja

Promieniowanie gamma padające na kryształ lub niektóre z elektronów wtórnych mogą również jonizować CB lub domieszki prowadząc do procesów przeładowania odwrotnego rodzaju od opisanych wcześniej.

6.1.2.7.2 Elektrony

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.

6.1.2.7.3 Protony

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 aniżeli 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 aniżeli w przypadku szybkich elektronów, więc proces powstawania defektów Frenkla powinien być bardziej efektywny.

6.1.2.7.4 Warunki naświetlania

Naświetlania kwantami gamma prowadzono w komorze jonizacyjnej ze źródłem ^{60}Co o wydajności około 1,5 Gy/s (zależy ona od pory roku) w ICHTJ (Warszawa). Napromieniowanie protonami o energii 26 MeV przeprowadzono w cyklotronie C-30 w IPJ (Świerk), zaś napromieniowanie elektronami o energii 300 keV i 1 MeV w akceleratorze van de Graaffa w ICHTJ Warszawa. Dawka kwantów gamma zmieniała się od 10^2 do 10^7 Gy, dawka protonów od $5 \cdot 10^{12}$ do 10^{16} cm^{-2} oraz elektronów od 10^{14} do $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. W celu uniknięcia przegrzewania się próbek, prąd protonów wynosił nie więcej niż 200 nA. Efekty nad-progowe obserwowano przy następujących dawkach: dla protonów - 10^{14} cm^{-2} (26 MeV), a dla elektronów - $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (1 MeV) (w kryształach pojawiają się wtedy defekty przemieszczenia - pary Frenkla).

Po każdym naświetlaniu badanych kryształów protonami, mierzono ich radioaktywność oraz analizowano widmo emitowanego przez nie promieniowania gamma. Analizę prowadzono w zakresie energii 40 keV - 4 MeV wykorzystując precyzyjny spektrometr gamma Hewlett Packard Ge(Li) o dużej sprawności (objętość kryształu Ge(Li): 77 cm^3).

Badaniom optycznym poddawano je dopiero po osiągnięciu poziomu radioaktywności (mocy dawki) rzędu 3 mSv/godz. Dopuszczalna (przy 40-godzinnym tygodniu pracy, przez 50 tygodni w roku) moc dawki wynosi 25 mSv/godz.

6.1.2.8 Pomiary właściwości generacyjnych

Pręt Nd: YAG o długości $L=45,63$ mm i średnicy $\Phi=4$ 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: $L=55$ mm, $\Phi=4$ 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 $\lambda=1,06$ μm .

Pompę stanowiła łukowa lampa ksenonowa o średnicy 4 mm oraz zasilacz z baterią kondensatorów o pojemności 2×25 μF , 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.

Badania generacyjne przeprowadzono także dla pręta CTH:YAG o długości $l=67,3$ mm i średnicy $\phi=4$ mm, którego charakterystyki generacyjne zmierzono: po naświetleniu kwantami γ o dawce 10^5 Gy, następnie po wygrzaniu w temperaturze 800°C w powietrzu przez 3 godziny, następnie po wygrzaniu w temperaturze 1400°C w powietrzu w ciągu 3 godzin i naświetleniu kwantami γ o dawce 10^5 Gy oraz po wygrzaniu tego samego pręta w temperaturze 400°C 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. Pomiary prowadzono pompując pręt impulsami lampy pompującej o czasie trwania impulsu $\tau_p=700$ ms i częstotliwości $f_i=1$ Hz.

6.1.2.9 Pomiary właściwości scyntylacyjnych

Ponieważ niektóre z badanych kryształów wykazują właściwości zarówno laserowe jak i scyntylacyjne, postanowiono zbadać wymienione w 6.1.1 kryształy również pod względem właściwości scyntylacyjnych. Badania te przeprowadzono w dwóch ośrodkach. W

IPJ w Świerku zmierzono widma energetyczne kwantów gamma kryształów Ce: YAG (0.1at.% oraz 0.2at.%) oraz ilość fotonów na 1 MeV, liniowość wydajności scyntylacji oraz rozdzielczość energetyczną dla kryształów Ce: YAG (0.2at.%) oraz Ce, Mg : YAG (0.2at.%;0.1at.%). W Bostonie, na Wydziale Chemii zmierzono light yield w funkcji temperatury dla kryształów Ce: YAG (0.1at.% oraz 0.2at.%) oraz Ce, Mg: YAG (0.2at.%;0.1at.%). Policzono również przekroje czynne na fotoefekt i efekt Comptona i ich zmianę z energią kwantów gamma dla kryształu YAG. Inne właściwości scyntylacyjne, to:

Radiation Length

Zmienna skalowania dla prawdopodobieństwa występowania zjawiska tworzenia par, oraz dla rozbieżności kąta wielokrotnego rozpraszania. Radiation length dane jest przez:

$$1/X_o = \frac{4\alpha N_A Z(Z+1)r_e^2 \log(183Z^{-1/3})}{A}, \quad (12)$$

gdzie:

α - stała struktury subtelnej ($\approx 1/137$)

N_A – liczba Avogadro $6.022 \cdot 10^{23}$ /mole

Z – liczba atomowa prześwietlanego materiału

A – masa atomowa

r_e – promień elektronu $2.818 \cdot 10^{-13}$ cm

Szczegółowy opis można znaleźć w [25-27]. Wartości liczbowe podaje praca [28].

Średnia droga swobodna:

$$\sigma\lambda = \Omega / N = A / (N_A \rho), \quad (13)$$

gdzie:

σ - przekrój czynny [cm^2]

λ - średnia droga swobodna [cm]

Ω - objętość oddziaływania

N – liczba cząsteczek w objętości Ω

A – masa atomowa g/mole

ρ - gęstość g/cm^3

Średnie straty energii na bremstrahlung dla elektronu o energii E związane są z parametrem radiation length:

$$-(dE/dz)_{brems} = E / X_o, \quad (14)$$

tak więc prawdopodobieństwo wytworzenia pary elektronów przez wysokoenergetyczny foton jest równe $7/9 X_0$.

6.2 Wyniki badań

6.2.1 Wyniki badań zmian absorpcji

6.2.1.1 Kwanty gamma

6.2.1.1.1 Galaty

Galaty lantanowe i aluminiowe wydają się być perspektywnymi materiałami na podłoża dla wysokotemperaturowych nadprzewodników takich jak: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ oraz $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [29-30].

Rysunek 6.1 przedstawia absorpcję i dodatkową absorpcję po naświetleniu kwantami gamma dawką 10^5 Gy w kryształach SLAO (dwa różne kryształy, oznaczone na Rys 6.1a cyframi 1 i 2 oraz Pr: SLAO). Widać, że kryształy SLAO posiadają centra barwne w obszarze UV, różniące ich widma absorpcji w sposób znaczny (pasmo w pobliżu 400 nm). Praktycznie kryształy te różnią się kolorem. Obecność tych centrów barwnych wiąże się z obecnością w tych kryształach defektów w postaci wakansów tlenowych. Struktura tego kryształu charakteryzuje się dwoma nie ekwiwalentnymi położeniami tlenu, z których jedno jest bardzo niestabilne. Ponieważ kwanty gamma często jonizują tlen, więc kryształ taki wykazuje się wysoką niestabilnością radiacyjną. Jak widać to z Rys1b i c, w zależności od wartości dawki, kształt DPA zmienia się i chociaż wygrzewanie kryształu napromieniowanego całkowicie redukuje DPA prawidłowość ta dalej jest obserwowana (Rys. 6.1b). We wcześniej badanych kryształach YAG, YAP, SLGO, takiego efektu nie obserwowano. Na Rys. 6.1d pokazano wynik naświetlania kwantami gamma kryształu Nd: YAG dla dawek od 10^3 do 10^7 Gy również dla różnych warunków (300K powietrze, 300K azot, 77K azot – Rys. 6.1e). Ze wzrostem dawki obserwuje się wysycenie zmian DPA (wszystkie defekty punktowe zostały przeładowane). Rys. 6.1c uwidacznia szybką relaksację w czasie powstałych po naświetleniu CB. W poprzednio badanych kryształach relaksacja ta była rzędu 10% wartości maksymalnej DPA w ciągu roku. Świadczy to o niestabilności radiacyjnej kryształu SLA i w pewnym sensie metastabilności chemicznej. Jak widać z Rys. 6.1c położenie maksimum DPA zależy w istotny sposób od domieszki aktywnej. Kryształ domieszkowany prazeodymem wykazuje dwukrotnie mniejszą wartość maksimum DPA aniżeli kryształ czysty.

Rysunek 6.2 przedstawia absorpcję i dodatkową absorpcję w trzech różnych kryształach SLGO4. Absorpcja trzech badanych kryształów różni się tak samo jak i w przypadku SLAO. Nie obserwujemy tu zmian kształtu DPA ze zmianą dawki, ale przyczyna

powstawania DPA jest również nie do końca jasna, jak i w przypadku kryształu SLAO. Z Rys2b widać, że wzrost dawki do 10^6 Gy prowadzi do prawie dwukrotnego wzrostu maksimum DPA, a więc w zakresie do 10^6 Gy nie obserwuje się w tym kryształce efektu wysycenia zmian DPA, jak miało to miejsce dla kryształów YAG. Ponadto, w kryształce YAG dodatkowa absorpcja przy dawce kwantów gamma 10^6 Gy była na poziomie 1cm^{-1} , podczas gdy tutaj jest rzędu $20\text{-}30\text{ cm}^{-1}$ (dla SLAO była rzędu 6 cm^{-1}). W kryształach SLGO4 po kolejnych procesach naświetlania i wygrzewania obserwuje się występowanie koncentrycznych pierścieni o zmieniającym się naprzemian zabarwieniu (beż – brąz). Kolor brązowy wiąże się z obecnością w tym kryształce niekontrolowanej domieszki w postaci jonów Fe^{3+} . Tak więc i tu możemy mówić o niestabilności radiacyjnej kryształu, rozumianej jako zmianie kształtu PDA lub położenia i wartości z dawką kwantów gamma (powyżej 10^5 Gy). Domieszkowanie Nd (2.5at.%) kryształu SLGO4 powoduje przesunięcie maksimum DPA w stronę większych długości fali (o około 50nm). Interesujący jest Rys2d, gdzie dla dwóch dawek pokazano wpływ wygrzania w 400°C na kształt DPA. Widać, że istotne różnice występują tylko w obszarze UV.

6.2.1.1.2 Niobian i tantalum litu

Domieszkowane ziemiami rzadkimi oraz metalami przejściowymi kryształy niobianu i tantalum litu znajdują szerokie zastosowanie jako modulatory oraz lasery w jednym kryształce z uwagi na możliwość sprzężenia w jednym ośrodku emisji lasera z nieliniowymi właściwościami matrycy [31-35].

Rys. 6.3 ilustruje wpływ domieszkowania na kształt i wartość DPA dla kwantów gamma o dawce 10^5 Gy. Jak widać domieszkowanie Er, Dy, Tb na poziomie do 1% powoduje powstanie DPA o małej intensywności, zaś domieszkowanie Pr i metalami przejściowymi (Fe, Cu) powoduje powstanie CB, których intensywność w znaczny sposób zależy od koncentracji tej domieszki, a położenie od jej typu. W przypadku Fe, można mówić o dwóch CB, spośród których jedno (położone ok. 500 nm) można kojarzyć ze wzrostem koncentracji Fe^{3+} po naświetlaniu. Prawdopodobnie Fe wchodzi do monokryształu LN również jako Fe^{2+} . Z Rysunku 6.3b widać również przyrost koncentracji Dy^{3+} po naświetlaniu kwantami gamma (pasma przy ok. 1000 nm).

Rys. 6.4 ilustruje różnice w DPA w kryształach Cu: LN, Cr: LN i Cr :LT domieszkowanych objętościowo i dyfuzyjnie. Kryształy domieszkowane dyfuzyjnie (Rys. 6.4 a i b) ulegają po naświetlaniu kwantami gamma silnemu rozjaśnieniu w obszarze UV i pojawia się niewielka dodatkowa absorpcja w obszarze widzialnym. Stopień rozjaśnienia w obszarze UV idzie w parze z czasem wygrzewania kryształu, co świadczy o tym, że czas

limituje proces dyfuzji. Kryształy domieszkowane objętościowo wykazują bardzo silną dodatkową absorpcję w obszarze VIS (ok. 20 cm^{-1}), zależną od koncentracji domieszki, której kształt sugeruje obecność w kryształach Cr:LN jonów Cr^{2+} (Rys. 6.4c). Jony te pod wpływem kwantów gamma powiększają ilość jonów Cr^{3+} (wzrost absorpcji w obszarze widma absorpcji charakterystycznym dla przejść w jonach Cr^{3+}). Rys. 6.4d ujawnia obecność w kryształach Cr:LN niekontrolowanych jonów Mn^{2+} , które pod wpływem promieniowania elektronów ulegają przeładowaniu do Mn^{3+} . Kwanty gamma nie powodują tego efektu. Wniosek ten potwierdza badanie EPR, którego wynik pokazuje właśnie ten rysunek. Ponadto zaznaczono linię EPR, która odzwierciedla defekt kryształu Cr:LN powstały po naświetleniu go elektronami dawką 10^{16} elektronów/ cm^2 lub kwantami gamma dawką 10^5 Gy. Podobny efekt uzyskano dla kwantów gamma. Szczegółowy opis tego defektu zawiera praca [35].

6.2.1.1.3 Melility

Monokryształy melilitów ABC_3O_7 (ABCO – A = Sr, Ba; B = La, Gd, C = Ga) charakteryzuje relatywnie wysoka jednorodność strukturalna i dobre właściwości laserowe. Nie domieszkowane monokryształy z powodzeniem stosowano jako podłoża dla wysokotemperaturowych warstw nadprzewodzących [36-40].

Rys. 6.5 przedstawia dodatkową absorpcję w kryształach Nd:BLGO po naświetleniu go kwantami gamma dawkami: 10^3 Gy, 10^5 Gy i 10^6 Gy. Widać, że podobnie jak to miało miejsce dla kryształy SLGO4 i tu nie obserwuje się efektu wysycenia zmian radiacyjnych z dawką. Jednak przyczyna tego zjawiska została w pracach [36-40] wyraźnie określona. Otóż pod wpływem promieniowania gamma jonizacji ulega tlen w oktaedrach otaczających jony Ga^{3+} , a te z kolei wychytując pochodzące z tej jonizacji elektrony, stają się dwuwartościowe. Wyniki badań spektroskopowych potwierdzone zostały wynikami badań EPR.

6.2.1.1.4 Inne kryształy laserowe

Rys. 6.6 ilustruje absorpcję i dodatkową absorpcję w kryształach Nd:LiYF₄ (2at.%). Jak widać, po naświetleniu tego kryształu kwantami gamma dawką $4 \cdot 10^5$ Gy, w jego widmie absorpcji powstają DPA z maksimami dla: 231, 273, 344, 427, 649 nm. Intensywność tych pasm jest nawet większa aniżeli w bardzo wrażliwym na radiację kryształach Nd:YAP (2.5at.%) (20 cm^{-1} w porównaniu z 8 cm^{-1}). Ponieważ DPA wypadają w obszarze pompowania lasera YLF (klasyczna pompa), należy spodziewać się dużych zmian w energii wyjściowej lasera.

Nieco odwrotną sytuację obserwuje się dla kryształu Co:LaGaO₃. Teoretycznie Co^{3+} ma dwa stany wzbudzone związane silnymi przejściami absorpcyjnymi ze stanu

podstawowego. Niższy z nich 1T_1 mógłby być między 15000 cm^{-1} (667 nm) a 13000 cm^{-1} (769 nm), wyższy 1T_2 między 22000 cm^{-1} (455 nm) a 20000 cm^{-1} (500 nm). Takie pasma między innymi występują w widmie absorpcji. W 5K niższe pasmo ma silną strukturę wibronową i dwie ostre linie w części długofalowej co mogłoby odpowiadać "origin". Pomiar luminescencji kryształu nie naświetlonego nie wykazuje żadnego świecenia w obszarze UV-VIS, jednak naświetlenie tego kryształu kwantami gamma, pozwala uzyskać silną „czerwoną” luminescencję. Rys. 6.7 przedstawia absorpcję i dodatkową absorpcję w kryształach Co:LaGaO_3 po naświetleniu go kwantami gamma dawką $4 \cdot 10^5$ Gy. Luminescencja ta prawdopodobnie pojawia się w związku z jonizacją przez kwanty gamma części jonów Co^{2+} , wchodzących do kryształu w tym stanie walencyjnym podczas jego wzrostu.

Podobną sytuację obserwuje się w monokryształach Mn: ZnSe (1%MnSe). Po naświetleniu kwantami gamma dawka $4 \cdot 10^5$ Gy, w wolnym od jakichkolwiek pasm absorpcyjnych obszarze widma, pojawia się pasmo DPA z maksimum dla ok. 520 nm, które pobudzone odpowiednią długością fali daje intensywne świecenie. Pasma to związane jest prawdopodobnie z jonami Mn^{3+} , które powstają w tym kryształach w wyniku jonizacji jonów Mn^{2+} przez kwanty gamma. Rys. 6.8 pokazuje absorpcję i dodatkową absorpcję w kryształach Mn: ZnSe .

Rysunek 6.8a pokazuje absorpcję i dodatkową absorpcję w kryształach CaF_2 (po naświetleniu go kwantami gamma dawką $4 \cdot 10^5$ Gy). Widać DPA z maksimumami dla: 225, 346, 406, 594 i 746 nm oraz, w widmie absorpcji, pasmo 310 nm, związane prawdopodobnie z jonami Pb, ponieważ PbO_2 używa się przy otrzymywaniu kryształu (metoda Bridgmana) jako odtleniacza. Widać, że kryształ ten nie jest tak bardzo wrażliwy na promieniowanie gamma, jak np. kryształy YAP, czy YLF (maksimum DPA dla wartości około 2 cm^{-1} , podczas gdy dla tej samej dawki w YAP - 8 cm^{-1} , a w YLF - 20 cm^{-1}). Pomiar DPA przeprowadzono również w LiF oraz BaF_2 .

Rys. 6.9 pokazuje dodatkową absorpcję w kryształach YVO_4 oraz Nd:YVO_4 (1at.%) w porównaniu do kryształów YAG i Nd: YAG (1at.%) [41]. Jak widać kryształ IWO wykazuje mniejszą wrażliwość na radiację aniżeli kryształ YAG. Ponadto w kryształach IWO oraz Nd: IWO nie występują pasma świadczące o obecności niekontrolowanych domieszek rodzaju Fe (w YAG występuje, pasmo z ekstremum dla około 273 nm) oraz jest zdecydowanie mniej wakansów tlenowych (w kryształach YAG, pasmo z maksimum dla około 400 nm, interpretuje się jako pochodzące m.in. od wakansów tlenowych). Jednym słowem, ze względów wyższej odporności na radiację kryształ Nd: IWO jest lepszy od kryształu Nd: YAG .

6.2.1.2 Protony

6.2.1.2.1 Cr: SGGO

Rys. 6.10a przedstawia widmo energetyczne kwantów gamma zarejestrowane po naświetleniu próbki Cr: SGGO protonami dawką 10^{14} protonów/cm². Na rysunku opisano wszystkie znaczące reakcje jądrowe, w wyniku których uwalniają się kwanty gamma o określonej energii. Rys. 6.10b pokazuje widmo dodatkowej absorpcji po naświetleniu kryształu Cr: SGGO tą samą dawką protonów. Ma ono prawie dokładnie taki sam kształt i intensywność co odpowiednie widmo dla kwantów gamma zaprezentowane w pracy [38]. Rys. 6.11 pokazuje zmiany czasowe w widmie energetycznym kwantów gamma tego samego kryształu. Widać jak trudno jest przeprowadzić prawidłową analizę tego widma zaraz po naświetleniu kryształu protonami [42].

6.2.1.2.2 Er: YAP

Bardzo ciekawe wnioski można wyciągnąć z analizy widma kwantów gamma przeprowadzonej dla kryształu Er: YAP, które pokazano na Rys. 6.12a. . 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, należące do sieci krystalicznej YAP jak również piki pochodzące z reakcji na jądrach Er. W badanym kryształce koncentracja Er była relatywnie wysoka (50 at.%). Dokładność pomiaru intensywności linii gamma 0.208 MeV pochodzącej od ^{167}Tm w kryształce 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 kryształce (detekowaną przy pomocy linii 0.208 MeV) jest 1/500 wartości aktualnej, czyli około 0.1 at.%. Rys. 12b pokazuje dodatkową absorpcję kryształu Er: YAP po naświetleniu go protonami dawką 10^{16} protonów/cm². Jest to dawka, przy której w kryształce generuje się dużo defektów Frenkla, ponadto, jak widać to z rysunku, w obszarze widmowym charakterystycznym dla przejść w jonach Er pojawia się dodatkowa absorpcja, co świadczy o wzroście koncentracji tych jonów po naświetleniu [42].

6.2.1.2.3 YAG

Najlepsze odniesienie, obserwowanych w badanych kryształach defektów poradiacyjnych można uzyskać, mierząc te defekty w znanych kryształach, jakimi są kryształy YAG. Rys. 13 przedstawia DPA w kryształce YAG po naświetleniu go protonami dawkami od 10^{12} do 10^{16} protonów/cm². Podobne pomiary i wykresy uzyskano jeszcze dla kryształów: Nd: YAG, Ce, Nd: YAG, Ce: YAG, Dy: SLGO oraz Er: YAP. Zbieżność wniosków wynikających z analizy tych wykresów dotyczy dwóch obszarów dawek: do 10^{14}

protonów/cm², gdzie dominują w kryształach procesy przeładowania domieszek, jonów sieci oraz defektów punktowych wzrostowych (wakanse) i drugiego, powyżej 10¹⁴ protonów/cm², gdzie dominują defekty Frenkla, charakteryzujące się liniowym wzrostem dodatkowej absorpcji z dawką. Rysunek ten przedstawia DPA dla kilku charakterystycznych długości fali, odpowiadających defektom (centrom barwnym) obserwowanym w widmie dodatkowej absorpcji tego kryształu [29].

6.2.1.2.4 Cr: LN

Widmo energetyczne kwantów gamma dla dawki 10¹⁴ protonów/cm² przedstawia Rys. 6.14a. Piki w tym widmie powstały z zanikania izotopu ⁹³Mo wytworzonego w reakcji ⁹³Nb(p, n) oraz ⁹²Nb w reakcji ⁹³Nb(p, pn)⁹²Nb. W widmie tym nie obserwujemy wyraźnie żadnego piku mogącego należeć do izotopu pochodzącego z reakcji z jądrem domieszki. W naświetlanej próbce koncentracja Cr wynosiła 0.3 at.%. Widmo energetyczne kryształu Cu: LN nie różni się istotnie od widma kryształu Cr: LN, więc go nie przedstawiamy. Rys. 6.14b pokazuje widma dodatkowej absorpcji kryształów Cr: LN oraz Cu: LN. Tutaj różnice są bardziej wyraziste. W obu kryształach widać defekty pochodzące od centrów typu F (około 400 nm), zaś w kryształach Cr: LN, podobnie jak w przypadku kwantów gamma, widać dodatkowe pasmo w obszarze przejść jonów Cr³⁺, co wskazuje na wzrost koncentracji tych jonów po naświetleniu protonami [42].

6.2.2 Wyniki badań zmiany luminescencji

6.2.2.1 Kwanty gamma

Rysunek 6.15 przedstawia zmiany w widmach luminescencji kilku kryształów laserowych: Er: YAG, CTH: YAG, Nd: SLGO, Nd: YAG, Nd: GGG oraz Pr: YAG. Największe zmiany pozytywne (wzrost koncentracji jonów aktywnych) obserwuje się w kryształach Pr: YAG (1at.%) (po procesie wzrostu w kryształach tych występują często jony Pr⁴⁺, które w wyniku efektu Comptona rekombinują do Pr³⁺) [19], Nd: SLGO (5at.%) (zmiana relacji amplitud pomiędzy długościami 1.06 μm i 910nm) [40], CTH: YAG (prawdopodobnie następuje wzrost koncentracji jonów Cr³⁺; może to być następstwem przeładowania występujących w tym kryształach jonów Cr²⁺ i Cr⁴⁺) [43] oraz w kryształach Er: YAG (33at.%) (zmiana relacji amplitud pomiędzy długościami ~1μm i ~1.6μm. (może to być wynikiem efektu sensybilizacji procesu emisji przez centra barwne powstałe po naświetleniu tego kryształu) [45-49].

Rysunek 6.16 przedstawia wyniki pomiaru luminescencji w kryształach YAG nie domieszkowanych i domieszkowanych Mg, Ce, Ce i Mg. Cechą wspólną wszystkich tych pomiarów jest obecność w obszarze UV-VIS pasm emisji, charakterystycznych dla jonów Tb.

Pomiar zanieczyszczeń tych kryształów wykazał obecność Tb na poziomie <1ppm. Tym bardziej dziwna wydaje się więc tak silna luminescencja (szczególnie w obszarze niebieskim widma). Naświetlenie kwantami gamma tych kryształów, tylko w przypadku kryształu Ce: YAG (0.05at.%) (nisko domieszkowanego) dało kilkudziesięcioprocentowy wzrost luminescencji (wzrost koncentracji jonów Ce^{3+} z uwagi na obecność w tym kryształce jonów Ce^{4+} i efekt Comptona) [18, 20-21]. W przypadku kryształów wysoko domieszkowanych cerem zmiana zarówno absorpcji jak i luminescencji wynosiła zaledwie 2-4%, przy czym najsilniejsza była w kryształach kodomieszkowanych magnezem, z uwagi na możliwość kompensacji w tych kryształach jonów Ce^{4+} przez Mg^{2+} [50-53].

Rysunek 6.17 pokazuje luminescencję w kryształach Co: LaGaO₃ (Rys. 6.17a) oraz Mn: ZnSe (Rys. 6.17b i c) po naświetleniu ich kwantami gamma dawką $4 \cdot 10^5$ Gy. Przed naświetleniem nie obserwowano w kryształach tych żadnej luminescencji. W pierwszym przypadku w wyniku naświetlenia kwantami gamma zachodzi prawdopodobnie reakcja: $Co^{2+} \rightarrow Co^{3+}$, zaś w drugim: $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$ [54].

6.2.2.2 Protony

W przypadku protonów szczególnej analizie poddano zmiany zachodzące w luminescencji kryształów Ce: YAG dla kryształów o różnej koncentracji jonów Ce [42, 55]. Rysunek 6.18 pokazuje te zmiany dla dwóch typów kryształów: nisko domieszkowanych (a) oraz wysoko domieszkowanych (b). W kryształach nisko-domieszkowanych obserwuje się najpierw wzrost luminescencji (przeładowanie typu $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ w wyniku zjawiska rekombinacji jonów Ce^{4+} z wtórnymi elektronami delta, a potem, dla dawki $3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, spadek luminescencji, spowodowany defektami typu Frenkla. W kryształach wysoko domieszkowanych zmiany luminescencji są niewielkie z powodu niewielkiej ilości jonów Ce^{4+} w tych kryształach.

6.2.2.3 Promieniowanie synchrotronowe

Szczegółowe pomiary luminescencji i krzywych wzbudzenia przeprowadzono dla kryształów Ce, Mg: YAG. Rysunek 6.19 ilustruje luminescencję kryształu Ce, Mg: YAG po naświetleniu promieniowaniem synchrotronowym dla trzech wartości emisji: 90, 270 i 275 nm. Rysunek 6.19a pokazuje krzywe wzbudzenia kryształu Ce, Mg: YAG w temperaturze ciekłego helu przy pomocy promieniowania X dla trzech wartości emisji 265, 360 i 520 nm. Z rysunku tego wyraźnie widać, że krawędź absorpcji tego kryształu przypada na długość około 170 nm. Ponadto przy wzbudzeniu 325 nm pojawia się emisja dla 360 nm (niebieski), pochodząca prawdopodobnie od niekontrolowanej domieszki [56]. W literaturze spotyka się wprawdzie emisję w kryształce Ce: YAG na tej długości, co uwidacznia Rysunek 6.19b

(emisja z drugiego stanu $d - ^5d2-4f$, ale sprawność tej emisji jest bardzo niska (100 razy słabsza aniżeli dla 520 nm) [57].

6.2.3 Kinetyka luminescencji

Badano ją szczególnie dokładnie dla kryształów Ce: YAG [52], a szczególnie dokładnie dla kryształów Ce, Mg: YAG. Zauważyliśmy ten sam charakter zaniku luminescencji dla wszystkich koncentracji Ce^{3+} (od 0.05 do 0.2at.%) niezależnie od kodomieszkowania Mg. Czas zaniku luminescencji dla kryształu Ce: YAG wyniósł 78 ns, zaś dla kryształu Ce, Mg: YAG otrzymaliśmy 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. Szczegółowa analiza kinetyki luminescencji przeprowadzona została w pracy [52] przy założeniu modelu trzech stanów dla procesów relaksacji. Rysunek 6.20 ilustruje krzywe zaniku luminescencji kryształu Ce, Mg: YAG dla trzech wartości stosunku $\lambda_{exc}/\lambda_{em}$: 175/520, 225/520 oraz 330/520.

6.2.4 Wyniki badań termoluminescencji (TL)

Aby poznać dokładniej pułapki obecne w badanych kryształach oraz wpływ kodomieszkowania Mg na rozkład tych pułapek, przeprowadziliśmy pomiary termoluminescencji. Rysunek 6.21 przedstawia pomiary TL dla kryształów Nd: YAG, Nd: BLGO i BLGO, SLGO oraz Dy: LN. Dokładniejsze badania i analizy przeprowadzono dla kryształów Ce: YAG i Ce, Mg: YAG. Ilustrują to Rys. 6.22-6.24. Dla prędkości grzania większych od 1 K/s nie obserwuje się zmian kształtu krzywych TL, lecz tylko przesunięcie położenia maksimum w stronę wyższych temperatur. Charakterystyczne symetryczne kształty tych krzywych oznaczają, że klasyczny model termoluminescencji proponowany przez Randalla i Wilkinsa [24] jest właściwy do wyjaśnienia tych rezultatów. Zgodnie z tym modelem, zarówno dla kryształów Ce: YAG jak i Ce, Mg: YAG obserwuje się cztery piki na krzywej TL, dla 330, 410, 460 i 550 K. Parametry dopasowania rozkładu Randalla-Wilkinsa (równanie (2)) do pomiarów eksperymentalnych, jak i same krzywe dopasowania pokazano na Rysunkach 6.22-6.24. Z tabeli pod każdym z rysunków widać, że chociaż parametry pułapek dla wszystkich badanych kryształów różnią się nieznacznie, to jednak można je przypisać takim samym pułapkom. Oznacza to, że kodomieszkowanie Mg nie wpływa na rozkład pułapek. Jednak, wbrew oczekiwaniom, sygnał TL dla materiału kodomieszkowanego Mg jest znacznie słabszy sugerując, że pułapki są zlikwidowane. Fakt ten, w przeciwieństwie do skrócenia czasu życia luminescencji, nie jest korzystny dla scyntylicyjnych zastosowań kryształów Ce: YAG [56, 58].

6.2.5 Wyniki badań radioluminescencji (RL)

Pomiary RL wykonywano w dwóch zakresach. Od 200 do 500 nm - widma zarejestrowane przy pomocy siatki holograficznej UV o 1200 rysach na 1 mm oraz od 500 do 850 nm - widma zarejestrowane przy pomocy siatki rozjaśnionej dla 500 nm (1200 rys/mm). CIR oznacza wzmocnienie prądowe (Current Input Range). Możliwe były trzy wzmocnienia: $1e-6$, $1e-7$, $1e-8$. Jeśli próbka świeci po naświetleniu X'ami dobrze, wystarczy $1e-6$.

Przeprowadzono pomiary radioluminescencji wszystkich wymienionych w punkcie 6.1.1 kryształów. Wyniki tych badań dla kryształów YAG nie domieszkowanych i domieszkowanych Mg, Ce, Mg i Ce pokazano na Rysunku 6.25 (w zakresie widmowym 200-500 nm). We wszystkich tych kryształach potwierdza się emisja na 360 nm, widoczna tylko dla kryształów z domieszką Ce. Na rysunku tym pokazano również radioluminescencję kryształów Ce, Nd: YAG, Nd: YAG, CTH: YAG oraz V: YAG. W kryształach z Nd widać wyraźne świecenie jonów Nd (wśród zbadanych kryształów brak świecenia jonów Nd zaobserwowano w kryształach Nd: IWO), zaś w pozostałych niekontrolowane domieszki (Fe w V: YAG). Rysunek 6.26 pokazuje RL w kryształach YAP domieszkowanych Nd i Pr. W obu przypadkach jony domieszki wyraźnie świecą w obszarze UV-VIS. Na Rysunku 6.27 pokazano RL kryształów NL domieszkowanych Pr, Dy, Cu i Er oraz LT domieszkowanych Cr, Pr, Cu. Widać wyraźne świecenie jonów Pr, Dy i Er. Rysunek 6.28 przedstawia RL w kryształach GGG, Nd: GGG (świecenie Nd), Pr: SLGO i Dy: SLGO (świecenie jonów Pr i Dy) oraz $Li_2B_4O_7$ – monokryształ - (w szklach LBO domieszkowanych Be, Yb, Cr, Er nie obserwuje się świecenia domieszki aktywnej) i $PbWO_4$. Krawędź absorpcji tego ostatniego kryształu wynosi 317 nm, więc silna emisja na 500 nm musi być związana z jakąś domieszką. Widmo absorpcji wykazuje obecność szerokiego pasma absorpcji (o intensywności 1 cm^{-1}) z maksimum dla 423 nm. Powyższa emisja musi być z tym pasmem związana. Dodatkowa absorpcja w tym kryształach po naświetleniu kwantami gamma 10^6 Gy, ujawnia się w postaci pasm z maksimami dla 336 i 373 nm (intensywność 0.7 cm^{-1}). Promieniowanie gamma nie zmienia więc walencyjności tej domieszki (jest nią prawdopodobnie Nb). Bardzo ciekawy z punktu widzenia odporności na radiację jest monokryształ LBO (krawędź absorpcji < 200 nm). Mimo, że RL wykazuje obecność domieszki świecącej dla około 600 nm, pomiar absorpcji nie wykazuje jej obecności, zaś DPA po naświetleniu kwantami gamma dawką 10^6 Gy przyjmują w całym zakresie UV-VIS wartość ujemną (intensywność -0.8 cm^{-1}), co oznacza radiacyjne odprężanie kryształu. Kryształy BLGO i Nd: BLGO (6at.%) oraz SLGO i Nd: SLGO (10at.%), a także Er: YAG (33at.%) (a więc kryształy o dużej koncentracji domieszki aktywnej) słabo lub w ogóle nie świecą. Spośród zbadanych intensywnym

świeceniem domieszki aktywnej wykazywały się ponadto kryształy: Ho: YAP, Pr: YAG.

6.2.6 Wyniki badań ESA

Rezultaty pomiarów ESA dla kryształów Ce: YAG oraz Ce, Mg: YAG, które po raz pierwszy zbadali Miniscalco (koła) [59] oraz Hamilton (krzyżyki) [60] pokazuje Rysunek 6.29. Zauważmy, że ponieważ wartości literaturowe zostały wyrażone inaczej od naszych, wszystkie te rezultaty nie są porównywalne bezpośrednio. Wiązka pompująca lasera excimerowego w naszym przypadku miała długość fali 308 nm, a więc nieco poniżej progu fotoprzewodnictwa związanego z Ce [61] i w obszarze związanej z Mg absorpcji. W dwóch pokazanych na rysunku widmach Ce: YAG oraz Ce, Mg: YAG pominieliśmy obszar długości fal pomiędzy 400 i 500 nm. W obszarze tym pomiar jest trudny z powodu silnej interferencji z efektem „bleaching” stanu podstawowego [62, 63] (z uwagi na bardzo dużą wartość współczynnika absorpcji). Tak więc widmo Ce: YAG dokładnie odzwierciedla krzywą literaturową pokazaną za pomocą kółek i krzyżyków, z charakterystycznym ogonem od strony wysokich energii związanym z krótko żywymi centrami barwnymi. Wiadomo, że centra te występują w YAG i w wielu innych materiałach, chociaż zazwyczaj aktywowane są przez znacznie krótsze pod względem długości fali wzbudzenia [64]. Ta różnica w długości fali może być spowodowana prawdopodobnie przez znacznie mniejszą przerwę energetyczną wymuszoną przez kodomieszkowanie Mg. Z drugiej strony jednak, widmo Ce, Mg: YAG widoczne również na tym rysunku jest bardzo różne, ze znacznie intensywniejszym i bardziej przesuniętym maksimum i innym kształtem. Wydaje się, że widmo to nie pochodzi od jonów Ce. Odzwierciedla ono raczej różnicę pomiędzy dwoma powyższymi próbkami, spowodowaną kodomieszkowaniem Mg i, być może, większą populacją pewnych pułapek. Występują tutaj jednak dwa przeciwstawne aspekty, związane z kodomieszkowaniem kryształów Ce: YAG jonami Mg^{2+} . Są to: zwiększone ESA (sugerujące wyższą koncentrację pewnego rodzaju centrów barwnych i / lub faktyczną populację pewnych pułapek) oraz obniżona znacznie intensywność TL (sugerująca niższą koncentrację pułapek). W celu zanalizowania tego ewidentnego przeciwieństwa zauważmy, że pompa z lasera excimerowego, 308 nm, absorbowana jest przede wszystkim przez defekty związane z Mg. Tylko relatywnie mała część intensywności wiązki pompującej wykorzystywana jest do wzbudzenia jonów Ce. W konsekwencji, podczas gdy populacja wzbudzonych jonów staje się niska, w paśmie przewodnictwa mamy do czynienia z relatywnie dużą populacją elektronów pochodzących z defektów związanych z Mg, które absorbują większość światła excimera. Są to swobodne elektrony, które mogą być wychwycone przez różne centra defektowe (pułapki), włączając i te odpowiadające za ESA. Dlatego, nawet jeśli domieszkowanie Mg efektywnie

neutralizuje pewne defekty (co wyjaśnia rezultaty pomiarów TL) , to jednak koincydencja pomiędzy długością fali pompy excimerowej oraz związaną z Mg absorpcją odpowiada za efektywny transfer elektronów od związanych z Mg defektów do pewnych centrów defektowych (pułapek) odpowiedzialnych za absorpcję krótko żywiową (ESA). W naszym eksperymencie ESA zauważamy absorpcję natychmiast po tym, gdy wystąpi dostateczna populacja pułapek. Ponieważ pod nieobecność Mg takie efekty nie występują, większość światła excimera absorbowane jest przez jony Ce i nie występuje transfer elektronów do wolnych pułapek. Wtedy widmo ESA odzwierciedla wpływ jonów Ce, a nie pułapek. Dysponując termicznymi energiami aktywacji (Rys. 6.22-6.24) oraz maksymalną energią ESA, możemy opisać zarówno jon Ce jak i pułapki za pomocą prostego diagramu konfiguracyjnego przedstawionego na Rysunku 6.30 dla pułapki o głębokości energetycznej 1.2 eV. Na diagramie tym dodatkowo narysowaliśmy stan $5d_2$, który może być źródłem resztkowej luminescencji w obszarze UV [22] i być może bardzo słabego widma ESA, poniżej czułości eksperymentu. Ponieważ wartość sprzężenia elektron-sieć musi być większa dla płytszej pułapki i ponieważ sprzężenie to dla pułapki 1.2 eV jest zawsze bardzo duże, należy wyciągnąć stąd wniosek, że pułapka aktualnie odpowiedzialna za ESA musi być głębsza aniżeli 1.2 eV [56, 65].

6.2.7 Widma EPR

6.2.7.1 Kryształy V:YAG oraz YVO₄ i Nd:YVO₄

Badania widm EPR przeprowadzono dla większości spośród wymienionych w punkcie 6.1.1 związków. m.in. w pracy [66] pokazano skomplikowane widmo EPR kryształu V: YAG. Kłopot w interpretacji tego widma polega na tym, że w kryształach tych obecne są jednocześnie jony V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} i V^{5+} . Jednak z punktu widzenia oddziaływania promieniowania jonizującego, bardziej interesujące jest widmo EPR kryształu IWO, gdzie promieniowanie jonizujące (gamma – niezależnie od dawki efekt jest taki sam) zmienia wartościowość jonów V, tkwiących również w węzłach sieci [67]. Praca na ten temat dopiero powstaje, dlatego żadnego rysunku nie możemy jeszcze zamieścić.

6.2.7.2 Kryształy Ce: YAG oraz Ce, Mg: YAG

Z badań EPR przeprowadzonych w pracy [56] wynika, że w kryształach Ce: YAG występuje sześć magnetycznie nie ekwiwalentnych położań jonów Ce w płaszczyźnie (111) podczas gdy w płaszczyźnie (100) jest ich tylko cztery. Zależność czasu relaksacji spin-sieć od temperatury sugeruje proces relaksacji Ramana dla dubletu Kramersa.

Bardzo ciekawe rezultaty uzyskano przy okazji realizacji pracy [56] dla przypadku kryształów Ce: YAG oraz Ce, Mg: YAG. Badania prowadziliśmy w ten sposób, że

optymalizowaliśmy intensywność jednej określonej linii EPR (goniometr), jak również temperaturę, w której dokonywany był pomiar. Zmieniliśmy również moc tak, aby pozbyć się efektów aparaturowych (przyjeliśmy 0.2 mW). Od razu okazało się, że wykres intensywności linii EPR w funkcji temperatury dla tej wartości mocy jest inny niż ten, który pokazaliśmy w pracy [56] dla 2mW. Maksima intensywności tam były w około 24°K, tutaj dla około 12K. No i oczywiście wybierając maksimum (11K dla Ce, Mg: YAG i 12.3K dla Ce: YAG) dokonywaliśmy kolejnych pomiarów. Widmo EPR tych kryształów przed i po naświetleniu światłem UV z lampy rtęciowej przedstawia Rysunek 6.31. Pokazano również zmianę intensywności linii EPR z temperaturą dla obu kryształów. W przypadku kryształu Ce: YAG (0.2at.%) obserwuje się wzrost koncentracji jonów Ce^{3+} (wzrost intensywności linii EPR) o około 58%. W przypadku kryształu Ce, Mg: YAG wzrost ten jest rzędu 85%. Daje to pojęcie o relacji jony Ce^{3+} jony Ce^{4+} w badanych kryształach, gdyż wzrost koncentracji jonów Ce^{3+} należy uznać za uzasadnienie większy w kryształach o większej koncentracji jonów Ce^{4+} . A tych ostatnich jest więcej w kryształach Ce, Mg: YAG. Zmiana intensywności linii EPR daje się usunąć po wygrzaniu, ale jak stwierdziliśmy, potrzeba dużo czasu, nawet w 290K (kilkanaście minut), aby ta zmianę usunąć do zera. Co ciekawe, jeżeli pierwsze naświetlenie przeprowadzić za krótko, to wyłączenie UV spowoduje powrót do sytuacji sprzed naświetlania (niecałkowity) i dopiero ponowne naświetlenie powoduje trwałą zmianę intensywności. Efekt obserwowany przy pomiarze widm EPR wydaje się być podobny do efektu wzrostu ESA po naświetleniu laserem excimerowym i ma, najprawdopodobniej, ten sam mechanizm; transfer elektronów z niżej leżących poziomów defektowych do pasma przewodnictwa i następnie do jonów Ce^{3+} .

6.2.7.3 Kryształy SGGO, SLGO i BLGO czyste i domieszkowane ziemiami rzadkimi i metalami przejściowymi

Pomiary EPR wykazały, że po naświetleniu kryształów BLGO, SLGO dawką 10^5 Gy oraz SGGO dawką 10^6 Gy obserwuje się w nich anizotropowe widmo EPR (Rys. 6.32a). Czynniki g zmieniają się w zakresie 2,0045 - 2,044. Widmo to posiada dwie linie o szerokości około $\Delta H_{pp} = 3mT$, oznaczone przez nas jako G1 na Rysunku 6.32b. Jego zależność kątową dla płaszczyzny (001) pokazano w pracy [40]. Podobny charakter tej zależności zaobserwowano w płaszczyźnie (100). Linie te obserwuje się w przedziale temperatur od 4 do 300 K lecz powyżej 227 K, z uwagi na poszerzenie linii, obserwuje się tylko izotropową pojedynczą linię. Wyżej wymienione linie występują w tych kryształach niezależnie od rodzaju domieszki po naświetleniu kwantami gamma lub protonami. Są one niewidoczne w kryształach SGGO, gdzie szeroka linia EPR od Gd zasłania wszystkie inne. Po wygrzaniu tych

kryształów w temperaturze 800 °C przez 3 godziny linie te znikają. Ponadto, po jednym miesiącu przechowywania próbki w temperaturze pokojowej (izolowanej od UV) intensywność linii EPR powstałych po naświetleniu spada około 10 razy (Rysunek 6.32c pokazuje intensywności linii EPR w funkcji czasu), co daje czas życia obserwowanego defektu około 264 godzin. W pracach [36, 39] pokazano, że defekt opisany wyżej to paramagnetyczny jon Ga^{2+} powstały w jednym z tetraedrów tlenowych wokół jonu Ga^{3+} . Prawdopodobnie jon Ga^{3+} wychwytuje elektron, który został usunięty z jonu O^{2-} przez kwant gamma lub proton i w konsekwencji powstaje centrum paramagnetyczne Ga^{2+} z wartością spinu $S=1/2$. Proces ten można zilustrować za pomocą następującej relacji: $O^{2-} + \gamma \rightarrow O^{1-} + e^{-}$; $Ga^{3+} + e^{-} \rightarrow Ga^{2+}$. Pomierzone zależności kątowe linii EPR sugerują, że proces ten może zachodzić tylko w jednym z sześciu rodzajów tetraedrów tlenowych, T1. Prawdopodobnie konfiguracja tetraedru T1 jest energetycznie faworyzowana przez tego rodzaju proces, co wynika z lokalnej symetrii pola krystalicznego.

Poza wyżej opisanymi, zmiany w widmie EPR po naświetlaniu promieniowaniem jonizującym, zaobserwowano w kryształach Cr: LN [35]. Zmiany te opisano przy okazji omawiania dodatkowej absorpcji po naświetlaniach kwantami gamma tego kryształu (Rys. 6.4), pkt. 6.2.1.1.2.

6.2.8 Badania generacyjne

Przeprowadzono je dla dwóch w zasadzie kryształów: Nd: YAG [68] oraz Cr:Tm:Ho: YAG [43]. Wcześniej podobne badania przeprowadzono dla kryształów Er: YAG [44], Er: YAP [69] i Nd: SLGO [40].

6.2.8.1 Laser Nd: YAG

Pręt Nd: YAG o długości $L=45,63$ mm i średnicy $\Phi=4$ mm wygrzewano najpierw w atmosferze utleniającej (1400°C 3h), następnie naświetlono kwantami γ dawką 10^5 Gy, wygrzewano w temperaturze 400 °C (usunięcie CB), ponownie naświetlano kwantami γ dawką 10^3 Gy, wygrzewano w atmosferze redukującej (1200°C-1h w N_2+H_2), ponownie naświetlano kwantami γ dawką 10^5 Gy i wygrzewano w temperaturze 400°C w powietrzu. Po każdym z tych procesów badano zmiany transmisji pręta, ponadto, zmiany te obserwowano po procesie generacji swobodnej. Wyniki tych pomiarów zilustrowano na Rys. 6.33. Krzywa 1 ilustruje absorpcję kryształu Nd: YAG, pozostałe krzywe dodatkową absorpcję po naświetleniu kwantami γ : 2- 10^5 Gy i 3 - 10^3 Gy. Widać, że po naświetleniu kryształu dawką 10^3 Gy, po kilkunastu impulsach pompy, wartości DPA maleją do poziomu charakterystycznego dla kilkunastu Gy (krzywe 3 i 4), a ponadto, w wyniku oddziaływania

UV pompy, część jonów Nd^{3+} zmienia wartościowość. Krzywa 5 ilustruje różnicę pomiędzy absorpcją pręta zmierzoną po procesie generacji swobodnej i po wygrzaniu. Opisane wyżej zmiany, zachodzące w badanym pręcie Nd: YAG, odzwierciedlają charakterystyki generacyjne tego pręta, przedstawione na Rys. 6.34.

Jak widać, naświetlanie kwantami γ powoduje generalnie pogorszenie charakterystyk generacyjnych lasera Nd: YAG i to tym większe, im większą zastosowano dawkę (spada sprawność różniczkowa lasera). Spadek ten 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 (dla dawki 10^3 Gy na poziomie określonym na Rys. 6.34, zaś dla dawki 10^5 Gy na poziomie określonym na Rys. 6.35). Na Rys. 6.34 pokazano charakterystyki energetyczne lasera Nd: YAG po naświetleniu kwantami γ pręta wygrzanego w powietrzu (krzywe 1, 2 oraz 3) oraz dla porównania wygrzanego w mieszaninie azotu i wodoru (krzywe 4 i 5) i naświetlonego tą samą dawką kwantów γ (10^5 Gy). Widać zdecydowanie korzystniejsze charakterystyki dla pręta wygrzanego w powietrzu. Rys. 6.35 pokazuje zmianę energii wyjściowej lasera Nd: YAG, którego pręt naświetlono dawką kwantów gamma 10^5 Gy w funkcji ilości impulsów o energii 25 J, generowanych w odstępach pięciu sekund przez lampę pompującą [68].

6.2.8.2 Laser CTH: YAG

Badania generacyjne obejmowały pomiar wartości energii wyjściowej lasera w funkcji energii pompy. Określono energie progowe generacji i sprawności różniczkowe procesu pompowania dla pręta CTH:YAG [43].

Na Rysunku 6.36 przedstawiono wpływ promieniowania gamma i wygrzewania w atmosferze utleniającej na właściwości laserowe kryształu CTH:YAG. Otrzymano cztery charakterystyki generacyjne dla pręta laserowego CTH:YAG. Po wygrzaniu w 800°C otrzymano zmniejszenie wartości energii progowej o ok. 20 J w stosunku do energii progowej kryształu „as grown” naświetlonego kwantami gamma 10^5 Gy. Kolejne wygrzanie w 1400°C i naświetlenie kwantami gamma 10^5 Gy spowodowało wzrost energii progowej do wartości 134 J, oraz wzrost sprawności różniczkowej do 0,169%. Wygrzanie w temperaturze 400°C spowodowało odprężenie poradiacyjnych centrów barwnych i obniżenie sprawności różniczkowej lasera.

Nagrzewanie się pręta CTH:YAG w przypadku pracy pręta w układzie lasera chłodzonego naturalnie powietrzem, sprzyja procesowi szybkiej relaksacji centrów barwnych i zmiany koncentracji jonów chromu [44]. Jak widać z Rysunku 6.36, w pręcie chłodzonym

wodą, procesy relaksacji zachodzą bardzo wolno i nie mają wpływu na zachowanie lasera. Jego praca jest stabilna. Jak widać z rysunku, laser z prętem naświetlonym jako 'as grown' (krzywa 1 - charakterystyka uzyskana po 6 miesiącach od naświetlenia) ma wyższą sprawność różniczkową od lasera z tym samym prętem po wygrzaniu w temperaturze 800°C (krzywa 2). W drugim przypadku próg jest niższy, co można tłumaczyć zmniejszeniem się ilości defektów punktowych po wygrzaniu w temperaturze 800°C.

Ten sam pręt poddany wygrzaniu w temperaturze 1400°C i naświetlony kwantami gamma o dawce 10⁵ Gy (krzywa 3), ma sprawność różniczkową największą (0,17%), ale próg generacji nieco wyższy niż po wygrzaniu kryształu w 800°C. Wynika to z faktu, że dla temperatury 1400°C redukcji ulegają niektóre domieszki zawarte w kryształach (Nd) i w związku z tym zmienia się charakterystyka optyczna (przezroczystość) zarówno czół pręta, jak i jego pobocznicy. Czola pręta po wygrzewaniu polerowano ponownie, ale pobocznica pozostała bez zmian, stąd przesunięcie progu generacji.

Wygrzanie tego pręta w temperaturze 400°C (krzywa 4) obniżyło tylko jego sprawność różniczkową, czego należało się spodziewać, ponieważ w temperaturze tej centra barwne ulegają zniszczeniu.

Naświetlanie promieniowaniem jonizującym prowadzi więc do poprawy charakterystyk generacyjnych lasera CTH:YAG. Wykorzystuje się istniejące w kryształach defekty wzrostowe do poprawy sprawności generacji (indukowana radiacyjnie sensybilizacja). Korzystne jest również wygrzanie pręta w atmosferze utleniającej, w celu usunięcia części defektów punktowych pozostałych w nim po wzroście, a następnie naświetlenie kwantami γ . Aby uniknąć konieczności ponownej obróbki pobocznicy pręta, wygrzewanie to, najlepiej byłoby przeprowadzić dla kryształu po wzroście (przed wycięciem z niego prętów).

Pręt „as grown” poddany naświetleniu kwantami gamma posiada wysoką energię progową (krzywa 1, Rys. 6.36). Obniżenie energii progowej uzyskuje się po wygrzaniu pręta w temperaturach 800°C i 1400°C. (krzywe 2 i 3, Rys. 6.36). Dalsza poprawa laserowej jakości pręta uzyskiwana jest w wyniku jego naświetlenia kwantami gamma na poziomie dawki 10⁵ Gy.

6.2.9 Badania scyntylicyjne

Jednym z parametrów oceniających jakość scyntyлятора jest zdolność rozdzielcza. Rysunek 6.37 przedstawia cztery widma kwantów gamma uzyskane dla dwóch badanych kryształów Ce: YAG (0.1at.%) – widma oznaczone 1, 2 oraz Ce: YAG 0.2at.% - widma oznaczone 3, 4. Są to widma energetyczne kwantów gamma ze źródła ¹³⁷Cs (energia kwantów gamma = 662 keV). Drugi i ostatni pik w widmie jest fotopikiem o energii równej

energii 662 keV ze źródła. Szerokość połówkowa tego piku (FWHM-dE/E) jest miarą zdolności rozdzielczej scyntylatora. Widma były mierzone przy pomocy fotopowielacza 2020XP, przy napięciu zasilania 1600V.

Dla widma nr 1 fotopik w kanale energetycznym 1932, FWHM=205 kanałów, dE/E=10,6%

.....2.....1807,.....173 dE/E= 9.6%

.....3.....1823,.....176..... dE/E= 9.7%

.....4.....1707,.....167..... dE/E= 9.8%

Rysunek 6.38 przedstawia inne podstawowe charakterystyki scyntylacyjne (oprócz zdolności rozdzielczej), takie jak liniowość wydajności scyntylacji oraz ilość fotoelektronów na 1 MeV dla kryształów Ce: YAG (0.2at.%) oraz Ce, Mg: YAG (0.2at.%;0.1at.%). Wydaje się, że próbka Ce, Mg: YAG ma nieco większą wydajność scyntylacji.

Bardzo istotnymi, z punktu widzenia oszacowania właściwości scyntylacyjnych materiału są parametry charakteryzujące oddziaływanie promieniowania gamma z kryształami YAG. Policzono, że dla fotonu gamma o energii 0.5 MeV przekroje czynne na efekty fotoelektryczny, Comptona oraz całkowity przekrój czynny dla trzech znanych materiałów scyntylacyjnych (YAP, LuAP, LuAG) w porównaniu z YAG są równe:

związek	efekt fotoelektryczny	efekt Comptona	przekrój całkowity
	(cm ² /g)	(cm ² /g)	(cm ² /g)

YAG	0.0035	0.0812	0.0844
YAP	0.0031	0.0803	0.0842
LuAP	0.0366	0.0743	0.111
LuAG	0.0322	0.0756	0.108

Rysunek 6.39 przedstawia zmianę przekrojów czynnych na efekt Comptona i fotoefekt z energią fotonu gamma, policzoną dla kryształu YAG. Zmierzone również, dla wszystkich trzech kryształów: Ce: YAG (0.1at.%), Ce: YAG (0.2at.%) oraz Ce, Mg: YAG (0.2at.%;0.1at.%) wydajność scyntylacyjną w funkcji temperatury (light yield (fotony / MeV)). Temperaturę zmieniano od 310K do 50K. Charakterystykę tą pokazano na wykresie 6.40 dla kryształu Ce, Mg: YAG. Jak widać z rysunku, dla 290K wydajność scyntylacyjna kryształu Ce, Mg: YAG jest rzędu 16000 fotonów / MeV. Dla kryształu, z którym wszystkie inne scyntylatory najczęściej się porównuje, BGO, odpowiednia wartość wynosi 8100

fotonów / MeV, a więc jest o połowę mniejsza [70]. Pozostałe wyniki, jak i pozostałe właściwości scyntylacyjne kryształów Ce: YAG oraz Ce, Mg: YAG zrelacjonowano w pracach [71, 72].

6.3 Wnioski

W wyniku prac przeprowadzonych przy realizacji tematu tego sprawozdania, przeprowadzono badania ponad sześćdziesięciu materiałów tlenkowych, fluorkowych i półprzewodnikowych, 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. Opisano ją szczegółowo w pracach [73-76]. Zbadano łącznie ponad sześćdziesiąt materiałów dokonując dla nich pomiarów absorpcji, dodatkowej absorpcji po naświetleniach kwantami gamma, elektronami i protonami, wzbudzenia, luminescencji, określając dla niektórych kinetykę luminescencji, wykonując pomiary termoluminescencji, radioluminescencji, właściwości scyntylacyjnych i laserowych. Opisując wyniki tych badań napisano ponad trzydzieści prac naukowych w takich czasopismach, jak *Optical Materials* (1), *Journal of Alloys and Compounds* (2), *Spectrochimica Acta A* (3), *Milestone Series Books* (SPIE) (1), *Crystal Research and Technology* (9), *Acta Physica Polonica A* (4), *Biuletyn WAT* (5), *Materiały Elektroniczne* (1). Rezultaty badań zreferowano w postaci 20 komunikatów i referatów (4) [77-96] na międzynarodowych konferencjach XII ICCG (International Conference on Crystal Growth)- Jerozolima 23-31.07.98, PCCG (Polish Conference on Crystal Growth) – Lublin-Nałęczów 10-13.05.98, ISSRNS (4-th International School and Symposium on Synchrotron Radiation in Natural Science) – Jaszowiec 15-20.06.98, The Jabłoński Centennial Conference on Luminescence and Photophysics, Toruń 23-27.07.98, ICSSC (International Conference on Solid State Crystals, Materials Science and Applications) – Zakopane 12-16.10.98, II Międzynarodowa Konferencja Uzbrojeniowa nt. Naukowe aspekty techniki uzbrojenia, 27-29.10.98 Waplewo.

Z przeprowadzonych badań wynikają następujące wnioski szczegółowe:

- 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

przejsć 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). Naświetlanie kwantami gamma, elektronami i protonami jest możliwe i zostało przeprowadzone dla wielu spośród badanych materiałów (gammami – wszystkie, protonami kilkanaście, elektronami kilka). Do naświetlania neutronami potrzebny jest „target”, którego wykonanie nie jest drogie (około 1000zł) oraz koszty wykonania pomiarów (opłacenie obsługi reaktora w Świerku).

- Zmiany, zachodzące w wymienionych w punkcie 6.1.1 materiałach, zależą zarówno od rodzaju zastosowanej obróbki: wygrzewanie (istotna jest atmosfera – obojętna, próżnia, powietrze, redukcyjna), promieniowanie jonizujące (rodzaj – gamma, X, elektrony, protony, neutrony; energii (nadprogowe, podprogowe) i dawki jak i typu materiałów (w materiałach tlenkowych bardzo częstym i istotnym defektem jest wakans tlenowy).
- 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 absorpcji zależy od materiału matrycy (nie zależy w sposób istotny od domieszki) i waha się od dziesiątych części cm^{-1} (CTH:YAG, Nd: IWO) 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 przeładowania istniejących w kryształach defektów punktowych (są to centra barwne lub niekontrolowane domieszki aktywne optycznie – np. Fe) , 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 nadprogowych) w postaci liniowo rosnącej z dawką dodatkowej absorpcji.
- Po naświetleniu promieniowaniem jonizującym, w kryształach mogą pojawić się defekty paramagnetyczne, które przesuwają krawędź absorpcji tych kryształów nawet

o 100 nm (SLGO, BLGO). Defekty takie dają bardzo duże wartości dodatkowej absorpcji na samej krawędzi absorpcji ($\sim 50\text{cm}^{-1}$), ponadto, materiał naświetlany może w istotny sposób zmienić swoje właściwości optyczne (spadek sprawności różniczkowej w laserach). Po naświetleniu kwantami gamma lub protonami kryształów SLGO, SGGO lub BLGO domieszkowanych Cr, Pr, Dy oraz Nd jak również nie domieszkowanych powstają DPA z maksimami dla 270 i 370 nm. Pierwsze pasmo przesunęło krawędź absorpcji (defekt paramagnetyczny związany z powstaniem jonu Ga^{2+}) w stronę fal długich. Drugie związane jest prawdopodobnie z wakansami tlenowymi). Przesunięcie to zależy od dawki i ma podobny charakter dla kwantów gamma i protonów dla dawek do 10^6 Gy oraz 10^{14} protonów/cm², odpowiednio.

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

kryształu) koncentracji jonów Ce^{3+} , jak również od rodzaju wykorzystanego do naświetlania tych kryształów promieniowania. Zmianę tą obserwuje się również po procesach wygrzewania badanych kryształów w atmosferach utleniającej i redukującej, przeprowadzonych bezpośrednio po procesie ich wzrostu, jak i po wcześniejszym naświetleniu kwantami gamma. Obserwowano również, zależne od dawki protonów i elektronów, defekty radiacyjne, powstałe w wyniku przeładowania, jonizacji i przemieszczenia jonów kryształów Ce: YAG oraz Ce, Mg: YAG. Stwierdzono, że w badanych kryształach typu S1(0.1at.%Ce) i S2 (0.2at.%Ce) jony Ce^{3+} występują również w położeniach międzywęzłowych i to one w pierwszej kolejności zmieniają swoją walencyjność w procesie obróbki radiacyjnej i termicznej. Dla strumienia protonów określono zależność wartości dodatkowej absorpcji w niskodomieszkowanym kryształce Ce: YAG od dawki protonów.

- Naświetlanie promieniowaniem jonizującym pozwala wykryć obecność w badanym kryształce domieszki wcześniej niewidocznych (nie paramagnetyczne, np. Dy^{2+} , Mn^{2+}), a aktywnych optycznie dopiero po naświetleniu
- Zbadano wpływ naświetlenia domieszkowanych dysprozem kryształów $LiNbO_3$ kwantami gamma (^{60}Co , 1.25MeV) na ich charakterystyki optyczne. Przeprowadzono badania EPR przed i po naświetleniu kwantami γ (dawka 10^3 - 10^6 Gy) oraz przed i po naświetleniu UV z lampy rtęciowej. Centra barwne powstające po naświetleniu kryształu niobianu litu wskazują na obecność w nich jonów Dy^{2+} , które lokują się w silnie zdefektowanych obszarach kryształu, nie dając żadnych pasm w widmie absorpcji. Ich obecność staje się zauważalna dopiero po naświetleniu kryształu kwantami gamma lub UV. Koncentracja jonów Dy^{2+} zależy istotnie od założonej koncentracji jonów Dy^{3+} .
- 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 wygenerowanych centrów barwnych (Er: YAG, Er: YAP).
- Po naświetleniu kryształów CTH:YAG promieniowaniem jonizującym typu UV lub kwanty γ , w widmie absorpcji powstają dodatkowe pasma, których intensywność zależy od dawki promieniowania, a kształt głównie od tego, czy wcześniej kryształy były wygrzewane i w jakiej atmosferze. Największe zmiany obserwuje się na krótkofalowej krawędzi absorpcji, dla 258, 313, 385 nm oraz dla długości fal

odpowiadających przejściom ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ (430 nm) i ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ (600 nm) w jonach Cr^{3+} , oraz ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_2$, 3F_4 (680 nm) i ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ (780 nm) w jonach Tm^{3+} . W przypadku pierwszych dwóch pików mamy do czynienia z defektem w postaci jonów żelaza Fe^{3+} i Fe^{2+} , kolejny pik odpowiada wakansom tlenowym i dziurom O^- , kolejne dwa pasma absorpcji wynikają z mechanizmu przeładowania jonów Cr^{3+} . Wygrzewanie w temperaturze $400^\circ C$ prowadzi do zdjęcia poradiacyjnych centrów barwnych, wygrzewanie w $800^\circ C$ również prowadzi do zdjęcia poradiacyjnych centrów barwnych i dodatkowo niektórych defektów powstałych przy wzroście kryształu (przesunięcie progu generacji lasera). W temperaturach bliskich temperaturze plastyczności, $1400^\circ C$, przeładowaniu do czterowartościowych ulegają jony Cr^{3+} , do trójwartościowych jony Fe^{2+} oraz Cr^{2+} , których w kryształach CTH:YAG jest co najmniej tyle samo, ile jonów Cr^{4+} przed wygrzaniem. Ponowne naświetlenie kwantami γ kryształu wygrzanego, powoduje przejście $Cr^{3+} \rightarrow Cr^{2+}$. Dopiero naświetlenie UV prowadzi do wzrostu koncentracji jonów Cr^{3+} . Napromieniowanie kwantami gamma kryształu wygrzanego w powietrzu w temperaturze $1400^\circ C$ powoduje poprawę właściwości generacyjnych lasera CTH:YAG w układzie głowicy z chłodzeniem wodnym pręta. Przyczyną tego jest wzrost koncentracji jonów Cr^{3+} biorących udział w procesie sensybilizacji aktywnych jonów Ho^{3+} (przejście $Cr^{4+} \rightarrow Cr^{3+}$).

- 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 Fe^{3+} i Fe^{2+} , 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
- Po naświetleniu promieniowaniem jonizującym możliwa jest analiza składu badanych materiałów (krótko-życiowe izotopy Ce i długo-życiowe izotopy Er) z dużą

dokładnością (0.1at.% dla Er).

- W przypadku kryształów ABCO_4 stwierdzono, że głównym źródłem defektów jest wakans tlenowy. Niektóre płaszczyzny wzrostowe kryształów mają podobną wartość energii wiązania, a niektóre z nich zawierają dużą liczbę jonów tlenu ze słabymi wiązaniami, dlatego małe zmiany warunków wzrostu wywołują powstanie defektów tlenowych. Po naświetleniu kwantami gamma, w kryształach ABCO_4 powstają DPA z maksimumami na poziomie 10 cm^{-1} , które wykazują tendencję do zmiany kształtu ze zmianą dawki. Oznacza to, że kryształy te są radiacyjnie niestabilne.
- Ze wzrostem koncentracji domieszki krawędź absorpcji podstawowej nie zmienia się (270nm) dla kryształów LT lecz zmienia wyraźnie dla kryształów LN. Dyfuzyjne domieszkowanie tych kryształów Cr prowadzi do wzrostu gęstości optycznej kryształu w obszarze UV, podczas gdy domieszkowanie objętościowe prowadzi głównie do wzrostu gęstości optycznej kryształu w obszarze VIS. W kryształach Cr: LN domieszkowanych objętościowo naświetlanie kwantami gamma lub protonami prowadzi do powstania DPA z maksimumami dla 387 i 465 nm. Pierwsze z nich jest typowe dla kryształów LN i związane prawdopodobnie z centrami typu F. Drugie zaś występuje w obszarze widmowym charakterystycznym dla przejść w jonach Cr, sugerując, że po naświetleniu ma miejsce zmiana koncentracji jonów chromu. Należy przypuszczać, że w kryształach Cr: LN występuje pewna ilość jonów Cr^{2+} . W widmie EPR kryształu Cr: LN, w temperaturze 40K, obserwowano linie Mn^{2+} . Intensywność linii EPR dla Mn zmienia się po naświetleniu elektronami i pozostaje niezmienną po naświetleniu kwantami gamma.
- W kryształach Mn: ZnSe obserwowano silną luminescencję w obszarze widzialnym (czerwona) po naświetleniu tego kryształu kwantami gamma o dawce $4 \cdot 10^5 \text{ Gy}$. Stwierdzono, że za luminescencję tą odpowiada DPA z maksimumem dla długości 520 nm. Pobudzenie tego właśnie dodatkowego pasma absorpcji długością fali 530 nm, daje wspomnianą wyżej emisję. Przypuszczalnie powstałe DPA odpowiada przejściom w jonach Mn^{3+} powstałym w tym kryształach w wyniku jonizacji jonów Mn^{2+} (domieszka wprowadzona została w postaci związku MnSe). Wcześniej efekt takiej jonizacji, ale przy pomocy elektronów, obserwowano w kryształach Cr: LN, ale dla domieszki Mn^{2+} nie kontrolowanej.
- W pracy [97] udowodniono możliwość sensybilizacji przejść w jonie Er^{3+} za pomocą centrów barwnych dla kryształu Er: YAP.

Wszystkie otrzymane i opisane wyżej wnioski są nowością w literaturze światowej, o czym świadczy ich publikacja w liczących się na świecie czasopismach i międzynarodowych konferencjach oraz liczne dowody uznania (zaproszenia do prezentacji tych prac przez uznane autorytety naukowe w poważnych międzynarodowych konferencjach – np. udział w Sesji panelowej poświęconej kryształom laserowym, prowadzonej przez prof. Boulona, jednego z edytorów czasopisma naukowego „Optical Materials”, na The Jabłoński Centennial Conference on Luminescence w Toruniu, 23-27.07.98; tytuł prezentacji: „Controlling of the charge states in laser crystals”) kierowane do ich autorów, czy też nominacje do nagród, fundowanych przez czasopisma naukowe (3 nominacje do Nagrody im. Thompsona ufundowanej przez redakcję Spectrochimica Acta A, 1 nominacja do książki Millestone Series, gdzie po raz wtóry publikuje się najwybitniejsze, najbardziej znaczące prace, np. z dziedziny laserów na świecie).

6.4. Literatura

1. S. M. Kaczmarek, A. O. Matkovskii, Z. Mierczyk, K. Kopczyński and D. J. Sugak, *Optoelectronics Review*, No. **3/4** (1995), 74-79
2. A. O. Matkovskii, D. J. Sugak, A. N. Durygin, S. M. Kaczmarek, K. Kopczyński, Z. Mierczyk, Z. Frukacz, T. Łukasiewicz and A. P. Shakhov, *Optical Materials*, **6** (1996), 353-358
3. M. R. Biedilov, H. B. Bejsembajeva and R. P. Saidov, *Ukr. Fiz. Żurn.*, **26** (1981), 1091
4. M. R. Biedilov, H. B. Bejsembajeva and M. S. Sabitov, *Kwant. Elektr.*, **21** (12) (1994), 1145
5. T. S. Rose, M. S. Hopkins and R. A. Fields, *IEE Journal of Quantum Electronics*, vol. **31** (9) (1995), 1593
6. S. M. Kaczmarek, K. Kopczyński, A. O. Matkovskii, A. Pajączkowska and I. Pracka, *Proc. of SPIE*, vol. **3179**, p. 268
7. S. M. Kaczmarek, K. Kopczyński, T. Łukasiewicz, A. N. Durygin and I. M. Solskii, *Proc. of SPIE*, vol. **3179**, p. 263
8. A. J. Riabov, V. E. Krickaja and V. M. Sorokin, *Nieorg. Mater.*, **27**(10) (1991), 2172
9. J. S. Stelmakh, A. J. Riabov, and G. I. Pirogina, *Nieorg. Mater.*, **28**(2) (1992), 400
10. J. Sh. Akhmadulin, S. A. Migachev and S. P. Mironov, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **B65** (1992), 270-274
11. M. K. Ashurov, E. V. Zharikov, U. V. Laptiev, *Sov. Phys. Dokl.*, **282**, 1104 (1985) (in Russian)

12. Kowalewa N.S., Iwanow A.O., Dubrowina & P., "Swqz% obrazowaniq radiacionnyh centrow okraski s rostowymi defektami w kristallah YAG :Nd", *Kwant. !lektronika*, 1981, **8**(11), 2433-2438
13. T. Tomiki, H. Akamine, M. Gushiken, Y. Kinjoh, M. Miyazato, T. Miyazato, N. Toyokawa, M. Hiraoka, N. Hirata, Y. Ganaha oraz T. Futemma, "Ce³⁺ centers in Y₃Al₅O₁₂ (YAG) single crystals", *J. Phys. Soc. Japan*, 1991, 60(7), 2437-2445
14. D. L. Dexter, "Absorption of light by atoms in solids", *Phys. Rev.*, 1956, 101(1), 48
15. A.A. Kaminskij, "Lazernye kristally", Moskwa, *Nauka*, 1975, 215
16. G. A. Slack, S. L. Dole, V. Tsoukala oraz G. S. Nolas, "Optical absorption spectrum of trivalent cerium in Y₂O₃, Ba₂GdTaO₆, ThO₂ and related compounds", *J. Opt. Soc. Am. B*, 1994, 11(6), 961-974
17. W. M. Yen, S. Basun, U. Happek oraz M. Raukas, "Luminescence and photoconductivity of cerium compounds", *Acta Physica Polonica A*, 1996, 90(2), 257-266
18. S.M. Kaczmarek, D. Yu. Sugak, A. O. Matkovskii, Z. Moroz, M. Kwaśny, A.N. Durygin, 'Radiation induced recharging of cerium ions in Nd, Ce:Y₃Al₅O₁₂ single crystals', *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **132** (1997) 647-652
19. S. M. Kaczmarek, M. Kwaśny, M. Malinowski, Z. Moroz, "Excitation-emission spectra of laser materials for UV-VIS range", STL'96, 22-24, *Proc. of SPIE*, vol. **3186**, 51-55, 1997
20. S. M. Kaczmarek, M. Kwaśny, A. O. Matkovskii, D. Yu. Sugak, Z. Mierczyk, Z. Frukacz, J. Kisielewski, "Effect of increase of Ce³⁺ ions content after gamma irradiation of Ce and Ce, Nd doped YAG single crystals", *Biuletyn WAT*, **8**, 1996, 93.
21. S. M. Kaczmarek, M. Kwaśny, J. Kisielewski, Z. Moroz, A. O. Matkovskii, D. Yu. Sugak, "Gamma-induced effect of recharging: Ce⁴⁺ → Ce³⁺ in Ce and Nd doped YAG crystals", *Proc. SPIE*, vol. **3178**, pp. 279-282, 1996
22. G. Zimmerer, „Status Report on Luminescence Investigations with Synchrotron Radiation at HASYLAB”, *Nuclear Instruments and Methods* **A308**, 178-186 (1991)
23. L. Botter-Jensen, *Nuclear Tracks Radiation Measurements* **14**, 177 (1988)
24. J. T. Randall, M.H.F. Wilkins, *Proceedings of the Royal Society of London* **A184**, 366 (1945)
25. B. Rossi, *High-Energy Particles*, Prentice Hall Series, 1965
26. J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, Wiley, New York, 1975
27. K. Kleinknecht, *Particle detectors*, *Physics Reports* **84**, 2 (1982)
28. R.M. Barnett et. al., Review of particle properties, *Phys. Lett.* D54 (1996)

29. S.M. Kaczmarek, R. Jabłoński, Z. Moroz, I. Pracka, T. Łukasiewicz, „Radiation defects in oxide compounds”, *Crystal Research and Technology*, **34** (5-6) (1999) 719-728; ICCG Jerosolima'98, PCCG Naęczów 98
30. S.M. Kaczmarek, „Radiation defects in some oxide compounds”, *Biuletyn WAT*, VI 1999
31. S. M. Kaczmarek, T. Łukasiewicz, I. Pracka, R. Jabłoński, G. Boulon, B. Kaczmarek and S. Warchoń, „Radiation defects in Dy³⁺ doped LiNbO₃ single crystals”, *Journal of Alloys and Compounds*, 275-277 (1998) 105-108
32. 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”, *Spectrochimica Acta A54* (1998) pp. 170-179
33. S.M. Kaczmarek, T. Łukasiewicz, I. Pracka, R. Jabłoński, G. Boulon, B. Kaczmarek and S. Warchoń, „Influence of gamma radiation on Dy³⁺ doped LiNbO₃ single crystals”, *Biuletyn WAT*, 7/8 (1998) 105
34. I. Pracka, A. Bajor, S.M. Kaczmarek, M. Świrkowicz, B. Kaczmarek, J. Kisielewski, T. Łukasiewicz, „Growth and characterization of LiNbO₃ single crystals doped with Cu and Fe ions”, *Crystal Research and Technology*, **34** (5-6) (1999) 627-634
35. S.M. Kaczmarek, R. Jabłoński, I. Pracka, M. Świrkowicz, J. Wojtkowska, S. Warchoń, „Radiation defects in LiNbO₃ single crystals doped with Cr³⁺ ions”, *Crystal Research and Technology*, **34** (5-6) (1999) 729-735
36. 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”, *Nuclear Instruments and Methods Section B, Beam Interactions with Materials and Atoms*, **B142**, 1998, 515-522
37. R. Jabłoński, S.M. Kaczmarek, M. Berkowski, „Radiation Defects in BaLaGa₃O₇ crystal”, *Spectrochimica Acta A54* (1998) pp. 257-263
38. S. M. Kaczmarek, R. Jabłoński, M. Berkowski, I. Pracka, „Growth and characterization of Cr: SrGdGa₃O₇ and Cr: SrLaGa₃O₇ single crystals”, *Biuletyn WAT*, 7/8 (1998) 141
39. S.M. Kaczmarek, M. Berkowski, R. Jabłoński, „Recharging processes of chromium ions in SrGdGa₃O₇ single crystals”, *Crystal Research and Technology*, vol. 34, 1999
40. S. M. Kaczmarek, R. Jabłoński, I. Pracka, G. Boulon, T. Łukasiewicz, Z. Moroz, S. Warchoń, K. Stępa, „Influence of ionizing radiation on SrLaGa₃O₇ single crystals doped with rare-earth elements”, *Biuletyn WAT*, 12, 1997, 133-149
41. T. Łukasiewicz, S.M. Kaczmarek, M. Świrkowicz, J. Jabczyński, J. Kisielewski, W. Drozdowski, „Nd: YVO₄ single crystals for laser applications”, *Proc. SPIE*, 1999, in the

print

42. S.M. Kaczmarek, J. Wojtkowska, Z. Moroz, I. Pracka, „Valency change of Cr, Fe, Cu, Er, Ce dopants inside oxide compounds under proton irradiation”, *Journal of Alloys and Compounds*, 286/1-2, IV 1999, 167-173
43. S. M. Kaczmarek, W. Żendzian, T. Łukasiewicz, K. Stępa, Z. Moroz oraz S. Warchoń, „Effects of gamma irradiation and annealing treatments on the performance of CTH:YAG lasers”, *Spectrochimica Acta A54* (1998) pp. 209-216
44. 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 Physica Polonica A*, vol. 90, No. 5/6, 1996, pp. 285-293.
45. S.M. Kaczmarek, Z. Mierczyk, K. Kopczyński, A. O. Matkowski, D. Sugak, "Sensitization process in laser crystals with color centers induced by γ radiation", *Proceedings of ICO 17*, Optics for Science and New Technology, editors: Joon-Sung Chang, Jai-Hyoung Lee, Soo-Young Lee, Chang Hee Nam, Part two of two parts, August 19-23, Taejon, Korea 1996, *Proc. SPIE*, vol. 2778, pp. 830-831.
46. A. O. Matkowski, D. Sugak, A. N. Durygin, V. Ya. Oliinyk, S.M. Kaczmarek, K. Kopczyński, Z. Frukacz, T. Łukasiewicz, "Radiation effects in laser crystals", oral presentation, Conference on Solid State Crystals, Materials Science and Applications, October 7-11, Zakopane 1996, *Proc. SPIE*, vol. 3178, pp.273-278: Growth and Characterization, J. Żmija, A. Majchrowski, J. Rutkowski and J. Zielinski
47. S.M. Kaczmarek, A. O. Matkovskii, D. Yu. Sugak, A. N. Durygin, K. Kopczyński, Z. Mierczyk, Z. Frukacz, T. Łukasiewicz, A. P. Shakhov, "Gamma-induced sensitization of lasing properties of $Y_3Al_5O_{12}$ single crystals doped with Er^{3+} ions", *Biuletyn WAT*, 8 1996, pp. 86-91
48. S.M. Kaczmarek, Z. Mierczyk, K. Kopczyński, A. O. Matkovskii, D. Yu. Sugak, A. N. Durygin, Z. Frukacz, "Effect of gamma radiation on performance of Cr, Tm, Ho: YAG and Er: YAG lasers", European Conference on Lasers and Electro-Optics, *Proc. CLEO Hamburg*, 260 (1996)
49. S.M. Kaczmarek, K. Kopczyński, R. Piramidowicz, T. Łukasiewicz, Z. Frukacz, "Influence of gamma radiation on active materials", STL'96, *Proc. of SPIE*, vol. 3186, 44-50, 1997
50. S. M. Kaczmarek, J. Kisielewski, R. Jabłoński, Z. Moroz, M. Kwaśny, T. Łukasiewicz, S. Warchoń, J. Wojtkowska, „Otrzymywanie i właściwości optyczne monokryształów granatu itrowo - aluminiowego domieszkowanych cerem”, *Biuletyn WAT*, 7/8 (1998)

51. S.M. Kaczmarek, Z. Moroz, M. Kwaśny, J. Kisielewski, T. Łukasiewicz, J. Wojtkowska, „Changes in luminescence of Ce: YAG crystals under ionizing radiation treatment”, *Acta Physica Polonica A*, VI 1999
52. J. Barzowska, A. Kubicki, M. Grinberg, S.M. Kaczmarek, Z. Łuczyński, A.J. Wojtowicz, Cz. Koepke, „Optical properties of YAG crystals activated with Ce, and Ce and Mg”, *Acta Physica Polonica A*, vol. 95 (3) (1999) 395-402
53. 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”, *Crystal Research and Technology*, in the print, vol. 34, 1999
54. W. Ryba-Romanowski, M. Berkowski, S.M. Kaczmarek, G. Dominiak-Dzik, “Optical properties of Co:LaGaO₃ single crystals”, *Optical Materials*, sent to print
55. S.M. Kaczmarek, „Role of the type of impurity in radiation susceptibility of oxide compounds”, *Crystal Research and Technology*, **34** (5-6) (1999) 737-743
56. S.M. Kaczmarek, A.J. Wojtowicz, W. Drozdowski, Cz. Koepke, K. Wiśniewski, J. Kisielewski, R. Jabłoński, M. Grinberg, J. Barzowska, B. Kukliński, G. Zimmerer, Z. Moroz, H. Rzewuski, „Changes in optical properties of Ce: YAG single crystals due to codoping and ionizing radiation treatment”, *Proc. SPIE*, 1999, vol. 3724 (1999) 339-345
57. Y. Suzuki, T. Sakuma, M. Hirai, „UV emission from the second lowest 5d state in Ce³⁺: YAG”, *Materials Science Forum* Vols. 239-241 (1997) 219-222
58. S. M. Kaczmarek, „Controlling of the charge states in laser crystals: Annealing in oxidizing and reducing atmospheres and irradiation processings as a method of single crystal characterization”, *Biuletyn WAT*, IX 1999
59. W.J. Miniscalco, J.M. Pellegrino, and W.M. Yen, *J. Appl. Phys.* **49**, 6109 (1978)
60. D.S. Hamilton, S. K. Gayen, G.J. Pogatshnik, and R. D. Ghen, *Phys. Rev.* **B 39**, 8807 (1989)
61. C. Pedrini, F. Rogemond, D.S. McClure, *J. Appl. Phys.* **59**, 1196 (1986)
62. Cz. Koepke, K. Wiśniewski, M. Grinberg, D.L. Russell, K. Holliday, and G.H. Beall, *J. Lumin.* **78**, 135 (1998)
63. B. Di Bartolo, „Optical Interaction in Solids”, Wiley, New York, 1968
64. K. S. Bagdasarov, L. B. Pasternak, and B.K. Sevastyanov, *Sov. J. Quantum Electron.* **7**, 965 (1977)
65. K. Wiśniewski, Cz. Koepke, A. J. Wojtowicz, W. Drozdowski, M. Grinberg, S.M. Kaczmarek, J. Kisielewski, „Excited state absorption in Ce and Mg doped yttrium

- aluminum garnet”, *Acta Physica Polonica A*, 95 (3) (1999) 403-412
66. R. Jabłoński, S.M. Kaczmarek, ”ESR studies of vanadium ion valency in YAG:V crystals”, *Proc. SPIE*, 1999, vol. 3724 (1999) 346-352
67. R. Jabłoński, S.M. Kaczmarek, M. Ćwirkowicz, T. Łukasiewicz, „Electron spin resonance and optical measurements of yttrium ortho-vanadate doped with Nd³⁺ ions”, *Journal of Alloys and Compounds*, RES2 Conference, Szklarska Poręba 1999, in the print
68. S.M. Kaczmarek, „Influence of ionizing radiation on performance of Nd: YAG lasers applied in military devices”, II Międzynarodowa Konferencja Uzbrojeniowa n.t. Naukowe aspekty techniki uzbrojenia, 27-29.10. 1998 Waplewo, *Materiały Człowiek I*, ISBN 83-908620-2-6, str. 139-148
69. D. Yu. Sugak, A. O. Matkovskii, A. Suchocki, A. N. Durygin, S.M. Kaczmarek, K. Kopczyński, Z. Frukacz, K. Świątek, V. M. Gaba, "Influence of γ -radiation on optical and lasing properties of Er: YAP single crystals", Conference on solid state crystals, Materials Science and Applications, October 7-11, Zakopane 1996, *Proc. SPIE*, vol. 3178, pp. 290-294: Growth and Characterization, J. Żmija, A. Majchrowski, J. Rutkowski and J. Zieliński
70. I. Holl, E. Lorenz and G. Mageras, *IEEE Trans. Nucl. Sci. Vol. 35*, No. 1 (1998) 105
71. P. Szupryczyński, A. Wojtowicz, S.M. Kaczmarek, “Scintillation properties of Ce and Mg doped YAG crystals”, *J. of Luminescence*, sent to print
72. P. Szupryczyński, “Scintillation properties of some Ce doped compounds”, Dissertation, Boston
73. S.M. Kaczmarek, „Annealing in oxidizing and reducing atmospheres and irradiation processing’s as a method of single crystal characterization”, *Crystal Research and Technology*, in the print
74. I. Pracka, W. Giersz, M. Świrkowicz, A. Pajączkowska, S. M. Kaczmarek, Z. Mierczyk, K. Kopczyński, "The Czochralski growth of SrLaGa₃O₇ single crystals and their optical and lasing properties", “ Selected Papers on Laser Crystal Growth”, *Milestone Series*, edited by Robert Uhrin
75. S.M. Kaczmarek, M. Kwaceny, T. Łukasiewicz, Z. Moroz, K. Kopczyński, R. Piramidowicz, S. Warchoń, K. Stęпка, A.O. Matkovski, „Defekty radiacyjne w kryształach Nd: YAG i ich wpływ na właściwości optyczne i charakterystyki generacyjne lasera”, *Materiały Elektroniczne*, No 1, t. 26 1998, 56-77
76. S.M. Kaczmarek, A.J. Wojtowicz, W. Drozdowski, Cz. Koepke, K. Wiśniewski, J. Kisielewski, R. Jabłoński, M. Grinberg, J. Barzowska, B. Kukliński, G. Zimmerer, Z.

- Moroz, H. Rzewuski, „Changes in optical properties of Ce: YAG single crystals due to Mg codoping and ionizing radiation treatment”, *Optical Materials*, sent to print
77. S.M. Kaczmarek, R. Jabłoński, Z. Moroz, T. Łukasiewicz, „Radiation defects in oxide compounds”, **Komunikat** The Twelfth International Conference on Crystal Growth, July 26-31, 1998, Jerusalem, Israel
78. S.M. Kaczmarek, „Annealing in oxidizing and reducing atmospheres and irradiation processing’s as a method of single crystal characterization”, **Komunikat** V Polish Conference on Crystal Growth, Lublin-Naęczów, 10-13 V.1998
79. S.M. Kaczmarek, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, J. Kisielewski, „Changes in optical properties of Ce: YAG crystal under annealing and irradiation processing”, **Komunikat** V Polish Conference on Crystal Growth, Lublin-Naęczów, 10-13 V.1998
80. S.M. Kaczmarek, „Role of the type of impurity in radiation susceptibility of oxide compounds”, **Komunikat** V Polish Conference on Crystal Growth, Lublin-Naęczów, 10-13 V.1998
81. S.M. Kaczmarek, R. Jabłoński, Z. Moroz, I. Pracka, T. Łukasiewicz, „Radiation defects in oxide compounds”, **Komunikat** V Polish Conference on Crystal Growth, Lublin-Naęczów, 10-13 V.1998
82. S.M. Kaczmarek, R. Jabłoński, M. Berkowski, „Recharging process of chromium ions in Cr: SrGdGa₃O₇ single crystals”, **Komunikat** V Polish Conference on Crystal Growth, Lublin-Naęczów, 10-13 V.1998
83. R. Jabłoński, S.M. Kaczmarek, I. Pracka, M. Świrkowicz, „Radiation defects in LiNbO₃ single crystals doped Cr³⁺ ions”, **Komunikat** V Polish Conference on Crystal Growth, Lublin-Naęczów, 10-13 V.1998.
84. Z. Frukacz, T. Łukasiewicz, S. M. Kaczmarek, J. Kisielewski, „Growth and characterization of YAG single crystals doped with Ce and Ce, Mg”, **Komunikat** V Polish Conference on Crystal Growth, Lublin-Naęczów, 10-13 V.1998
85. I. Pracka, A. Bajor, S.M. Kaczmarek, M. Świrkowicz, B. Kaczmarek, J. Kisielewski, T. Łukasiewicz, **Oral** „Growth and characterization of LiNbO₃ single crystals doped with Cu and Fe ions”, V Polish Conference on Crystal Growth, Lublin-Naęczów, 10-13 V.1998
86. R. Jabłoński, S.M. Kaczmarek, Z. Frukacz, „ESR studies of vanadium ion valency in V:YAG crystals”, **Komunikat** V Polish Conference on Crystal Growth, Lublin-Naęczów, 10-13 V.1998
87. S.M. Kaczmarek, J. Wojtkowska, Z. Moroz oraz I. Pracka, „Valency change of impurities inside oxide compounds under proton irradiation”, **Komunikat** IV International School

and Symposium on Synchrotron Radiation in Natural Science, June 15-20, 1998 Ustroń-Jaszowiec

88. S.M. Kaczmarek, Z. Moroz, M. Kwaśny, J. Kisielewski, T. Łukasiewicz, J. Wojtkowska, „Changes in luminescence of Ce: YAG crystals under ionizing radiation treatment, **Komunikat** Conference of Luminescence, Toruń, 23-27 Lipiec, 1998
90. J. Barzowska, A. Kubicki, M. Grinberg, S.M. Kaczmarek, Z. Łuczyński, A.J. Wojtowicz, Cz. Koepke, „Optical properties of YAG crystals activated with Ce, and Ce and Mg”, **Komunikat** Conference of Luminescence, Toruń, 23-27 Lipiec, 1998
91. K. Wiśniewski, Cz. Koepke, A. J. Wojtowicz, W. Drozdowski, M. Grinberg, S.M. Kaczmarek, Z. Łuczyński, „Excited state absorption in Ce and Mg doped yttrium aluminum garnet”, **Komunikat** Conference of Luminescence, Toruń, 23-27 Lipiec, 1998
92. S. M. Kaczmarek, „Controlling of the charge states in laser crystals”, **Oral** in Panel session, Conference of Luminescence, Toruń, 23-27 Lipiec, 1998
93. S.M. Kaczmarek, Cz. Koepke, M. Grinberg, G. Dominiak-Dzik, Z. Łuczyński, R. Jabłoński, Z. Moroz, H. Rzewuski, „Change of optical properties of Ce: YAG single crystals due to codoping and ionizing radiation treatment”, **Komunikat** International Conference on Solid State Crystals, Materials Science and Applications, październik 12-16, 1998, Zakopane
94. R. Jabłoński, S.M. Kaczmarek, Z. Frukacz, „ESR and optical studies of vanadium ion valency in V:YAG crystals, **Komunikat** International Conference on Solid State Crystals, Materials Science and Applications, październik 12-16, 1998, Zakopane
- 95...T.Łukasiewicz, M. Świrkowicz, J. Jabczyński, J. Kisielewski, S.M. Kaczmarek, „YVO₄ single crystals for laser applications”, oral presentation, **Oral** International Conference on Solid State Crystals, Materials Science and Applications, październik 12-16, 1998, Zakopane
96. S.M. Kaczmarek, „Influence of ionizing radiation on performance of Nd: YAG lasers applied in military devices”, **Oral** II Międzynarodowa Konferencja Uzbrojeniowa nt. Naukowe aspekty techniki uzbrojenia, 27-29.10. 1998 Waplewo
97. Th. Huber, W. Luthy. H.P. Weber, „Color center to ion energy transfer in YAP:Er”, *Optical Communication*, vol. 147 (1998), 117-120

6.5 Analiza teoretyczna stosunku sygnału do szumu dla wybranych obiektów radaru laserowego.

6.5.1 Równanie zasięgu radiolokacji

Najprostsza postać równania zasięgu radiolokacji, to [1]:

$$R_{maks} = \left[\frac{P_t G A_e \sigma}{(4\pi)^2 S_{min}} \right]^{1/4} \quad (1)$$

Gdzie: P_t - moc emitowana [W], G - współczynnik wzmocnienia anteny, A_e – efektywna powierzchnia anteny [m^2], σ – efektywna powierzchnia rozpraszania celu (przekrój efektywny) [m^2], S_{min} – minimalny sygnał wykryty [W].

Szumy stanowią pasożytniczą energię elektromagnetyczną, obniżającą zdolność odbiornika do wykrycia sygnału użytecznego. Mogą one powstać bezpośrednio w elementach

$$R_{maks} = \frac{P_t G A_e \sigma}{(4\pi)^2 k T_o B_n F_n (S_{wyj} / N_{wyj})_{min}} \quad (2)$$

odbiornika lub przedostać się z sygnałem użytecznym. Zasięg radiolokacji z uwzględnieniem szumów ma postać:

Gdzie: F_n – współczynnik szumu odbiornika (S - sygnał, N - szum) [98].

Radar laserowy (lidar) jest rozszerzeniem konwencjonalnego radaru, z wyjątkiem faktu, że wykorzystuje się tu źródła optyczne emitujące w bliskiej, średniej i dalekiej podczerwieni. Najczęściej stosowanymi źródłami są: 10.6 μm (CO₂), 1.06 μm (Nd: YAG) oraz 2 μm (Tm:Ho: YAG).

6.5.2 Fluktuacje powierzchni rozpraszania celu

Przy oświetleniu celu przez falę elektromagnetyczną, część padającej energii zostaje pochłonięta, zamieniając się w ciepło, a pozostała rozprasza się we wszystkich kierunkach. Teoretycznie, pole rozpraszania, a więc efektywną powierzchnię rozpraszania (σ), określa się z rozwiązania równań Maxwella z odpowiednimi warunkami brzegowymi. W praktyce efektywną powierzchnię rozpraszania można określić tylko dla przedmiotów mających prostą formę. Jeżeli promień krzywizny powierzchni rozpraszającej jest duży w porównaniu z długością fali, to w celu obliczenia efektywnej powierzchni rozpraszania stosuje się metody optyki geometrycznej. Efektywne powierzchnie rozpraszania takich obiektów, jak statki, samoloty, miasta, stanowią złożone funkcje sylwetki i długości fali na której pracuje radar laserowy. Cel złożony można traktować jako składający się z dużej ilości niezależnych elementów rozpraszających energię we wszystkich kierunkach. W praktyce sygnał odbity od poruszającego się celu, prawie nigdy nie pozostaje stałym. Fluktuacje odbitego sygnału mogą

być spowodowane zmiennymi warunkami meteorologicznymi i niestabilnościami parametrów całej aparatury. Gdy energia optyczna propaguje się przez atmosferę, jest ona modyfikowana przez współczynnik załamania atmosfery, który zależy od ciśnienia, temperatury, wilgotności i długości fali. Największy wpływ wywierają jednak efekty termiczne. Fluktuacje atmosferyczne powodują błędzenie wiązki w stosunku do jej projektowanej drogi i wywołują scyntylację w odbiorczym sygnale.

Rysunki 6.41-6.43 przedstawiają przykładowe wykresy zasięgu lidar z laserem o długości fali: 1.06 μm , 1.54 μm , 2.09 μm oraz 10.6 μm przy różnych warunkach widoczności (atmosfera).

Jednak podstawowym źródłem fluktuacji odbitego sygnału jest zmiana efektywnej powierzchni rozpraszania celu. W celu prawidłowego uwzględnienia fluktuacji efektywnej powierzchni rozpraszania celu należy znać gęstość rozkładu prawdopodobieństw. Sverling [99] obliczył prawdopodobieństwa wykrycia celu dla czterech różnych modeli fluktuacji efektywnej powierzchni rozpraszania. W dwóch przypadkach założył, że fluktuacje są w pełni skorelowane w czasie danego oglądu celu, w dwóch pozostałych przypadkach przyjął, że fluktuacje zachodzą szybciej i nie są skorelowane od impulsu do impulsu.

Model 1: Odbite od celu impulsy w czasie jednego okresu obserwacji mają stałą amplitudę podczas całego oglądu, ale są niezależne od oglądu do oglądu. Gęstość rozkładu prawdopodobieństw dla efektywnej powierzchni rozpraszania, s , określa prawo Rayleigha:

$$p(\sigma) = \frac{1}{\sigma} \exp\left(-\frac{\sigma}{\sigma}\right) \quad (3)$$

Gdzie: $\underline{\sigma}$ – średnia efektywna powierzchnia rozpraszania, uwzględniająca wszystkie fluktuacje celu.

Model 2: Przyjmuje się, że fluktuacje są szybsze, aniżeli w modelu 1 i niezależne od impulsu do impulsu, ale nie od oglądu do oglądu. Gęstość rozkładu prawdopodobieństw dla efektywnej powierzchni rozpraszania określa również równanie (3).

Model 3: Przyjmuje się, że fluktuacje są niezależne od oglądu do oglądu, a gęstość prawdopodobieństw dla efektywnej powierzchni rozpraszania jest opisana przez wyrażenie:

$$p(\sigma) = \frac{4\sigma}{\sigma^2} \exp\left(-\frac{2\sigma}{\sigma}\right) \quad (4)$$

Model 4: Fluktuacje zachodzą od impulsu do impulsu, zgodnie z równaniem (4).

W praktyce, zmiana gęstości prawdopodobieństw opisująca modele 1 i 2 słuszną jest dla celu, składającego się z wielu niezależnych fluktuujących elementów rozpraszających, mających w przybliżeniu równe powierzchnie odbijające. Podobnie fluktuacje obiektów, których rozmiary są duże w porównaniu z długością fali, także odpowiadają gęstości rozkładu prawdopodobieństw, opisywanej przez równanie (3). Gęstości rozkładu prawdopodobieństw, przyjęte w modelach 3 i 4, są charakterystyczne dla celów, które można przedstawić jako jeden duży odbijacz, łączący się z innymi małymi odbijaczami lub jako jeden duży odbijacz, którego orientacja doznaje bardzo małych zmian.

6.5.3 Szum i prawdopodobieństwo fałszywego alarmu

Rozkład szumu pokazany na rysunku 6.44 jest funkcją gęstości prawdopodobieństwa, która odzwierciedla w ogólności fluktuację podetekcyjnego prądu szumowego w systemie radarowym pod nieobecność targetu. Kształt i położenie tego rozkładu prawdopodobieństwa zależy od techniki detekcji oraz od średniej wartości prądu szumowego, I_{szum} . Pod obecność sygnału, średnia wartość prądu sygnału, I_{syg} , jest na ogół większa od średniej wartości prądu szumowego, tak więc prawdopodobieństwo detekcji reprezentujące fluktuację w kombinowanym prądzie sygnału powrotnego plus sygnał szumowy, znajduje się w pobliżu średniej wartości $I_{syg} + I_{szum}$. Drugi rozkład pokazany na rysunku 6.44 przedstawia w ogólności sumę prądów sygnału i szumu. Aby zdecydować, czy mierzona przez detektor wartość pochodzi od targetu (obiektu namierzanego laserem), czy od szumu, określa się prąd progowy, I_{prog} , tak jak to pokazano na rysunku 6.44. Ilekroć prąd wytwarzany przez detektor jest większy od prądu progowego, mówi się, że target został zdetekowany. To, czy rzeczywisty target istnieje, czy nie, będzie dopiero określone za chwilę. Prawdopodobieństwo, że target został zdetekowany nazywa się prawdopodobieństwem detekcji i matematycznie jest to pole powierzchni pod funkcją gęstości rozkładu prawdopodobieństwa dla wartości sygnału i szumu większych od wspomnianej wartości progowej. Istnieje również prawdopodobieństwo, że prąd wytwarzany przez detektor przekracza próg spowodowany tylko przez szumy. Prawdopodobieństwo występowania tego zjawiska jest matematycznie równe polu powierzchni pod rozkładem prądu szumowego większego od prądu progowego.

Źródła szumów są w zasadzie takie same dla koherentnego systemu detekcji jak i niekoherentnego. Są to ciemny prąd szumowy, Szum Johnsona lub termiczny, szum tła, szum śrutowy oraz szum wzmacniacza. Wielkość tych szumów zależy również od długości fali, na której dokonuje się detekcji. Dla systemu lidara pracującego na długości fali $2.09 \mu\text{m}$ (bezpieczna dla oka) wielkość tych szumów przedstawia poniższa tabela [100]:

Źródło szumów	Detekcja koherentna	Detekcja niekoherentna
Ciemny prąd	$1.77 \cdot 10^{-18} \text{ A}^2$	$1.51 \cdot 10^{-18} \text{ A}^2$
Termiczne	$1.47 \cdot 10^{-15} \text{ A}^2$	$3.54 \cdot 10^{-20} \text{ A}^2$
Tło	$2.28 \cdot 10^{-21} \text{ A}^2$	$1.95 \cdot 10^{-21} \text{ A}^2$
Śrut	$1.5 \cdot 10^{-14} \text{ A}^2$	$3.08 \cdot 10^{-18} \text{ A}^2$
Wzmacniacz	$7.04 \cdot 10^{-20} \text{ A}^2$	$7.00 \cdot 10^{-15} \text{ A}^2$

Dla detekcji niekoherentnej lub detekcji bezpośredniej dominującym składnikiem szumu okazał się być szum termiczny wytwarzany przez wzmacniacz. Fluktuacja prądu szumu modelowana jest przez rozkład Gaussa [101]

$$P_{in}(i) = \frac{1}{(2\pi \langle i_{NI}^2 \rangle)^{1/2}} \exp\left(-\frac{i^2}{2 \langle i_{NI}^2 \rangle}\right) \quad (5)$$

gdzie i jest chwilowym wyjściowym prądem detektora oraz $\langle i_{NI}^2 \rangle$ jest średnio-kwadratowym prądem szumowym dla detekcji niekoherentnej.

Dla przypadku heterodynowego lub detekcji koherentnej, sygnał powrotny będzie miał pośrednią częstotliwość. Najodpowiedniejszym procesem detekcji takiego sygnału jest detekcja obwiedni. Dominującym szumem w tym przypadku jest lokalny szum śrutowy oscylatora, zaś fluktuacje w obwiedniowo detekowanym prądzie szumu opisane są przez funkcję gęstości rozkładu prawdopodobieństwa Rayleigha [102], dane przez:

$$P_{co}(i) = \frac{i}{\langle i_{NC}^2 \rangle} \exp\left(-\frac{i^2}{2 \langle i_{NC}^2 \rangle}\right) \quad (6)$$

Prawdopodobieństwo fałszywego alarmu jest prawdopodobieństwem, że poziom szumu będzie przekraczał poziom progowy. Licząc je jako pole pod odpowiednią krzywą (rysunek 6.44), dla przypadku koherentnego prawdopodobieństwo to jest:

$$P_{COFA} = \exp\left(-\frac{i_T^2}{2 \langle i_{NC}^2 \rangle}\right) \quad (7)$$

Gdzie i_T – prąd progowy. Tak wyliczony prąd progowy można dalej wykorzystać do policzenia prawdopodobieństwa detekcji. Jest ono różne dla innego schematu detekcji (koherentna, niekoherentna) oraz dla innego typu obiektu detekowanego. W pracy [100] obiekty detekowane dzieli się na dyfuzyjne lub plamkowe („speckle”) oraz odbłaskowy

(„glint”).

W sprawozdaniu tym skupimy się na detekcji koherentnej obiektu plamkowego („speckle”). Obiekt dyfuzyjny jest z definicji optycznie szorstki i padające światło rozprasza przypadkowo. Prąd wytwarzany przez detektor widzący przypadkowy obraz będzie miał rozkład Gaussowski. Ponieważ zarówno sygnał jak i szum reprezentowane są przez rozkłady Gaussa, więc ich kombinacja też będzie rozkładem Gaussa. Przy detekcji koherentnej, obwiedniowo detekowany sygnał będzie miał rozkład gęstości prawdopodobieństwa Rayleigha. Dlatego prawdopodobieństwo detekcji można zapisać [100] w postaci:

$$Pd_{CS} = \exp\left[-\frac{i^2_T / \langle i^2_{NC} \rangle}{2(1 + \langle i^2_{diff} \rangle / \langle i^2_{NC} \rangle)}\right] \quad (8)$$

Aby policzyć prawdopodobieństwo detekcji dla tego przypadku, trzeba najpierw z równania (7) określić prąd progowy dla fałszywego alarmu. Prawdopodobieństwa fałszywego alarmu wybraliśmy arbitralnie jako równe: $P_{COFA} = 1E-2, 1E-3, 1E-4, \dots, 1E-10$. Za wartość średnio-kwadratowego prądu szumowego przyjęliśmy wartość prądu śrutowego z tabeli (dla detekcji koherentnej, $\langle i^2_{NC} \rangle = 1.5E-14 \text{ A}^2$). Z równania (7) policzyliśmy prądy progowe: 371,1 nA, ..., 831,3 nA. Rysunek 6.45 przedstawia wyniki obliczeń przeprowadzonych dla tych wartości dla wartości prawdopodobieństwa detekcji określonego równaniem (8), w funkcji stosunku sygnału do szumu wyrażonego w decybelach. Jak wynika z obliczeń porównawczych, schemat detekcji niekoherentnej może wykrywać obiekt z mniejszym stosunkiem sygnału do szumu aniżeli schemat detekcji koherentnej (dla danego prawdopodobieństwa detekcji). Prawdopodobną przyczyną tego zjawiska jest fakt, że tylko część mocy odbitego promieniowania, która miesza się z lokalnym oscylatorem, pozostaje zgodna w fazie z tym oscylatorem; w przypadku niekoherentnym wykorzystana jest cała moc promieniowania odbitego.

6.5.4 Wnioski

Przeprowadzono, zgodnie z tematem pracy, analizę prawdopodobieństwa detekcji koherentnej dla obiektu typu plamkowego („speckle”) dla różnych wartości stosunku sygnału do szumu. Wyniki tej analizy przedstawiono w postaci wykresu dla dziewięciu różnych wartości prawdopodobieństw fałszywego alarmu.

6.5.5 Literatura

98 - L. Skolnik, „Wprowadzenie do systemów radarowych”, Izd. Mir, Moskwa, 1965

99 - Sverling

- 100 - J. A. Overbeck, M. B. Mark, S. H. McCracken, P. F. McManamon, B. D. Duncan,
„Coherent versus incoherent ladar detection at 2.09 mm”, Optical Engineering, vol. 32,
No. 1, 1993, 2681
- 101 - A. Yariv, Optical Electronics, 3rd Ed., Holt, Rinehart and Winston, Inc., New York
(1985)
- 102 - R.H. Kingston, Detection of Optical and Infrared Radiation, Springer-Verlag, New York
(1978)