

## WPŁYW PROMIENIOWANIA JONIZUJĄCEGO NA WŁASNOŚCI OPTYCZNE WYBRANYCH KRYSZTAŁÓW TYPU $ABO_3$

Piotr Potera<sup>1</sup>, Tadeusz Łukasiewicz<sup>2</sup>, Marek Świrkowicz<sup>2</sup>

Praca stanowi syntetyczne ujęcie zagadnień związanych z kompleksowymi badaniami wpływu promieniowania (kwanty gamma, UV, elektrony, szybkie neutrony) na własności optyczne niedomieszkowanych i domieszkowanych wieloskładnikowych kryształów tlenkowych typu  $ABO_3$ , otrzymanych w ITME: perowskitu itrowo-glinowego i niobianu litu. Zmiany własności optycznych tych kryształów w skutek napromieniowania są wynikiem powstawania centrów barwnych, zarówno poprzez zmianę stanu ładunkowego defektów wzrostowych jak i tworzenia się defektów radiacyjnych w wyniku przemieszczenia atomów.

**Słowa kluczowe:** kryształ tlenkowy,  $ABO_3$ , własności optyczne

### 1. WSTĘP

Intensywny rozwój optoelektroniki i elektroniki kwantowej wymaga stosowania nowych materiałów o różnorodnych własnościach fizykochemicznych oraz optycznych. W grupie tych materiałów na szczególną uwagę zasługują kryształy tlenkowe, wykorzystywane m. in. jako ośrodki czynne laserów na ciele stałym, elementy optyczne do kształtowania oraz przetwarzania charakterystyk czasowych i spektralnych promieniowania, scyntylatory, pasywne modulatory dobroci rezonatorów laserowych oraz ośrodki do optycznego zapisu informacji [1-5]. Oprócz tego kryształy tlenkowe znalazły praktyczne zastosowanie m. in. jako podłoża pod różnego rodzaju struktury elektroniczne, elementy termoelektryczne, ferromagnetyczne, ferroelektryczne, piezoelektryczne oraz termoemisyjne. Wśród monokryształów tlenkowych, ze względu

<sup>1</sup> Instytut Fizyki, Uniwersytet Rzeszowski, ul. Rejtana 16A, 35-959, Rzeszów

<sup>2</sup> Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

Praca dedykowana jest pamięci prof. A. Matkowskiego, inicjatora i współautora prezentowanych badań, zmarłego 10.02.2004 r.

na pożądane parametry fizyko-chemiczne oraz optyczne, ważną rolę odgrywają perowskit itrowo-glinowy  $YAlO_3$  (YAP) oraz niobian litu  $LiNbO_3$  (LN).

Wysoka jakość strukturalna i optyczna, w połączeniu z dużą szybkością wzrostu i możliwością izomorficznego wprowadzenia jonów ziem rzadkich (m. in.  $Nd^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ) oraz jonów grupy żelaza (m. in.  $Cr^{3+}$ ,  $Ti^{3+}$ ) sprawiają, że kryształy YAP są pożądaną matrycą laserową [1, 5]. Kryształy YAP są także szeroko stosowane jako materiał do optycznego zapisu informacji [6-7] oraz w detektorach promieniowania jonizującego [8-11]. Optymalne własności piezoelektryczne, piroelektryczne, elektrooptyczne i nieliniowe kryształu LN pozwalają na jego wykorzystanie do holograficznego zapisu informacji [12-14], generacji drugiej harmonicznej [2, 15], modulacji dobroci lasera oraz jako podłoża do falowodów optycznych i hybrydowych źródeł optoelektronicznych. Stosuje się go także m.in. w szeroko-przestrajalnych optycznych oscylatorach parametrycznych (OPO) [16], miniaturowych laserach falowodowych [17-19] oraz laserach z samopodwajaniem częstotliwości promieniowania [20-22].

Laserowe systemy monitoringu atmosfery (*Lidary*), pracujące w przestrzeni kosmicznej, są stale narażone na działanie wysokoenergetycznego promieniowania kosmicznego (elektrony, protony, kwanty gamma) [23-24]. Elementami czynnymi laserów wchodzących w skład takich systemów są najczęściej kryształy domieszkowane neodymem (YAG: Nd, GGG: Nd, YAP: Nd), dające generację w obszarze bliskiej podczerwieni. Elementy czynne laserów na ciele stałym są także narażone na działanie promieniowania UV w przypadku wykorzystywania ich w systemach lamp pompujących, emitujących promieniowanie w obszarze nadfioletu [25-26]. Wpływ promieniowania jonizującego na kryształy YAP ma także miejsce, gdy stosuje się je do detekcji promieniowania X [27], „miękkiego” promieniowania gamma [10-11], ciężkich cząstek naładowanych [9], a także w dozymetrach promieniowania jonizującego [28]. W przypadku kryształów LN w procesie dwufotonowego zapisu informacji zwiększa się niekiedy czułość fotorefrakcyjną materiału drogą naświetlenia promieniowaniem UV [12, 29].

Promieniowanie jonizujące jest czynnikiem istotnie wpływającym na własności kryształów tlenkowych. Przykładowo, w wyniku oddziaływania promieniowania jonizującego z tymi kryształami mogą zmieniać się ich własności fizyczne (przenikalność dielektryczna, czułość fotorefrakcyjna, przewodność elektryczna, gęstość, prędkość dźwięku, własności paramagnetyczne, piezoelektryczne i in.) (30-32), optyczne (absorpcja, luminescencja) [30, 33-34], generacyjne (sprawność, próg generacji) [23-26, 30] oraz strukturalne (zmiana stałych sieci, powstawanie wakansów i atomów międzywęzłowych, rekrytalizacja, wytrącenia faz, amorfizacja) [35-37].

Ze względu na szerokie zastosowanie kryształów tlenkowych w optoelektronice i elektronice kwantowej, szczególnie istotną charakterystyką jest ich jakość optyczna, charakteryzowana m. in. przez widma absorpcji kryształów. Zmiany absorpcji kryształów YAP i LN po napromieniowaniu były obserwowane i badane głównie

dla zakresu UV i kwantów gamma [30, 38-46]. Niewiele miejsca poświęcono w literaturze wpływowi napromieniowania elektronami lub szybkimi neutronami na własności optyczne tych kryształów. Brak jest praktycznie prac dotyczących badania niestabilnych centrów barwnych tworzonych w procesie napromieniowania.

Pojawianie się dodatkowej absorpcji (AA) w napromieniowanych kryształach związane jest z powstawaniem centrów barwnych (CC) w oparciu o różnego typu defekty punktowe (wzrostowe i radiacyjne defekty przemieszczenia (RDD)) oraz ze zmianą ładunku jonów domieszek bądź zanieczyszczeń. Zmiana absorpcji może także nastąpić w wyniku wysokotemperaturowego wygrzewania kryształów.

Biorąc to wszystko pod uwagę, można stwierdzić, że kompleksowe badanie wpływu różnego typu promieniowania jonizującego na własności optyczne kryształów  $YAlO_3$  i  $LiNbO_3$  jest zagadnieniem niezwykle aktualnym.

Głównym celem niniejszej pracy jest poznanie zjawisk związanych z naświetlaniem promieniowaniem jonizującym kryształów  $ABO_3$ , zachodzących w procesie napromieniowania oraz podanie genezy pojawiających się zmian absorpcji. Celem pracy jest także analiza możliwości zmian własności materiałów pod wpływem naświetlania i określenie skutków, jakie może wywołać promieniowanie w materiałach stosowanych w układach pracujących w przestrzeni poza ziemskiej. W związku z powyższym, w pracy zostaną zaprezentowane oryginalne wyniki badań wpływu promieniowania jonizującego na kryształy YAP i LN wraz z przeglądem danych literaturowych oraz zostaną przedstawione modele centrów barwnych w tych kryształach.

Wykonane badania poszerzają wydatnie wiedzę o tych materiałach. Przykładem mogą być wyniki badań wpływu napromieniowania kwantami gamma próbek kryształów YAP:Pr i YAP:Pr, Ca, które wykazały, że intensywność absorpcji dodatkowej mierzonej w pobliżu maksimum  $32000\text{ cm}^{-1}$  jest ~ dwa razy większa w próbce współdomieszkowanej jonami wapnia. Większa intensywność w przypadku próbki zawierającej jony Ca jest prawdopodobnie wynikiem podwyższonej koncentracji kompleksowych centrów barwnych ( $Fe^+Ca^{2+}$ ) w próbce.

Napromieniowanie kryształów LN i YAP wysokoenergetycznymi elektronami ( $E > 1,3\text{MeV}$ ) lub szybkimi neutronami o średniej energii  $2\text{ MeV}$  z fluencją  $10^{16} - 10^{17}\text{cm}^{-2}$  prowadzi do tworzenia kompleksów ( $V_kV_o$ ) (kula kationowa - kula anionowa) widocznych w widmach absorpcyjnych w pobliżu krótkofalowej krawędzi absorpcji. Pojawienie się AA w badanych kryształach pozostaje w ścisłym związku z tworzeniem RDD oraz kompleksów ( $V_kV_o$ ).

Szczegółowy opis otrzymanych wyników przedstawiono w pkt. 7 - Podsumowanie.

## 2. STRUKTURA I DEFEKTY W YAP I LN

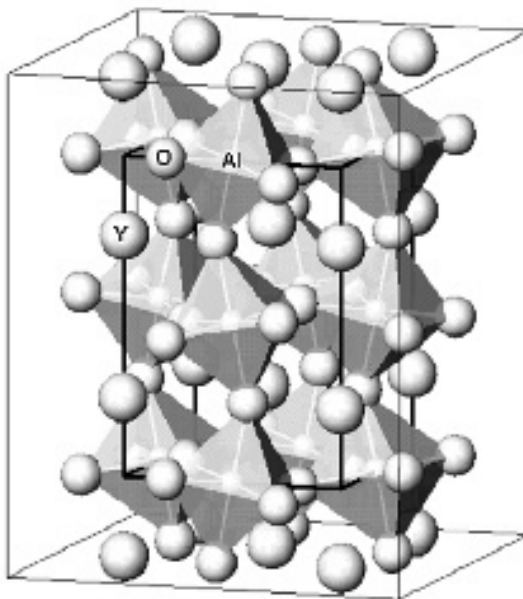
### 2.1. Perowskit itrowo-glinowy

Monokryształ  $\text{YAlO}_3$  (YAP) należy do klasy materiałów o strukturze perowskitu typu  $\text{GdFeO}_3$ , krystalizujących w układzie rombowym z grupą przestrzenną  $D_{2h}^{16}$ -Pbnm [47]. Zgodnie z notacją Geller'a w komórce elementarnej YAP występują trzy typy pozycji krystalograficznych Wyckoffa (c, b, d) [48]. Jony itru lokują się w płaszczyźnie zwierciadlanej (4c) glinu w środkach inwersji (4b), zaś dla jonów tlenu mamy dwie nierównoważne pozycje  $O_I$  w płaszczyźnie zwierciadlanej (4c) oraz  $O_{II}$  w pozycji ogólnej (8d) [49]. Współrzędne podstawowych jonów w komórce elementarnej YAP podano w Tab. 1.

**Tabela 1.** Współrzędne i pozycje krystalograficzne jonów itru, glinu i tlenu w komórce elementarnej YAP [49].

**Table 1.** Coordinates and crystallographic position of yttrium alumina and oxygen ions elementary cell [49].

Jon	Pozycja	x	y	z
$\text{Y}^{3+}$	4(c)	-0,0104	0,0526	0,25
$\text{Al}^{3+}$	4(b)	0,5	0	0
$\text{O}_I^{2-}$	4(c)	0,086	0,475	0,25
$\text{O}_{II}^{2-}$	8(d)	-0,297	0,293	0,044



**Rys. 1.** Struktura kryształu  $\text{YAlO}_3$  [50].  
**Fig. 1.** Crystal structure of  $\text{YAlO}_3$  [50].

Strukturę przestrzenną perowskitu itrowo-glinowego można najprościej przedstawić jako złożoną z obróconych w stosunku do siebie, lekko zniekształconych oktaedrów tlenowych  $\text{AlO}_6$  (Rys. 1) połączonych wierzchołkami w sieci przestrzennej oraz rozmieszczonych między nimi jonów itru [50].

Monokryształy YAP otrzymać można metodą Czochralskiego. W przypadku procesu wzrostu z roztopu występuje skłonność do tworzenia się defektów, w związku z czym uzyskanie kryształów o wysokiej jakości optycznej jest szczególnie utrudnione [51-52]. Występowanie i rodzaj tych defektów zależą głównie od warunków i atmosfery wzrostu, stosunku  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3$  w roztopie, czystości materiałów wyjściowych i zawartości domieszek.

Aby otrzymać kryształy wysokiej jakości, stosuje się układy wzrostu, charakteryzujące się znacznymi gradientami temperatury na froncie krystalizacji i minimalnymi w obszarze studzenia kryształu po wzroście [53-55] oraz odpowiednimi atmosferami ochronnymi (najczęściej Ar, Ar+H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) [53, 55-56]. Zmodyfikowana metoda Czochralskiego, spełniająca podane wyżej wymagania, polegająca na zmianie obojętnej atmosfery N<sub>2</sub> wzrostu, na próżnię, w której następuje powolne chłodzenie po wzroście (50°/3h), została po raz pierwszy zastosowana w latach 90-tych XX wieku przez grupę chińskich naukowców pod nazwą „*vaccum natural cooling process*” (VNCP) [53-54]. Metoda ta daje możliwość otrzymywania walcowych kryształów YAP: Nd (o wymiarach do Ø30 mm x 180 mm, przy prędkości wyciągania wynoszącej 3 mm/h) bez centrów barwnych.

Innymi defektami ograniczającymi stosowanie monokryształów YAP są małe cząstki koloidalne (>1 µm) – prawdopodobnie zanieczyszczenia  $\text{Al}_2\text{C}_3$ , których obecność powoduje silne rozpraszanie światła (*efekt Tyndalla*). Eliminację ich można uzyskać na drodze wstępnego wygrzewania wyjściowych tlenków ( $T > 1950^\circ\text{C}/3\text{h}$ ) w atmosferze lekko utleniającej (2% obj. O<sub>2</sub>), co prowadzi do ubytku węgla na drodze syntezy CO<sub>2</sub> [53].

Otrzymanie kryształów bez wad jest bardzo trudne w przypadku roztopu zawierającego nadmiar glinu w stosunku do itru [51,54]. Nadmiar glinu lub itru w roztopie może prowadzić do tworzenia się różnego typu luk (itrowych -  $V_Y$ , glinowych -  $V_{Al}$  i tlenowych -  $V_o$ ), jonów międzywęzłowych ( $\text{Al}_i$ ,  $\text{Y}_i$ ) i antypołożeniowych ( $\text{Y}_{Al}$ ,  $\text{Al}_Y$ ).

Uproszczony model kryształu YAP z defektami bazuje na założeniu istnienia luk kationowych i anionowych, rozmieszczonych przypadkowo w sieci krystalicznej w taki sposób, aby zachodziła lokalna kompensacja ładunku. W modelu tym komórka elementarna YAP ma następujący zapis formalny [51]:



Nadmiar jonów itru lub glinu w roztopie prowadzi najczęściej do ich wchodzenia w pozycje antypołożeniowe na drodze kilku różnych mechanizmów (Tab. 2), podobnie jak w przypadku granatu itrowo-glinowego.

Ujemna energia reakcji (6) w Tab. 2 dla YAP wskazuje, że nadmiarowe jony glinu w roztopie są łatwiej gromadzone w kryształach, niż ma to miejsce dla nadmiaru itru, a więc przy wzroście z roztopu o stosunku liczby Y : Al < 1 kryształ zawiera więcej defektów genetycznych niż dla Y : Al > 1. Defekty antypołożeniowe mogą powstawać także w przypadku roztopu stechiometrycznego na drodze reakcji wymiany  $Y_{Y^{3+}} + Al_{Al^{3+}} \leftrightarrow Y_{Al^{3+}} + Al_{Y^{3+}}$  [57]. Energia tej reakcji jest znacznie mniejsza niż w YAG i wynosi 0,62 eV na jeden defekt. Obliczenia dopuszczają także tworzenie w procesie wzrostu defektów Schottky'ego i par Frenkla, jednak ze względu na stosunkowo duże energie tych procesów ( $E = 3,2 - 4,2$  eV dla defektu Schottky'ego) są one bardzo mało prawdopodobne.

**Tabela 2.** Możliwe reakcje prowadzące do tworzenia defektów w kryształach YAP [57].  
**Table 2.** Reaction which can create defects in YAP crystal [57].

Nr	Reakcja	Energia aktywacji [eV]	
		YAP	YAG
1	$Y_2O_3 + 2Al_{Al(a)} \leftrightarrow Al_2O_3 + 2Y_{Al(a)}$	1,0	0,5
2	$Y_2O_3 + Al_{Al} \leftrightarrow YAlO_3 + Y_{Al}$	0,25	-0,02
3	$Y_2O_3 + 1/2Al_{Al(a)} + 3/2Al_{Al(d)} \leftrightarrow 1/4Y_3Al_5O_{12} + 5/4Y_{Al(a)}$	0,04	-0,3
4	$Al_2O_3 + 2Y_Y \leftrightarrow Y_2O_3 + 2Al_Y$	1,5	2,9
5	$Al_2O_3 + Y_Y \leftrightarrow YAlO_3 + Al_Y$	0,5	1,2
6	$Al_2O_3 + 5/4Y_Y + 3/2Al_{Al(d)} \leftrightarrow 1/4Y_3Al_5O_{12} + 5/4Al_Y$	-0,7	0,2

Kryształy otrzymane z roztopu zawierającego nadmiar atomów glinu w proporcjach Y:Al<0,995:1 wykazują zwykle zabarwienie niebieskozielone, zaś dla nadmiaru itru (Y:Al>1,005:1) zabarwienie brązowo-żółte [51]. Różne czynniki, w tym niekontrolowane przechłodzenie kryształu podczas wzrostu, mogą prowadzić do segregacji zanieczyszczeń i lokalnej fluktuacji wartości stosunku Y:Al w kryształach.

Jony ziem rzadkich zajmują w strukturze YAP pozycje itru, zaś jony grupy żelaza pozycje glinu [1]. Domieszkowanie wpływa istotnie na proces defektowania. Dla przykładu, domieszkowanie neodymem może prowadzić, na skutek naprężeń wywołanych zniekształceniami sieci krystalicznej przez duże jony  $Nd^{3+}$  ( $r(Nd^{3+}) \approx 1,1 \cdot r(Y^{3+})$ ) do tworzenia bliźniaków. Naprężenia te można zmniejszyć lub wyeliminować przez współdomieszkowanie nieaktywnymi optycznie jonami  $Lu^{3+}$  (lokującymi się w pozycjach  $Y^{3+}$ ), o współczynniku podziału zbliżonym do neodymu ( $\sim 0,8$ ) i promieniu jonowym mniejszym od itru [53]. Jony domieszek o wartościowości różnej od +3 wymagają w YAP kompensacji ładunku, która może być osiągnięta na drodze tworzenia różnego typu defektów punktowych (luk, jonów międzywęzłowych lub antypołożeniowych) [57] oraz defektów kompleksowych

[Me<sup>2+</sup>Me<sup>4+</sup>] [39]. Możliwe modele kompensacji nadmiaru ładunku jonów cztero-wartościowych w YAP na przykładzie Si<sup>4+</sup> podano w Tab. 3.

**Tabela 3.** Możliwe reakcje prowadzące do kompensacji ładunku jonów Si<sup>4+</sup> w kryształach YAP [57].

**Table 3.** Possible reactions leading to compensation of charges in Si<sup>4+</sup> ions in YAP crystals.

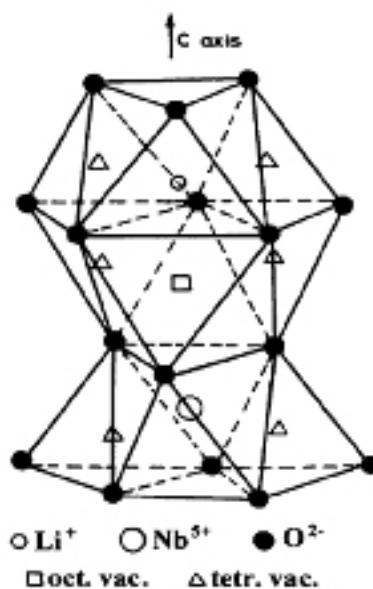
Nr	Reakcja	Energia aktywacji [eV]	
		YAP	YAG
1	$\text{SiO}_2 + 4/3\text{Al}_{\text{Al}}^{3+} \leftrightarrow \text{Si}_{\text{Al}}^{4+} + 1/3\text{V}_{\text{Al}}^{3-} + 2/3\text{Al}_2\text{O}_3$	1,2	1,0
2	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_{\text{Al}}^{3+} + 1/3\text{Y}_{\text{Y}}^{3+} \leftrightarrow \text{Si}_{\text{Al}}^{4+} + 1/3\text{V}_{\text{Y}}^{3-} + 1/3\text{YAlO}_3 + 1/3\text{Al}_2\text{O}_3$	0,7	0,3
3	$\text{SiO}_2 + 5/6\text{Al}_{\text{Al}}^{3+} + 1/2\text{Y}_{\text{Y}}^{3+} \leftrightarrow \text{Si}_{\text{Al}}^{4+} + 1/3\text{V}_{\text{Y}}^{3-} + 1/6\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	0,8	0,4
4	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_{\text{Al}}^{3+} \leftrightarrow \text{Si}_{\text{Al}}^{4+} + 1/2\text{O}_i^{2-} + 1/3\text{Al}_2\text{O}_3$	2,4	2,0

## 2.2. Monokryształy niobianu litu

Kryształy niobianu litu są otrzymywane metodą Czochralskiego. Wzrost prowadzony jest z roztopu o składzie kongruentnym, w którym stosunek  $R = \text{Li}/\text{Nb}$  wynosi 0,94 [58]. Trudności w otrzymywaniu monokryształów stechiometrycznych są wynikiem tendencji do powstawania niedoborów litu w kryształach, związanych z różną siłą wiązania jonów Nb<sup>5+</sup>-O<sup>2-</sup> i Li<sup>+</sup>-O<sup>2-</sup>, przy zbliżonych wartościach promieni jonowych litu i niobu [59] (odpowiednio  $r_{\text{Li}} = 0,68 \text{ \AA}$  i  $r_{\text{Nb}} = 0,66 \text{ \AA}$  [60]).

W temperaturze pokojowej monokryształy LN występują w fazie ferroelektrycznej (grupa przestrzenna  $C_{3v}^6 - R3c$ ), zaś w temperaturach wyższych od temperatury Curie (~ 1210°C [61]) w fazie paraelektrycznej (grupa przestrzenna  $D_{3d}^6 - R\bar{3}c$ ). W obu przypadkach strukturę można przedstawić jako zbudowaną z połączonych ze sobą krawędziami oktaedrów tlenowych, zawierających w swym wnętrzu kolejno (w kierunku osi +c): Nb, wakans, Li, Nb, wakans, Li, między którymi rozmieszczone są tetraedry tlenowe mające wakans w swym centrum (Rys. 2).

Stosunek R wpływa na szereg parametrów strukturalnych takich jak: położenie jonów w komórce elementarnej, odległości między-



**Rys. 2.** Struktura niobianu litu [50].

**Fig. 2.** Crystal structure of LiNbO<sub>3</sub> [50].

jonowe, kąty pozycyjne itd. [50]. Przykładowe współrzędne podstawowych jonów litu, niobu i tlenu w heksagonalnej komórce elementarnej podano w Tab. 4.

**Tabela 4.** Położenie jonów w komórce elementarnej monokryształów LN o różnym stosunku Li/(Li+Nb) [62].

**Table 4.** Ions positions in elementary cell of LN crystals with different ratio of Li(Li + Nb).

Jon	Poz.	Li/(Li + Nb)	Współrzędne		
			x	y	z
Li	6a	0,498	0	0	0,2802(5)
		0,485			0,2795(4)
		0,470			0,2814(4)
Nb	6a	0,498	0	0	0
		0,485			
		0,470			
O	18b	0,498	0,04775(10)	0,3432(2)	0,0637(3)
		0,485	0,04818(11)	0,3431(2)	0,0627(2)
		0,470	0,04850(14)	0,3432(2)	0,0644(3)

Tendencja do gromadzenia nadmiaru jonów niobu w kryształach stwarza warunki do tworzenia w idealnej strukturze LN różnego typu defektów punktowych: jonów niobu w pozycji litu ( $(\text{Nb}_{\text{Li}})^{5+}$ ), jonów niobu i litu w strukturalnej pozycji wakan-su ( $\text{Nb}_{\text{V}}^{5+}$  i  $\text{Li}_{\text{V}}^{+}$ ), wakanów niobowych i litowych ( $\text{V}_{\text{Nb}}^{5+}$  i  $\text{V}_{\text{Li}}^{+}$ ) oraz jonów tlenu w położeniu międzywęzłowym ( $\text{O}_i^{2-}$ ) [63].

Duża liczba możliwych typów defektów dopuszcza szereg różnych modeli groma-dzenia nadmiaru jonów niobu i kompensacji jego ładunku w kryształach (anionowych wakanów tlenowych, kationowych wakanów litowych, kationowych wakanów niobowych) [50].

Defekty genetyczne mogą grupować się w neutralne kompleksy (m.in.  $5\text{Nb}_{\text{Li}} + 4\text{V}_{\text{Nb}}$ ,  $\text{Nb}_{\text{Li}} + 4\text{V}_{\text{Li}}$ , lub inne) [63 - 64]. W kryształach mogą istnieć tylko takie kompleksy, które spełniają warunki kompensacji ładunku, zachowania stosunku Li/Nb w kryształach mniejszego od 1, wzrostu gęstości kryształu przy wzroście od-chylenia od stechiometrii [61].

Koncentracja defektów  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  w kongruentnym LN może być znacznie zmniejszona przez odpowiednie domieszkowanie tlenkiem magnezu [59, 65].

Często spotykanym defektem wewnątrz sieci krystalicznej jest tworzenie się w LN mikroobszarów o strukturze ilmenitu [66].

Jony ziem rzadkich (z wyjątkiem neodymu) lokują się w kryształach LN w pozy-cjach litu [67-69], zaś jony  $\text{Nd}^{3+}$  mogą zajmować zarówno pozycje litu, jak i niobu



[70]. Wchodzenie jonów  $RE^{3+}$  w pozycje litu prowadzi do jego przesunięcia w kierunku wakuśu oktaedrycznego [69] i zniekształcenia lokalnego pola krystalicznego.

W LN jony o wartościowości większej od +1 wchodząc w krystalograficzne pozycje jednododatniego litu, wymagają kompensacji ładunku, która ma zwykle miejsce na drodze tworzenia dodatkowych defektów genetycznych [71]. Dla jonów ziem rzadkich o wartościowości +3 jest to możliwe m.in. przez tworzenie dwóch dodatkowych wakuśów  $V_{Li}$  w pobliżu tych jonów (lub kompleksów  $Nb_{Li}-V_{Nb}$ ) [69] lub kompleksów  $(RE_{Li})^{2+}-(V_O)^{2+}$  wraz z innymi defektami podsieci kationowej [72]. Inne jony (dwu-, trzy- i czterowartościowe), w tym jony grupy żelaza ( $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ), lokują się zasadniczo także w regularnych pozycjach litu [68], natomiast jony pięcio- i sześćo- wartościowe ( $Ta^{5+}$ ,  $U^{5+}$ ,  $U^{6+}$ ) zajmują oktaedryczne pozycje niobu.

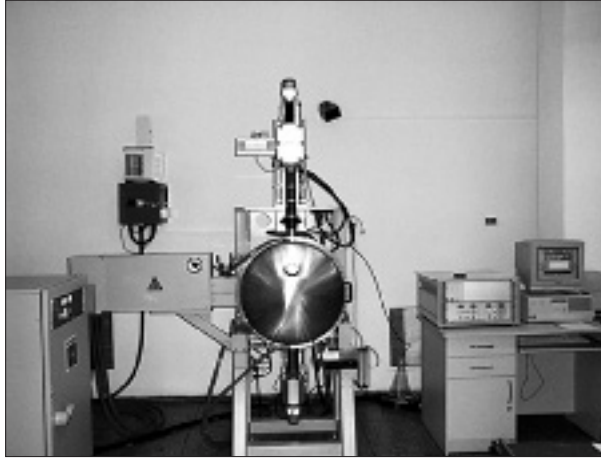
### 3. WZROST MONOKRYSTAŁÓW

#### 3.1. Otrzymywanie monokrystałów glinianu itru

Glinian itrowy  $YAlO_3$  topi się kongruentnie i kryształy tego związku można otrzymywać metodą Czochralskiego. Anizotropia własności cieplnych kryształów YAP wyrażająca się m.in. znacznie różniącymi się wartościami współczynników rozszerzalności cieplnej: 4,2; 11,7;  $5,1 \times 10^{-6}/^{\circ}C$  dla poszczególnych kierunków krystalograficznych (odpowiednio a; b; c) może być przyczyną tworzenia się naprężeń podczas wzrostu i późniejszego studzenia kryształu. Sprzyja to tworzeniu się defektów, przede wszystkim w postaci dyslokacji, a w krańcowych przypadkach pęknięć. Inną niedogodnością podczas wzrostu kryształów YAP jest skłonność stopionego glinianu itrowego do tworzenia stanu przechłodzenia, zwłaszcza w przypadku obecności domieszek. Jakkolwiek wartości współczynników segregacji dla jonów z grupy lantanowców są wyższe niż w przypadku kryształów YAG, jednakże w nieodpowiednich warunkach wzrostu na froncie krystalizacji może wystąpić stan przechłodzenia stężeniowego i w konsekwencji formowanie się struktury komórkowej, wydzielenie powstawaie kryształów o niskiej przezroczystości. Kryształy perowskitowe mają tendencję do tworzenia zbliźniaczeń podczas wzrostu. Obecność centrów barwnych w kryształach YAP bezpośrednio po wzroście jest przyczyną ich zabarwienia zwykle na kolor brunatny. Wygrzewanie otrzymanych kryształów w odpowiedniej temperaturze i atmosferze usuwa zabarwienie i obniża naprężenia powstałe podczas wzrostu.

W Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych opracowano warunki krystalizacji kryształów YAP. Procesy wzrostu monokryształów przeprowadzono stosując urządzenie OXPULLER 05-03 produkcji francuskiej firmy CYBERSTAR Grenoble (Rys. 3). Urządzenie wyposażone jest w program zapewniający automatyczny wzrost monokryształów od momentu dotknięcia zarodka do cieczy aż do

wystudzenia układu. Zasadniczym elementem systemu automatycznej regulacji średnicy monokryształów jest układ wagowy z wagą firmy SARTORIUS, ważącą rosnący monokryształ. Podstawą regulacji jest pochodna przyrostu masy powstającego kryształu.



**Rys. 3.** Aparatura stosowana w ITME do otrzymywania kryształów YAP metodą Czochralskiego.

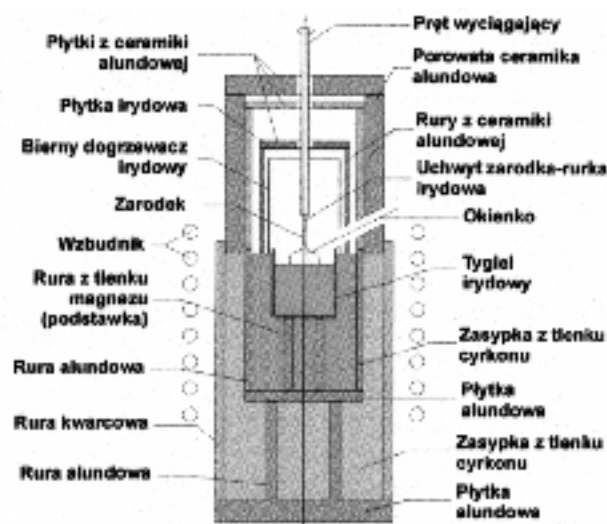
**Fig. 3.** Czochralski apparatus used to grow YAP crystals.

Zasadniczymi elementami cieplnego układu wzrostu były: tygiel irydowy o średnicy wewnętrznej 50 mm, wysokości 50 mm i grubości ścianek 1.5 mm oraz bierny dogrzewacz irydowy w postaci przeciętego cylindra o średnicy 58 mm, wysokości 80 mm i grubości ścianki 0.5 mm.

Tygiel irydowy znajdował się w zasypce z tlenku cyrkonu (*zirconia single crystal grog*, typ ZOG-1, produkcji firmy ZIRCAR, USA), w układzie osłon ceramicznych, wykonanych z ceramiki alundowej. Dogrzewacz był umieszczony na zasypce z tlenku cyrkonu i otoczony układem osłon ceramicznych z tlenku glinu. Schemat termicznego układu wzrostu przedstawia Rys. 4. Atmosferę wzrostu stanowił czysty azot, względnie mieszanina azotu i tlenu (0.2% obj.).

Szybkość wzrostu monokryształów zawierała się w przedziale 1.0-2.0 mm/h, a szybkość obrotowa w zakresie 15-30 obr./min.

Otrzymano monokryształy bez domieszek, domieszkowane jonami z grupy lantanu o średnicy 18-22 mm i długości do 60 mm, pozbawione defektów makroskopowych, bliźniaków i wtrąceń innych faz (Rys. 5).



Rys. 4. Schemat układu cieplnego do otrzymywania kryształów YAP.

Fig. 4. Scheme of thermal system used to grow YAP crystals.



Rys. 5. Fotografia monokryształu YAP (*as grown*).

Fig. 5. View of YAP crystal as grown.

### 3.2. Otrzymywanie kryształów niobianu litu

Kryształy niobianu litu wytwarzane są metodą Czochralskiego. Wzrost ich prowadzony jest z roztopu o składzie topiącym się kongruentnie, w którym stosunek  $R = \text{Li}/\text{Nb}$  wynosi 0,94 [58]. Różne siły wiązania jonów  $\text{Nb}^{5+} - \text{O}^{2-}$  i  $\text{Li}^+ - \text{O}^{2-}$ , przy zbliżonych wartościach promieni jonowych litu i niobu [59] (odpowiednio  $r_{\text{Li}} = 0,68 \text{ \AA}$  i  $r_{\text{Nb}} = 0,66 \text{ \AA}$  [60]) powodują powstawanie niedoborów litu w kryształach podczas wzrostu i trudności w otrzymaniu kryształów o składzie stechiometrycznym.

Charakteryzujące się wyższą jakością strukturalną kryształy LN o składzie stechiometrycznym, wykazują nieco odmienne własności od własności kryształów

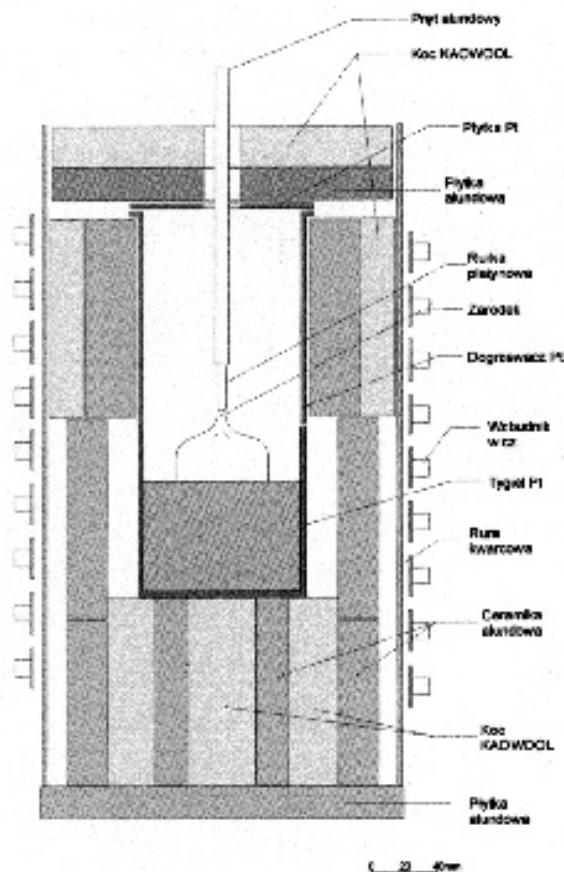
otrzymywanych z roztupu o składzie kongruentnym. Obserwuje się przesunięcie krawędzi absorpcji w kierunku fal krótszych, jednakże zasadniczą zmianą jest znaczne zmniejszenie się pola koercji. Kryształy niobianu litu o składzie stechiometrycznym lub zbliżonym do składu stechiometrycznego o bardzo dobrej jakości optycznej stosowane są do wytwarzania periodycznych struktur domenowych PPLN (*Periodically Poled Lithium Niobate*) umożliwiającymi uzyskanie tzw. *quasi synchronizmu fazowego* (QPM), polepszającego zdecydowanie sprawność konwersji promieniowania.

Otrzymywanie kryształów niobianu litu o składzie stechiometrycznym jest procesem bardziej skomplikowanym w porównaniu z krystalizacją z roztupu o składzie topiącym się kongruentnie. Wymienianych jest kilka metod wytwarzania stechiometrycznych kryształów LN: krystalizacja z fazy gazowej, krystalizacja z roztworów wysokotemperaturowych z zastosowaniem  $K_2O$  jako rozpuszczalnika-techniką *Top Seeded Solution Growth* (TSSG), metodą pływającej strefy, metodą Czochralskiego z zastosowaniem podwójnego tygla w postaci naczyń połączonych - *Double Crucible Czochralski Method* (DCCM). Praktycznie kryształy dobrej jakości można otrzymać metodą DCCM. Krystalizację prowadzi się z wewnętrznego tygla zawierającego roztop wzbogacony w tlenek litu natomiast tygiel zewnętrzny zasilany jest materiałem o składzie stechiometrycznym. W miarę postępu krystalizacji ubytek roztupu w tyglu wewnętrznym uzupełniany jest z tygla zewnętrznego.

W latach dziewięćdziesiątych opracowano w ITME technologię wytwarzania kryształów  $LiNbO_3$  o średnicy 3 cali oraz płytek o takim samym wymiarze, co wówczas stanowiło standard światowy. Stosowano pięciotlenek niobu ( $Nb_2O_5$ ) o czystości 4.5 N oraz węglan litu ( $Li_2CO_3$ ) o czystości 4 N z firmy Kunshan Shangguang Fujing Optoelectronic Materials Co., Ltd (Chiny). Przygotowano materiał o składzie topiącym się kongruentnie tzn.: 48.6 % mol.  $Li_2CO_3$  : 51.4 % mol.  $Nb_2O_5$ , odpowiadający cząsteczce  $Li_{0.972}Nb_{1.028}O_3$ . W przypadku domieszkowania magnezem tlenek magnezu (o czystości 4N produkcji chińskiej firmy Hefei Kejing Materials Technology Co. Ltd.) był dodawany do wsadu w nadmiarze. Jako domieszki stosowano tlenki ziem rzadkich oraz miedzi i żelaza o czystości nie mniejszej niż 4N.

W celu usunięcia składników lotnych materiały wyjściowe do krystalizacji wygrzewano w piecu oporowym przez 3 godz.:  $Nb_2O_5$  w temp. 1100°C,  $Li_2CO_3$  w temp. 350°C. Po wygrzaniu odważone ilości składników mieszano mechanicznie w ciągu 6 godz. Otrzymaną mieszaninę umieszczano w piecu oporowym i w temp. 1100°C w ciągu 12 godz. prowadzono syntezę w fazie stałej otrzymując jako wynik końcowy  $LiNbO_3$ . Zastosowane warunki zapewniały całkowity rozkład węglanu litu. Sprasowany izostatycznie  $LiNbO_3$  umieszczano w tyglu platynowym o średnicy wewnętrznej 100 mm, wysokości 100 mm i grubości ścianek 3 mm stanowiącym z platynowym dogrzewaczem czynnym w postaci cylindra o średnicy 100 mm, wysokości 130 mm i grubości ścianek 0.5 mm zasadniczy element cieplnego układu wzrostu. Izolację termiczną stanowiła porowata ceramika alundowa oraz tkanina

„Kaowool” odpowiednio ukształtowany wzbudnik indukcyjny zapewniał jednorodny rozkład temperatury w obszarze tygla i dogrzewacza oraz niski gradient osiowy na froncie krystalizacji. Ciepły układ wzrostu jest przedstawiony na Rys. 6.



**Rys. 6.** Schemat cieplnego układu wzrostu kryształów  $\text{LiNbO}_3$ .

**Fig. 6.** Scheme of thermal system used to grown  $\text{LiNbO}_3$  crystals.

Wzrost kryształów LN prowadzono w aparaturze Czochralskiego AUTOX produkcji angielskiej firmy Metals Research Ltd z generatorem indukcyjnym wysokiej częstotliwości firmy STANELCO. Urządzenie wyposażone jest w analogowy układ regulacji średnicy kryształu, wykorzystujący ciągły pomiar przyrostu rosnącego kryształu.

Stosowano następujące warunki wzrostu:

- atmosfera: powietrze,
- szybkość wyciągania: 0.6 mm/godz. w części stożkowej i 2,5 mm/godz. w części

- walcowej,
- szybkość obrotowa: 8 obr./min,
  - orientacja zarodka: „Y” lub „Z”,
  - studzenie po procesie wzrostu: 24 godz..

Otrzymywano monokryształy o średnicy do 85 mm i długości do 100 mm (Rys.7).



**Rys. 7.** Fotografia kryształu LiNbO<sub>3</sub> bezpośrednio po procesie wzrostu.

**Fig. 7.** View of LiNbO<sub>3</sub> as grown.

Wszystkie monokryształy LiNbO<sub>3</sub> były poddawane procesowi polaryzacji.

#### 4. WPŁYW NAPROMIENIOWANIA - OBECNY STAN WIEDZY

W tabelach 5a, 5b, 5c i 5d pokazano wpływ napromieniowania kwantami gamma, promieniowaniem rentgenowskim, światłem widzialnym i elektronami na widma absorpcyjne kryształów YAP i LN.

**Tabela 5a.** Wpływ kwantów gamma na własności optyczne YAP i LN.

**Table 5a.** Bands of stable additional absorption in YAP and LN crystals after gamma irradiated.

Kryształ	Napromienio- wanie	Dodatkowa absorpcja (AA)	Interpretacja	Litera- tura
YAP:Nd	E=1,25MeV D=10 <sup>4</sup> Gy T=77K, 300K	W temp. 300 K AA z max. 41670 cm <sup>-1</sup> , 32260 cm <sup>-1</sup> , w temp. 77K dodatkowe max. 23530 cm <sup>-1</sup>	Max 41670 cm <sup>-1</sup> związane z jonami Fe <sup>2+</sup> , 32260 cm <sup>-1</sup> – centrami O <sup>-</sup> Fe <sup>2+</sup> , 23530 cm <sup>-1</sup> – cen- trami F	[40] [74]

Kryształ	Napromienio- wanie	Dodatkowa absorpcja (AA)	Interpretacja	Litera- tura
YAP	E=1,25MeV D<10 <sup>6</sup> Gy T=300K	AA z max. w pobliżu 41670 cm <sup>-1</sup> , 38460 cm <sup>-1</sup> , 33300 cm <sup>-1</sup> , 29400 cm <sup>-1</sup> , 25000 cm <sup>-1</sup> , 20000 cm <sup>-1</sup>	AA tworzona na skutek zmian defektów rodzimych (defektów tworzących się podczas wzrostu)	[75]
YAP,YAP:Nd	E=1,25MeV D<10 <sup>3</sup> Gy T=300K	Dla kryształów otrzymanych w atm. argonu szeroka AA z max. w pobliżu 43500 cm <sup>-1</sup> , 32260 cm <sup>-1</sup> , 23300 cm <sup>-1</sup> , 20000 cm <sup>-1</sup> . Dla wzrostu w próżni AA ~ 50 razy mniej intensywna.	AA tworzona na drodze zmiany defektów rodzimych, wzrost w próżni zapobiega tworzeniu defektów rodzimych	[76]
YAP, YAP: Nd(1%), YAP: Er (50%)	E=1,25MeV D<10 <sup>6</sup> Gy T=300K	AA w obszarze 50000-15000 cm <sup>-1</sup> z max. w pobliżu 46000 cm <sup>-1</sup> , 38000 cm <sup>-1</sup> , 30000 cm <sup>-1</sup> , 28000 cm <sup>-1</sup> , 15000 cm <sup>-1</sup> .	AA tworzona w skutek zmiany ładunku defektów rodzimych,	[38, 73, 77]
LN	E=1,25MeV D~10 <sup>4</sup> Gy	Szeroka AA bez wyraźnej struktury w obszarze od nadfioletu do bliskiej podczerwieni.	Brak	[82]
LN	E=1,25MeV D<1,26·10 <sup>7</sup> Gy	Szeroka AA z max 25600 cm <sup>-1</sup> i 21300 cm <sup>-1</sup> . Intensywność max rośnie z dawką ulegając nasyceniu odpowiednio powyżej 2,5·10 <sup>5</sup> Gy i 1,26·10 <sup>7</sup> Gy.	Brak	[83]
LN	E=1,25MeV; D~10 <sup>4</sup> Gy T=288K	Szeroka AA bez wyraźnej struktury w obszarze 26300-12500 m <sup>-1</sup> .	Brak	[84]
LN:Fe (0,1 i 0,3% at)	E=1,25MeV D<10 <sup>5</sup> Gy T=300K	Szeroka AA w obszarze 26700-12500 cm <sup>-1</sup> z max ~ 20800 cm <sup>-1</sup> i słabym pasmem w podczerwieni z max poniżej 10000 cm <sup>-1</sup> . Wzrost zawartości Fe żelaza prowadzi do wzrostu intensywności AA.	Max 20800 cm <sup>-1</sup> związane jest z jonami Fe <sup>2+</sup>	[85]

Wpływ promieniowania jonizującego na własności optyczne...

Kryształ	Napromieniowanie	Dodatkowa absorpcja (AA)	Interpretacja	Literatura
LN, LN:Fe (0,1% at)	E=1,25 MeV D=10 <sup>5</sup> -10 <sup>7</sup> Gy T~300K	Szeroka AA w obszarze 29000-14000 cm <sup>-1</sup> z max. w okolicy 26000 cm <sup>-1</sup> i 20000 cm <sup>-1</sup> o intensywności większej dla LN:Fe.	Za max w okolicy 26000 cm <sup>-1</sup> odpowiadają centra typu F, 20000 cm <sup>-1</sup> - bipolarony.	[43]
LN, LN:Fe (0,02% mas)	E=1,25 MeV, D=10 <sup>3</sup> -10 <sup>5</sup> Gy T~300K	AA w obszarze widzialnym z max w okolicy 25000 cm <sup>-1</sup> dla LN oraz 25000 cm <sup>-1</sup> i 20830 cm <sup>-1</sup> dla LN:Fe. Intensywność AA dla LN:Fe zależy od rodzaju obróbki przed napromieniowaniem..	Maksimum w okolicy 20830 cm <sup>-1</sup> związane jest z jonami żelaza Fe <sup>2+</sup> .	[86]
LN:Cu (0,03-0,1% at)	E=1,25MeV D<10 <sup>5</sup> Gy T=300K	Szeroka AA z max w obszarze 27000 -22700 cm <sup>-1</sup> intensywność której maleje przy wzroście koncentracji Cu.	AA związana ze zmianą ładunku jonów miedzi.	[85]
LN, LN:Mg	E=1,25MeV D=10 <sup>6</sup> Gy T=300K	AA w obszarze 30000-15000 cm <sup>-1</sup> z max. w okolicy 26000 cm <sup>-1</sup> i 21000 cm <sup>-1</sup> , dodatek MgO zmniejsza AA	AA związana z CC tworzonymi w oparciu o zmianę ładunku defektów genetycznych, dodatek MgO zmniejsza koncentrację tych defektów	[72]

**Tabela 5b.** Wpływ promieniowania X na własności optyczne YAP i LN.

**Table 5b.** Bands of stable additional absorption in YAP and LN crystals after X-ray irradiated.

Kryształ	Napromieniowanie	Dodatkowa absorpcja (AA)	Interpretacja	Literatura
YAP	T = 77K	Szeroka AA z max. 23260 cm <sup>-1</sup> , 18180 cm <sup>-1</sup> , 13300 cm <sup>-1</sup>	Brak	[78]
LN i LN:Fe	Prom X U = 20kV D = 10 <sup>5</sup> Gy T = 300K	Szeroka AA w obszarze 30300-14500 cm <sup>-1</sup> z wyraźnymi max 26600 i 21000 cm <sup>-1</sup> o zbliżonej intensywności. Domieszka żelaza (0,01%) zwiększa AA ~ 5 krotnie	Max 26600 cm <sup>-1</sup> przypisywane jest centrom dziurowym O <sup>-</sup> , zaś 21000 cm <sup>-1</sup> jonem Fe <sup>2+</sup> .	[42]



Kryształ	Napromienio- wanie	Dodatkowa absorpcja (AA)	Interpretacja	Litera- tura
LN:MgO i LN:MgO:Fe	Prom X U = 20kV D = 10 <sup>5</sup> Gy T = 300K	Szeroka AA w obszarze 30300- -14900 cm <sup>-1</sup> z max. w okolicy 26700 cm <sup>-1</sup> , o intensywności o jeden rząd wielkości większej w kryształach z żelazem.	AA związana jest prawdopodobnie z centrami O <sup>•</sup>	[42]
LN czyste i do- mieszkowane kolejno przez Ni, Mn, Eu, Cu	Prom X U=40kV T=10K	Szeroka AA od fundamen- talnej krawędzi absorpcji do ~ 8000 cm <sup>-1</sup> z szerokim max w pobliżu 20000 cm <sup>-1</sup> i słabym 13000 cm <sup>-1</sup> . W kryształach z Cu brak maksimum 13000 cm <sup>-1</sup> oraz pojawia się wyraźne max w oko- licy 25000 cm <sup>-1</sup>	Pasma 20000 cm <sup>-1</sup> przypisywane jest polaronom dziu- rowym, 13000 cm <sup>-1</sup> –elektrono- wym, zaś 25000 – jonom Cu <sup>+</sup>	[41]

**Tabela 5c.** Wpływ światła widzialnego i UV na własności optyczne YAP i LN.

**Table 5c.** Bands of stable additional absorption in YAP and LN crystals after UV irradiated.

Kryształ	Napromienio- wanie	Dodatkowa absorpcja (AA)	Interpretacja	Litera- tura
YAP	Lampa ksenono- wa, T=300K	Szeroka AA z max. 27030 cm <sup>-1</sup> , 40000 cm <sup>-1</sup> , 25000 cm <sup>-1</sup> , 21740 cm <sup>-1</sup> , 18870 cm <sup>-1</sup>	brak	[78]
YAP, YAP:Nd	Laser Ar <sup>+</sup> , T=300K, 40K	Dla T=300K AA z max. 45000 cm <sup>-1</sup> , 41500-38500 cm <sup>-1</sup> , 32000 cm <sup>-1</sup> , 23000 cm <sup>-1</sup> , 20000 cm <sup>-1</sup> , dla T = 40K dodat- kowo szerokie pasmo 18000- -7000 cm <sup>-1</sup> . Wybielenie optycz- ne o obszarze 28000-32000 cm <sup>-1</sup> .	Absorpcja zwią- zana z jonami Fe, centrami O <sup>•</sup> , F	[38]
YAP, YAP:Nd	Laser Ar <sup>+</sup> , T=300K	Niestabilna AA w obszarze 20000 -12000 cm <sup>-1</sup> z max 15000 cm <sup>-1</sup>	Absorpcja związana z CC F <sup>+</sup>	[38]
YAP	Lampa Xe, T=77K	AA z max. 19000 cm <sup>-1</sup> , 15000 cm <sup>-1</sup>	Centra O <sup>•</sup>	[79]
Kongruentny LN i LN:Tb (100 ppm)	Filtrowa- ne światło lampy Xe - Hg (λ = 313 nm), T=300K	Słaba AA w obszarze 30300- -15400 cm <sup>-1</sup> bez wyraźnej struktury ulegająca szybkiemu nasyceciu, o intensywności znacznie większej w kryształach domieszkowanym Tb. W obsza- rze poniżej 15400 cm <sup>-1</sup> niesta- bilna AA z czasem zaniku rzędu kilku sekund	Stabilna AA wią- zana jest z jonami Fe <sup>2+</sup>	[12]

Wpływ promieniowania jonizującego na własności optyczne...

Kryształ	Napromienio- wanie	Dodatkowa absorpcja (AA)	Interpretacja	Litera- tura
LN	Impulso- we światło lasera $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Ti (425 nm), $\tau_{\text{imp}}=0,8\text{ps}$ , $T=300\text{K}$	Niestabilna AA w obszarze wi- dzialnym (20000-12000 $\text{cm}^{-1}$ )	AA powiązana jest ze zmianą ładunku defektów rodzi- mych	[87]
LN	Widzialne świa- tło lasera (532 nm), $\tau_{\text{imp}}=30\text{ ns}$	Szeroka AA z mak. pomiędzy 25000-20000 $\text{cm}^{-1}$ gwałtownie malejąca w kierunku długofa- lowym	brak	[88]
LN:Fe (0,22% $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	Impulsowe światło lasera $\lambda=308\text{ nm}$ , $\tau_{\text{imp}}=10\text{ns}$ , $E_{\text{imp}}=100\text{ mJ}$ ; $T=300\text{K}$	Stabilna AA w obszarze 28500- 12500 $\text{cm}^{-1}$ o intensywności rosnącej z liczbą impulsów	AA związana jest z jonami $\text{Fe}^{2+}$ , centra- mi typu F, O <sup>-</sup> , $\text{Nb}^{4+}$ i innymi	[45]
LN:MgO i LN:MgO:Fe	Światło UV lampy rtęcio- wej, $T=300\text{K}$	Szeroka AA w obszarze 30300- 14900 $\text{cm}^{-1}$ z max w okolicy 26700 $\text{cm}^{-1}$ , (intensywność oko- ło 8 razy większej w kryształach z żelazem)	AA związana jest z centrami dziurowy- mi O <sup>-</sup>	[42]

**Tabela 5d.** Wpływ napromieniowania elektronami na własności optyczne YAP i LN.

**Table 5d.** Bands of stable additional absorption in YAP and LN crystals electron beam irradiated.

Kryształ	Napromienio- wanie	Dodatkowa absorpcja (AA)	Intepretacja	Litera- tura
YAP:Nd, YAP:Er	$E=3,5\text{ MeV}$ , $F<10^{16}\text{ cm}^{-2}$ $T=300\text{K}$	AA w obszarze 50000- 15000 $\text{cm}^{-1}$ z max. w pobliżu 42000 $\text{cm}^{-1}$ , 33000 $\text{cm}^{-1}$ , 23000 $\text{cm}^{-1}$ , 20000 $\text{cm}^{-1}$ .	Max. 23000 $\text{cm}^{-1}$ , 20000 $\text{cm}^{-1}$ – O <sup>-</sup> w pobliżu defektu podsięci kationowej, pozostałe- jony Fe	[77] [80]
LN	$E=1,6\text{ MeV}$ $F=2\cdot 10^{18}\text{ cm}^{-2}$ , $T\sim 500\text{K}$	Szeroka, złożona AA z max 25600 $\text{cm}^{-1}$ , 20800 $\text{cm}^{-1}$ i 13100 $\text{cm}^{-1}$	Max 25600 $\text{cm}^{-1}$ związane jest z centrami $\text{F}^+$ , 20800 $\text{cm}^{-1}$ -F, a 13100 $\text{cm}^{-1}$ - $\text{Nb}^{4+}$	[82]
LN	$E=1,55\text{ MeV}$ $F=6,8\cdot 10^{16}\text{ cm}^{-2}$ , $T\sim 310\text{K}$ i 610K	Szeroka AA z max 19600 $\text{cm}^{-1}$	Absorpcja przypisana centrom F	[89]

Kryształ	Napromienio- wanie	Dodatkowa absorpcja (AA)	Intepretacja	Litera- tura
LN (zanie- czyszczony przez Fe i Mn)	E=1,7 MeV D=10 <sup>7</sup> rad T=77K	Szeroka, intensywna, AA w obszarze 32250-12800 cm <sup>-1</sup> z max ~ 25000 cm <sup>-1</sup>	Max AA związane jest z polaronem O <sup>-</sup>	[90]
LN	E=0,8-2MeV F=2·10 <sup>18</sup> cm <sup>-2</sup> T~493K	Szeroka AA z maksimami w okolicy 25640 cm <sup>-1</sup> i 20830 cm <sup>-1</sup>	AA związana jest z centrami typu F	[84]
LN:Fe (0,1% mol Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	E=1,6 MeV F=10 <sup>14</sup> cm <sup>-2</sup> , (T= 223K) F=10 <sup>17</sup> cm <sup>-2</sup> , (T= 313K)	Dla F=10 <sup>14</sup> cm <sup>-2</sup> szeroka AA w obszarze 28500-12000 cm <sup>-1</sup> z max 23800 cm <sup>-1</sup> . Dla F=10 <sup>17</sup> cm <sup>-2</sup> AA w tym samym obszarze, ale z max 26300 cm <sup>-1</sup> i 20000 cm <sup>-1</sup>	Max 23800 cm <sup>-1</sup> przypisane jest jonom Fe <sup>2+</sup> , 26300 cm <sup>-1</sup> i 20000 cm <sup>-1</sup> - cen- trom związanym z wakansami V <sub>O</sub>	[91]
LN o różnym stosunku Li/Nb = 0,994- -1,0	Impulsowy strumień elek- tronów E=250 keV τ <sub>imp</sub> =10 ns F=10 <sup>12</sup> cm <sup>-2</sup> , T=300K	Szeroka, złożona niestabilna AA z max 20000 cm <sup>-1</sup> i sła- bym ramieniem w obszarze 13100 cm <sup>-1</sup> . Wartość absorpcji i czas życia zależy od stosunku Li/Nb	Max 20000 cm <sup>-1</sup> przypisywane jest centrom O <sup>-</sup> lub bipolaronom, 13100 cm <sup>-1</sup> - cen- trom (Nb <sub>Li</sub> ) <sup>4+</sup>	[92]
LN i LN:MgO (4,5%mol)	Impulsowy strumień elek- tronów E=250 keV τ <sub>imp</sub> =10 ns T=93K i 300K	W LN (93K) szeroka niesta- bilna AA z max ~ 13100 cm <sup>-1</sup> , 20000 cm <sup>-1</sup> i poniżej 9700 cm <sup>-1</sup> . Dla LN:Mg (93K) max 26000 i 18500 cm <sup>-1</sup>	Max poniżej 9700 cm <sup>-1</sup> związa- ne jest z (Nb <sub>Nb</sub> ) <sup>4+</sup> , 23200 cm <sup>-1</sup> -(N- b <sub>Li</sub> ) <sup>4+</sup> , 20000 cm <sup>-1</sup> -polaronem O <sup>-</sup>	[93]

#### 4.1. Kryształy YAP

W literaturze scharakteryzowano głównie stabilne centra barwne tworzone w trakcie napromieniowania YAP kwantami gamma lub UV oraz opisano rolę domieszek takich jak Mn, Fe, Nd, Er, Tm, Ho i ich wpływ na powstawanie zmian absorpcji w trakcie napromieniowania [6, 38 - 40, 73 - 81] (Tab. 5). Niewiele pozycji literaturowych poświęconych jest analizie centrów barwnych, powstających w kryształach YAP pod wpływem dużych dawek wysokoenergetycznego promieniowania korpuskularnego [77, 80].

Niestabilne centra barwne badane były dla kryształów YAP i YAP:Nd, przy wzbudzeniu milisekundowym impulsem lasera Ar<sup>+</sup> [38 - 39] oraz światłem UV lampy ksenonowej [25]. Są to centra F<sup>+</sup>.

Zgodnie z danymi literaturowymi w kryształach YAP pojawiają się następujące stabilne centra barwne: centra F (~34000 cm<sup>-1</sup>, 30000 cm<sup>-1</sup>, ~13000 cm<sup>-1</sup>), O<sup>-</sup> stabilizowane defektem podsieci kationowej (33000 cm<sup>-1</sup>, 26000 cm<sup>-1</sup>, 24000 cm<sup>-1</sup>,

21500  $\text{cm}^{-1}$ ),  $[\text{F}^+\text{Ca}^{2+}]$ ,  $[\text{O}^-\text{Ca}^{2+}]$ ,  $[\text{F}^+\text{Mg}^{2+}]$ ,  $[\text{O}^-\text{Mg}^{2+}]$  (max  $\sim 32000\text{-}30000 \text{ cm}^{-1}$ ) [51, 38 - 39]. Z centrów niestabilnych obserwowano centra  $\text{F}^+$  ( $15000 \text{ cm}^{-1}$ ) i  $\text{O}^-$  ( $19000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $15000 \text{ cm}^{-1}$ ) [38 - 39, 79].

Jony Nd, Er, Tm, Ho nie wpływają na proces tworzenia stabilnych CC (w ich obecności powstają takie same CC jak dla kryształów niedomieszkowanych), zaś jony grupy żelaza aktywnie w nim uczestniczą, zmieniając swoją wartościowość [77, 80 - 81].

## 4.2. Kryształy niobianu litu

Wpływ różnego typu promieniowania jonizującego (kwanty gamma, UV, promieniowanie X, strumień elektronów) na własności kryształów niobianu litu badany był od dawna i opisany w szeregu pracach [12, 41 - 43, 72, 82 - 93]. Niestety przedstawione w literaturze widma AA LN powstające na skutek obróbki radiacyjnej różnią się niekiedy istotnie (Tab. 5) i nie zawsze mogą być porównywane, co jest wynikiem tego, iż dotyczą próbek kryształów otrzymanych w różnych warunkach technologicznych (m.in. dla różnej atmosfery wzrostu), a więc zawierających defekty genetyczne różnego typu. Napromieniowanie takich kryształów prowadzi zwykle do tworzenia CC różnego typu.

Za zjawisko fotorefrakcji w kryształach LN odpowiadają różnego typu defekty genetyczne oraz jony domieszek (Fe, Cu) [14, 94 - 95]. Defekty sieci, a także jony  $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+})$  oraz  $\text{Cu}^+$  ( $\text{Cu}^{2+}$ ) są w kryształach LN, LN:Fe i LN:Cu źródłami lub pułapkami elektronów.

Brak jest w literaturze szczegółowej, szerokiej i kompleksowej analizy wpływu elektronów i szybkich neutronów na czyste i domieszkowane kryształy LN oraz modelu CC tworzonych w procesie tego napromieniowania (z wyjątkiem pracy [80]). Mało miejsca poświęca się kompleksowej analizie roli domieszki w procesie tworzenia CC w domieszkowanych kryształach LN (m.in. [96 - 97]).

Przeprowadzony przegląd literatury wskazuje, że opisane badania wpływu napromieniowania na własności optyczne kryształów LN dotyczą zasadniczo stabilnych centrów barwnych (Tab. 5). Całościowej analizie niestabilnych CC tworzonych w procesie napromieniowania poświęcona jest jedynie praca [98].

Na podstawie wyników badań dotyczących wpływu różnych czynników takich jak promieniowanie jonizujące czy wygrzewanie na własności kryształów LN, w literaturze [41, 59, 90, 99 - 100] opisano szereg różnych modeli CC w tych kryształach, w tym model centrów elektronowych ( $\text{F}$  i  $\text{F}^+$  stabilizowanego defektem sieci krystalicznej), model polaronu elektronowego ( $(\text{Nb}_{\text{Li}})^{4+}$ ), związanego polaronu dziurowego (centrum  $\text{O}^-$  stabilizowane defektem podsieci kationowej) oraz model bipolarnowy ( $(\text{Nb}_{\text{Li}})^{4+}\text{-}(\text{Nb}_{\text{Nb}})^{4+}$ ).

Zgodnie z danymi literaturowymi maksimum absorpcji centrów  $(\text{Nb}_{\text{Li}})^{4+}$  leży w okolicy  $13000 \text{ cm}^{-1}$  [41,99],  $\text{O}^-$  -  $20000 \text{ cm}^{-1}$  [59,90],  $(\text{Nb}_{\text{Li}})^{4+}\text{-}(\text{Nb}_{\text{Nb}})^{4+}$  -  $20000 \text{ cm}^{-1}$

[59, 100]. Absorpcja z maksimum  $\sim 25800 \text{ cm}^{-1}$  jest przypisywana dziurze zlokalizowanej na wakansie litowym [41]. W literaturze brak natomiast jednoznacznego określenia położenia pasm absorpcji centrów typu F. Autorzy pracy [99] interpretując wyniki termicznej i radiacyjnej obróbki czystych i domieszkowanych kryształów LN przypisali pasma absorpcji z maksimami w okolicy  $31500 \text{ cm}^{-1}$ ,  $25200 \text{ cm}^{-1}$  i  $18800 \text{ cm}^{-1}$  centrom F, zarówno izolowanym jak i w pobliżu jonu  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ . Z kolei maksima AA w pobliżu  $20000 \text{ cm}^{-1}$  i  $25800 \text{ cm}^{-1}$ , pojawiające się dla LN:Fe napromienianego dużą dawką elektronów o energii 1,6 MeV, autorzy pracy [91] przypisują centrom  $\text{F}^+$ . Według [90] maksima absorpcji centrów F i  $\text{F}^+$  powstających w procesie wygrzewania redukcyjnego leżą odpowiednio w okolicy  $20000 \text{ cm}^{-1}$  i  $13200 \text{ cm}^{-1}$ . Badania zmian absorpcji zredukowanych kryształów LN po napromienowaniu laserem helowo-neonowym oraz lampą rtęciową pokazały [41], że maksimum pasma absorpcji centrów F leży w okolicy  $21000 \text{ cm}^{-1}$ , zaś centrów  $\text{F}^+$  w pobliżu  $25800 \text{ cm}^{-1}$ . To ostatnie ma dobrą zgodność z wartością otrzymaną teoretycznie dla centrów  $\text{F}^+$  ( $23800 \text{ cm}^{-1}$ ) w pracy [101].

W pracy [59] stwierdzono, że dla zredukowanych kryształów LN sygnał EPR centrów  $\text{O}^-$  nie występuje. W [102] postuluje się, że wygrzewanie czystego LN prowadzi do tworzenia wakansów tlenowych i jednoczesnego zmniejszenia wartościowości jonów niobu. Wygrzewanie redukcyjne po wzroście (lub wzrost w atmosferze redukcyjnej) jest przyczyną ubytku jonów tlenu z podsieci tlenowej na drodze reakcji  $2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2 \uparrow + 2\text{V}_\text{o} + 4\text{e}^-$ , co skutkuje powstawaniem wakansów tlenowych i swobodnych elektronów. Elektrony te mogą być wychwytywane przez wakanse tlenowe oraz jony niobu wchodzące w skład kompleksów  $(\text{Nb}_{\text{Li}})^{5+}-(\text{Nb}_{\text{Nb}})^{5+}$ , co prowadzi odpowiednio do tworzenia centrów typu F oraz bipolaronów  $(\text{Nb}_{\text{Li}})^{4+}-(\text{Nb}_{\text{Nb}})^{4+}$ .

W przypadku kryształów LN domieszkowanych jonami Fe lub Cu zmiany absorpcji w procesie wysokotemperaturowego wygrzewania w atmosferze redukcyjnej ( $T > 700 \text{ K}$ ) są wynikiem zmiany ładunku domieszki [102 - 103].

## 5. CHARAKTERYSTYKA PRÓBEK I METODYKA EKSPERYMENTU

### 5.1. Charakterystyka próbek krystalicznych oraz obróbki radiacyjnej

Do badań, których wyniki przedstawiono w niniejszej pracy, wykorzystano czyste i domieszkowane monokryształy YAP i LN (Tab. 6) otrzymane metodą Czochralskiego w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie. Charakterystyka warunków wzrostu wybranych badanych monokryształów znajduje się w pracach [72, 85, 104].

**Tabela 6.** Atmosfera wzrostu krystalów i koncentracja domieszek w wybadanych próbkach.  
**Table 6.** Growth atmosphere of crystals and concentration of dopants in researched samples.

Kryształ	Koncentracja domieszki $n_a$	Atmosfera wzrostu
LN	-	Powietrze
LN:Nd,Mg	2%,6%	Powietrze
LN:Dy	1%	Powietrze
LN:Yb	1%	Powietrze
LN:Tm	0,3%	Powietrze
LN:Er	0,3%	Powietrze
LN:Fe	0,03%; 0,2%	Powietrze
LN:Cu	0,03%; 0,05%; 0,1%	Powietrze
YAP	-	N <sub>2</sub>
YAP:Ce	0,1%	N <sub>2</sub> +0,2%O <sub>2</sub>
YAP:Pr	0,15%	N <sub>2</sub> +0,2%O <sub>2</sub>
YAP:Pr,Ca	0,15% Pr; 0,1% Ca	N <sub>2</sub>

Próbki do badań zostały wycięte z monokryształów w postaci płytek płasko-równoległych o grubości 0,5-2 mm, lub kostek sześciennych o długościach krawędzi 7-10 mm zorientowanych wzdłuż odpowiednich osi krystalograficznych. W obu przypadkach powierzchnie próbek wypolerowano z jakością optyczną.

Badane próbki zostały napromieniowane odpowiednio monoenergetycznymi elektronami o energii 0,25 MeV; 1,3 MeV; 3,5 MeV lub 4 MeV, szybkimi neutronami o średniej energii 2 MeV wraz z towarzyszącymi im kwantami  $\gamma$ , kwantami gamma o energii 1,1 MeV lub 1,25 MeV.

Jako źródło elektronów o energii 1,3 - 4 MeV zastosowano kanał akceleratora liniowego LINAC (Instytut Fizyki Ukraińskiej Akademii Nauk), dający impulsową wiązkę elektronów o średnim natężeniu prądu dla  $E = 3,5$  MeV wynoszącym 1 mA. Częstotliwość impulsów wynosiła 250 Hz, a czas trwania impulsu  $4 \times 10^{-6}$  s. Strumień cząstek dla pojedynczego impulsu o  $E = 3,5$  MeV był rzędu  $6,24 \times 10^{13}$  cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>. Maksymalna dawka pochłonięta dla wszystkich energii elektronów nie przekroczyła  $3 \cdot 10^8$  Gy. Podczas napromieniowania elektronami temperatura próbek nie była wyższa niż 60°C.

Napromieniowanie impulsem elektronów o energii 250 keV odbywało się przy pomocy generatora impulsów elektronowych.

Napromieniowanie szybkimi neutronami o średniej energii  $\sim 2$  MeV, z fluencją do  $5 \times 10^{18}$  cm<sup>-2</sup>, miało miejsce w pionowym kanale VEK-8 reaktora jądowego

IRT-5000 znajdującego się w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Łódzkiego w Rydze. Strumień neutronów był mniejszy jak w przypadku elektronów i wynosił  $2,6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ . Neutronom towarzyszyły kwanty gamma o średniej energii 1,1 MeV i mocy dawki pochłoniętej rzędu 200 Gy/s. Podczas napromieniowania temperatura próbek była mniejsza niż  $30^\circ\text{C}$ .

Źródłem kwantów  $\gamma$  o energii 1,25 MeV był izotop  $^{60}\text{Co}$ . Moc dawki wynosiła  $\sim 0,72 \text{ Gy/s}$ , a dawka pochłonięta  $10^4$ - $10^6 \text{ Gy}$ .

## 5.2. Charakterystyka aparatury i metoda pomiaru indukowanej absorpcji

Parametr stabilnej dodatkowej absorpcji określającej wartość (AA) indukowanej po napromieniowaniu lub wygrzewaniu wyznaczany była sposób pośredni ze wzoru:

$$\Delta K = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{T_1}{T_2} \right)$$

gdzie  $d$  jest grubością próbki, zaś  $T_1$  i  $T_2$  jej transmitancją odpowiednio przed i po obróbce. Pomiar transmitancji zostały przeprowadzone za pomocą spektrofotometrów SPECORD M40, LAMBDA-2 lub UNICAM 300.

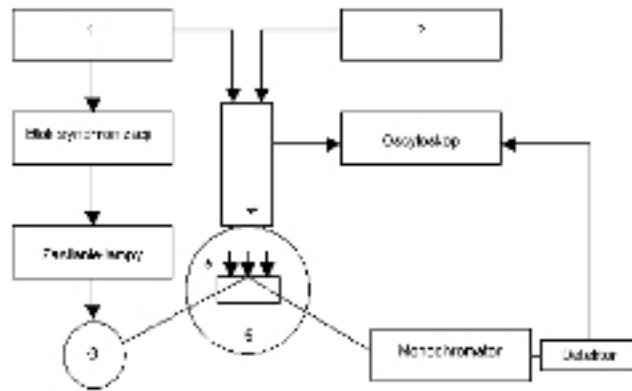
Pomiary niestabilnych zmian gęstości optycznej indukowanych przez impulsy elektronów zostały przeprowadzone w Instytucie Fizyki Ciała Stałego Uniwersytetu Łódzkiego w Rydze, na oryginalnym stanowisku, którego schemat przedstawiono na Rys. 8. Składa się ono z 10 następujących bloków: generatora wysokiego napięcia, generatora impulsów elektronowych, wyzwalacza impulsów elektronowych, synchronizacji, zasilania lampy KKSSZ-500, lampy KKSSZ-500, komory pomiarowej, monochromatora, oscyloskopu oraz detektora światła lampy odbitego od próbki. Dla wyeliminowania tworzenia CC pod wpływem krótkofalowego światła lampy KKSSZ-500 pomiędzy próbką a lampą został umieszczony filtr KS-14 mający obszar przepuszczania w zakresie  $6500 - 16000 \text{ cm}^{-1}$ . Podstawowe parametry wiązki elektronowej używanej do napromieniowania znajdują się w Tab. 7.

**Tabela 7.** Parametry wiązki elektronowej.

**Table 7.** Characteristic parameters of electron beam,

	Wielkość	Wartość
1	Energia elektronów (E)	250 keV
2	Maksymalny prąd w impulsie (I)	218 A
3	Gęstość mocy impulsu (j)	10 - 20 MW/cm <sup>2</sup>
4	Średnica wiązki ()	3,6 cm
5	Czas trwania impulsu ( $\tau$ )	10 ns
6	Czas powtarzania impulsów ( $\tau_p$ )	90 s

Zasada pomiaru jest następująca: światło ksenonowej lampy porównawczej ulega wewnętrznemu odbiciu od powierzchni próbki z jednoczesną absorpcją przez niestabilne CC, przechodzi przez monochromator, a następnie jest rejestrowane przez fotopowielacz. Wyjściowy sygnał z fotopowielacza jest rejestrowany przez oscyloskop cyfrowy i może być zapisany w postaci cyfrowej w pliku binarnym.



**Rys. 8.** Schemat stanowiska do pomiaru niestabilnej AA indukowanej przez impulsy elektronów: 1 - wyzwalacz impulsów elektronowych; 2 - generator wysokiego napięcia; 3 - lampa KKSSZ-500; 4 - generator impulsów elektronowych; 5 - komora pomiarowa.

**Fig. 8.** Schematic diagram of system for measurement of instable AA induced by electron impulses: 1 - electron impulse release; 2 - high voltage generator; 3 - lamp KKSSZ-500; 4 - electron impulse generator; 5 - measurement chamber.

Aparatura ta umożliwia pomiary zmian gęstości optycznej w zakresie liczb falowych 7000-35000 cm<sup>-1</sup>, przy czym konieczne jest stosowanie trzech detektorów światła:

1. Układu fotodiod półprzewodnikowych - czułość w zakresie 7000-10500 cm<sup>-1</sup>;
2. Fotopowielacza FEU 83 - czułość w zakresie 8100-17700 cm<sup>-1</sup>;

$$D(\lambda, t) = \log \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda, t)}$$

3. Fotopowielacza FEU 97 - czułość w zakresie 13000-35000 cm<sup>-1</sup>.

Zmiany gęstości optycznej kryształu ( $D$ ) zostały wyznaczone z zależności: gdzie:  $D(\lambda, t)$  - gęstość optyczna mierzona w chwili  $t$  od zakończenia impulsu elektronowego na długości fali  $\lambda$ ,  $I_0(\lambda)$  - intensywność odbitego światła lampy porównawczej na długości fali  $\lambda$  przed napromieniowaniem,  $I(\lambda, t)$  - intensywność odbitego światła lampy porównawczej na długości fali  $\lambda$  w chwili  $t$  po napromieniowaniu.

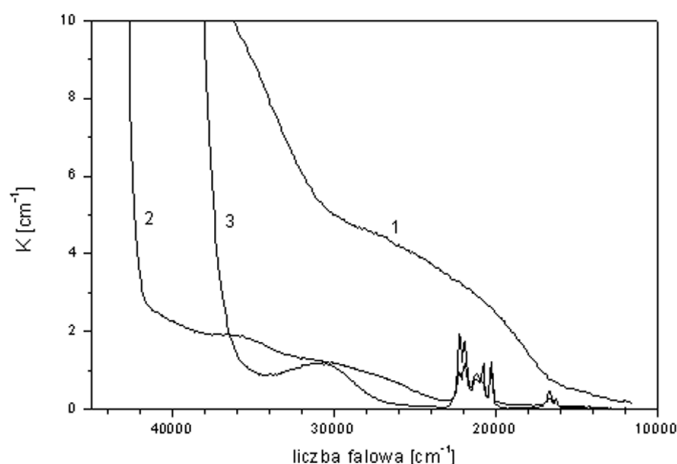
W celu wyznaczenia widma absorpcji niestabilnych CC pomiary powtarza się zmieniając długość fali  $\lambda$ .



## 6. WYNIKI I DYSKUSJA

### 6.1. Własności optyczne monokryształów YAP i LN bezpośrednio po procesie wzrostu

Widmo absorpcji próbki kryształu YAP w zakresie liczb falowych 45000-10000  $\text{cm}^{-1}$  przedstawiono na Rys. 9. W widmie tym widoczne jest szerokie słabe pasmo (wzrost absorpcji) w obszarze 32000-18000  $\text{cm}^{-1}$ , a także intensywny wzrost absorpcji powyżej 32000  $\text{cm}^{-1}$ . Zgodnie z [51] za absorpcję w obszarze 32000-22000  $\text{cm}^{-1}$  mogą odpowiadać centra F oraz centra  $\text{O}^-$  stabilizowane defektami podsięci kationowej. Absorpcja w okolicy 31000  $\text{cm}^{-1}$  może być także przypisana centrum kompleksowemu  $[\text{F}^+\text{Me}^{2+}]$  oraz  $[\text{O}^-\text{Me}^{2+}]$  (gdzie  $\text{Me}^{2+}$  – dwuwartościowy jon  $\text{Ca}^{2+}$  lub  $\text{Fe}^{2+}$ ). Absorpcja w zakresie liczb falowych powyżej 32000  $\text{cm}^{-1}$  może być powiązana z pasmami absorpcji wakansów podsięci kationowej lub anionowej, pasmem przeniesienia ładunku od jonów tlenu do jonów żelaza oraz przejściom elektronowym jonów żelaza  $\text{Fe}^{2+}$  [74].



**Rys. 9.** Widma absorpcji kryształów: YAP (1); YAP:Pr (2); oraz YAP:Pr,Ca (3).

**Fig. 9.** Absorption spectra in YAP crystals: YAP (1); YAP:Pr (2); YAP:Pr,Ca(3).

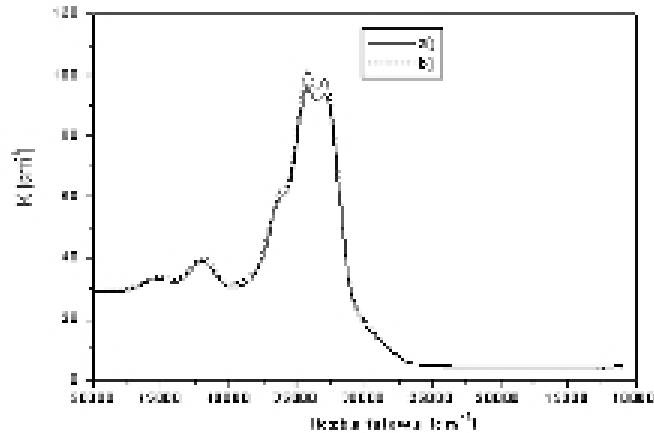
W widmie absorpcji próbki kryształu YAP:Pr widoczne są maksima absorpcyjne w okolicy 41000  $\text{cm}^{-1}$ , 36000  $\text{cm}^{-1}$  oraz szerokie słabe pasmo 32000-22000  $\text{cm}^{-1}$ , a także wzrost absorpcji powyżej 44000  $\text{cm}^{-1}$ . Interpretacja absorpcji w zakresie 32000-10000  $\text{cm}^{-1}$  jest analogiczna jak dla czystego YAP. Maksimum w pobliżu 41000  $\text{cm}^{-1}$  odpowiada najprawdopodobniej absorpcji jonów żelaza  $\text{Fe}^{2+}$  [74]. Absorpcja w zakresie liczb falowych powyżej 44000  $\text{cm}^{-1}$  może być powiązana z pasmami absorpcji wakansów podsięci kationowej lub anionowej oraz pasmem

przeniesienia ładunku od jonów tlenu do jonów żelaza. W obszarze liczb falowych 24000-20000  $\text{cm}^{-1}$  i 17000-16000  $\text{cm}^{-1}$  widoczne są wąskie linie absorpcyjne jonów  $\text{Pr}^{3+}$  odpowiadające kolejno przejściom elektronowym  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow ({}^1\text{P}_0, {}^1\text{P}_1, {}^1\text{P}_2)$  i  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow \text{D}_2$  [1].

W widmie absorpcji próbki kryształu YAP:Pr,Ca w obszarze 35000-15000  $\text{cm}^{-1}$ , oprócz pasm absorpcji jonów  $\text{Pr}^{3+}$ , dobrze widoczne jest jedynie szerokie intensywne pasmo absorpcji z maksimum w okolicy 31000  $\text{cm}^{-1}$  (Rys. 9). W porównaniu do YAP:Pr, w przypadku YAP:Pr,Ca znacznemu przesunięciu w kierunku niższych energii ulega krótkofalowa krawędź absorpcji.

Wchodzenie jonów  $\text{Ca}^{2+}$  w strukturę YAP prowadzi do tworzenia wakansów tlenowych w pobliżu tych jonów, a w konsekwencji do powstawania kompleksów  $[\text{Ca}^{2+}\text{V}_\text{o}^{2+}]$ , mających względem sieci nieskompensowany ładunek jednododatni. Kompensacja ładunku może być osiągnięta przez wychwyt elektronu przez wakans tlenowy wchodzący w skład kompleksu i tworzenie centrum  $[\text{F}^+\text{Ca}^{2+}]$ . Kompleksy  $[\text{F}^+\text{Ca}^{2+}]$  absorbujące w okolicy 30000  $\text{cm}^{-1}$  były obserwowane w różnych kryształach tlenkowych przez autorów prac [74,105]. Przesunięcie krótkofalowej krawędzi absorpcji w stosunku do czystego YAP:Pr może być wynikiem większej koncentracji wakansów tlenowych.

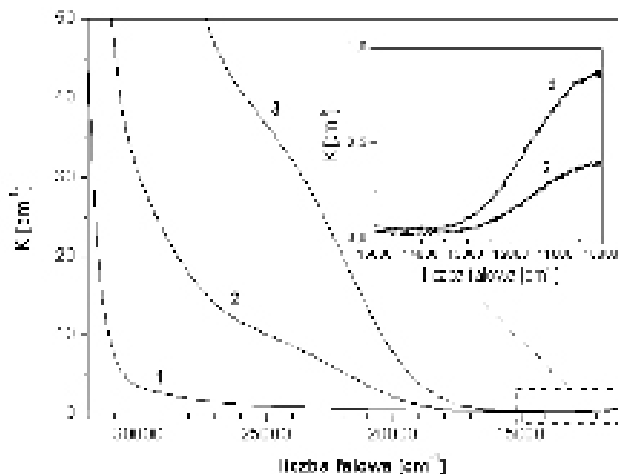
W widmie kryształów YAP domieszkowanych jonami ceru (Rys. 10) w zakresie liczb falowych 50000-30000  $\text{cm}^{-1}$  widoczne są charakterystyczne pasma absorpcji jonów  $\text{Ce}^{3+}$  (odpowiadające przejściom interkonfiguracyjnym  $4f \rightarrow 5d$  [106-107]). Domieszkowanie cerem zapobiega tworzeniu wzrostowych centrów barwnych.



**Rys. 10.** Widmo absorpcji kryształu YAP:Ce przed (a) i po napromieniowaniu kwantami gamma (b).

**Fig. 10.** Absorption spectra in YAP:Ce crystals (a) before gamma quantum irradiation (b) after quantum gamma irradiation.

Czyste kryształy niobanu litu nie wykazują widocznego zabarwienia i są przezroczyste. Przykładowe widmo absorpcji badanych próbek LN jest przedstawione na Rys. 11. Krótkofalowa krawędź absorpcji kryształu leży w okolicy  $31000\text{ cm}^{-1}$ . Słaba absorpcja w zakresie mniejszych liczb falowych jest wynikiem wielokrotnego wewnętrznego odbicia.



**Rys. 11.** Widma absorpcji kryształów LN (1); LN:Cu (0.03%) (2); LN:Cu (0.05%) (3).

**Fig. 11.** Absorption spectra in LN crystals: LN (1); LN:Cu (0.03%) (2); LN:Cu (0.05%) (3).

Domieszkowanie LN jonami ziem rzadkich ( $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ) prowadzi do pojawienia się w obszarze przezroczystości kryształu charakterystycznych licznych wąskich, intensywnych linii absorpcyjnych związanych z przejściami  $4f \rightarrow 4f$  tych jonów. Widma absorpcji kryształów domieszkowanych wybranymi jonami ziem rzadkich (tj.  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ) i ich interpretacja zostały podane w pracach [72, 108 - 109]. Widmo absorpcji LN:Er w zakresie 518-550 nm wraz z interpretacją znajduje się w pracy [110].

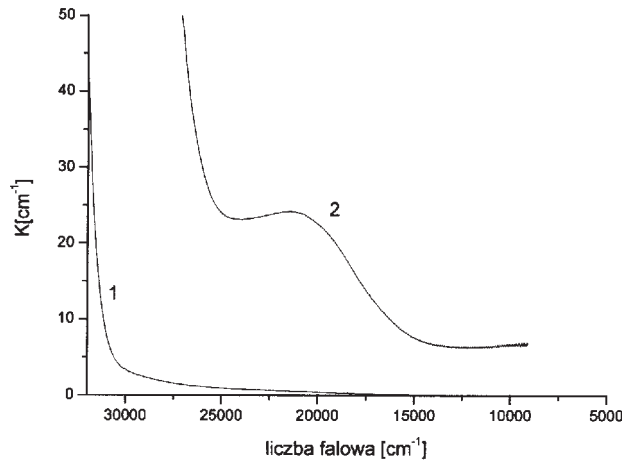
Kryształy niobanu litu domieszkowane miedzią (LN:Cu) charakteryzują się żółtopomarańczowym zabarwieniem, którego intensywność rośnie wraz ze wzrostem koncentracji domieszki.

Na Rys. 11 przedstawiono widma absorpcji kryształów LN:Cu o zawartości miedzi odpowiednio 0,03% i 0,05%. W widmie absorpcji LN:Cu, w porównaniu z LN, pojawia się w zakresie widzialnym wyraźne pasmo absorpcji z maks. w okolicy  $25000\text{ cm}^{-1}$  – pasmo przeniesienia ładunku  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Nb}^{5+}$  [41, 95]. Wzrost koncentracji miedzi w kryształach prowadzi do wzrostu wartości współczynnika absorpcji w paśmie  $25000\text{ cm}^{-1}$  od  $12\text{ cm}^{-1}$  dla koncentracji 0,03% Cu do  $68\text{ cm}^{-1}$  dla 0,1% Cu. W zakresie podczerwieni, w obszarze liczb falowych mniejszych od  $13000\text{ cm}^{-1}$ ,

zauważyć można słaby wzrost absorpcji, powiązany z przejściem elektronowym  ${}^2E \rightarrow {}^2T_2$  jonu miedzi  $Cu^{2+}$  [111].

W kryształach domieszkowanych miedzią następuje wyraźne przesunięcie krawędzi absorpcji w stronę fal dłuższych spowodowane nałożeniem na krawędź absorpcji pasma absorpcji odpowiadającego przejściu  $d^{10} \rightarrow d^9s$  jonu  $Cu^+$  [111].

Widmo absorpcji próbki kryształu LN:Fe o zawartości żelaza 0,2% przedstawiono na Rys. 12. Dla porównania podano także widmo czystego LN.



**Rys. 12.** Widma absorpcji kryształów: LN (1); LN:Fe (0.2%) (2).

**Fig. 12.** Absorption spectra in LN crystals: (LN (1); LN:Fe (0.2%) (2).

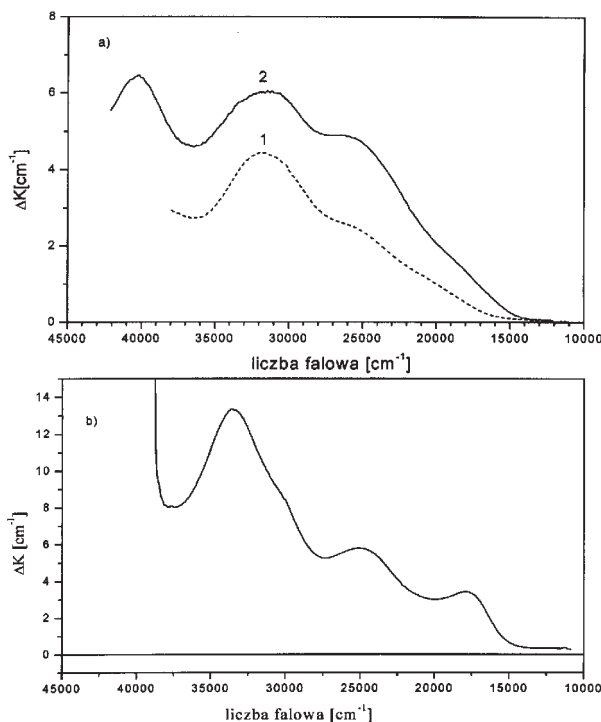
W obszarze widzialnym w domieszkowanym kryształach pojawia się wyraźne pasmo absorpcji z maks. w pobliżu  $21000\text{ cm}^{-1}$  (pasmo przeniesienia ładunku  $Fe^{2+} \rightarrow Nb^{5+}$  [112]). W zakresie podczerwieni, poniżej  $12500\text{ cm}^{-1}$  widoczny jest bardzo słaby wzrost absorpcji powiązany z przejściem elektronowym  $d \rightarrow d$  ( ${}^5T_2 \rightarrow E$ ) jonu  $Fe^{2+}$  [59]. Podobnie jak w przypadku domieszkowania miedzią, w widmie absorpcji niobianu litu domieszkowanego żelazem, występuje wyraźne przesunięcie krawędzi absorpcji w kierunku fal dłuższych, związane z obecnością jonów żelaza  $Fe^{3+}$  (pasmo przeniesienia ładunku  $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ ) [103].

## 6.2. Wpływ napromieniowania na własności optyczne monokryształów YAP i LN

### 6. 2. 1. Kwanty gamma i UV

Napromieniowanie próbki kryształu YAP kwantami gamma ze źródła  ${}^{60}Co$  z dawką  $10^5\text{ Gy}$ , prowadzi do szerokiej i złożonej AA w obszarze  $40000\text{-}12000\text{ cm}^{-1}$ .

W widmie AA (Rys. 13) możliwe jest wyodrębnienie trzech maksimów, wyraźnego w okolicy  $32000\text{ cm}^{-1}$  oraz słabo zaznaczonych w pobliżu  $25000\text{ cm}^{-1}$  i  $20000\text{ cm}^{-1}$ .



**Rys. 13.** Widma AA kryształów YAP (a-1); YAP:Pr (a-2); YAP:Pr, Ca (b) napromieniowanych kwantami gamma.

**Fig. 13.** AA spectra in crystals YAP gamma quantum irradiated: YAP (a-1); YAP:Pr (a-2); YAP:Pr, Ca (b).

AA kryształu YAP:Pr napromieniowanego kwantami gamma z dawką  $6 \cdot 10^5\text{ Gy}$ , rozciąga się w obszarze  $42500 - 11500\text{ cm}^{-1}$  (Rys. 13) i charakteryzuje się maksimumami w okolicy  $40000\text{ cm}^{-1}$ ,  $31000\text{ cm}^{-1}$ ,  $25000\text{ cm}^{-1}$  i  $20000\text{ cm}^{-1}$ . AA o identycznej strukturze powstaje dla próbek kryształów YAP domieszkowanych jonami erbu lub neodymu, jedyne różnice dotyczą jej intensywności. Dla kryształu domieszkowanego neodymem wartość AA w maks.  $31000\text{ cm}^{-1}$  wynosi  $17\text{ cm}^{-1}$ , zaś dla domieszkowanego erbem –  $7\text{ cm}^{-1}$  [81].

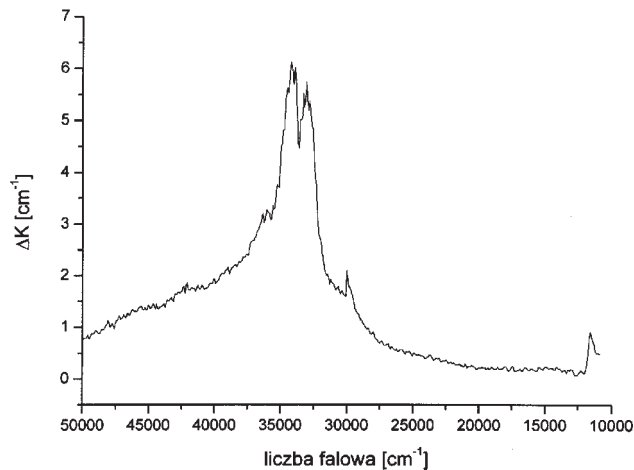
Napromieniowanie kryształu YAP:Pr,Ca prowadzi do powstania AA z wyraźnymi maksimumami w okolicy  $32000\text{ cm}^{-1}$ ,  $25000\text{ cm}^{-1}$  i  $18000\text{ cm}^{-1}$  oraz słabo widocznym maksimum w pobliżu  $30000\text{ cm}^{-1}$  (Rys. 13). Intensywność AA w pobliżu  $32000\text{ cm}^{-1}$

jest  $\sim 2$  razy większa w próbce współdomieszkowanej jonami wapnia i praeodymu, niż dla próbki YAP:Pr.

Centra barwne powstające w procesie napromieniowania kwantami gamma tworzone są w próbkach wszystkich kryształów na drodze zmiany ładunku defektów genetycznych, a obecność jonów  $\text{Pr}^{3+}$  nie wpływa na ich powstawanie. W związku z tym należy sądzić, że różnice intensywności AA poszczególnych próbek oraz względnej intensywności maksimów AA są wynikiem różnej koncentracji defektów genetycznych oraz jonów zanieczyszczeń, określonych przez warunki wzrostu i czystość materiałów wsadowych tygla.

Pasma AA z maksimami w obszarze  $32000\text{-}18000\text{ cm}^{-1}$  występujące dla wszystkich badanych próbek mogą być przypisane centrom kompleksowym  $[\text{F}^+\text{Ca}^{2+}]$  (max  $\sim 32000 - 30000\text{ cm}^{-1}$ ) [39], centrom F ( $\sim 25000\text{ cm}^{-1}$ ) [39], O<sup>-</sup> stabilizowanym defektem podsieci kationowej lub jonem  $\text{Ca}^{2+}$  ( $32000 - 30000\text{ cm}^{-1}$  i  $25000\text{ cm}^{-1}$ ) [40, 51]. Wzrost absorpcji kryształów po napromieniowaniu w zakresie liczb falowych powyżej  $40000\text{ cm}^{-1}$  jest najprawdopodobniej związany ze wzrostem koncentracji jonów  $\text{Fe}^{2+}$  w procesie napromieniowania na drodze wychwytu elektronów przez jony żelaza trójwartościowego  $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ . Znaczna intensywność pasma AA z maksimum w okolicy  $32000\text{ cm}^{-1}$  dla próbki YAP:Pr,Ca może być wynikiem podwyższonej koncentracji w próbce kompleksowych CC  $[\text{F}^+\text{Ca}^{2+}]$ .

Napromieniowanie kryształu YAP:Ce(0,1%) kwantami gamma z dawką  $10^5\text{ Gy}$  prowadzi do wzrostu absorpcji w paśmie absorpcji jonów  $\text{Ce}^{3+}$  (Rys. 10 i 14).



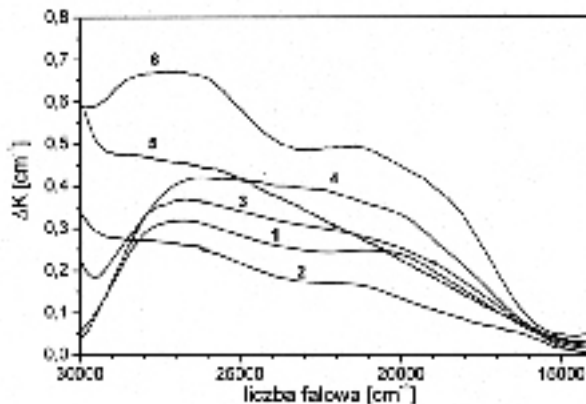
**Rys. 14.** Widmo AA kryształu YAP:Ce napromieniowanego kwantami gamma.

**Fig. 14.** AA spectra in crystal YAP:Ca gamma quantum irradiated.

Przedstawione rezultaty wskazują, że domieszkowanie jonami ceru zapobiega tworzeniu w procesie napromieniowania CC na drodze zmiany ładunku defektów rodzimych.

W pracy [81] pokazano, że w kryształach YAP:Ce,Mn jony ceru stabilizują jony manganu, tak że pod wpływem kwantów gamma nie zachodzi charakterystyczny proces zmiany ładunku jonów manganu. Analogiczną rolę w kryształach YAP:Ce mogą pełnić jony ceru w stosunku do defektów genetycznych. Wzrost absorpcji w paśmie jonów  $Ce^{3+}$  sugeruje, że powstawanie AA jest związane ze wzrostem koncentracji jonów  $Ce^{3+}$ . Wzrost koncentracji jonów  $Ce^{3+}$  mógłby odbywać się np. na drodze wychwytu elektronu przez jon  $Ce^{4+}$ , zgodnie z reakcją:  $Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$ .

Napromieniowanie kryształu LN kwantami gamma o energii 1,25 MeV z dawką  $10^6$  Gy prowadzi do powstania AA w obszarze  $30000-15000\text{ cm}^{-1}$ , z dwoma słabymi maksimumami w okolicy  $27000\text{ cm}^{-1}$  i  $21000\text{ cm}^{-1}$  (Rys.15). Pasma absorpcji z maksimum w okolicy  $21000\text{ cm}^{-1}$  może być przypisane związanym polaronom dziurowym (centra O<sup>-</sup> stabilizowane zniekształceniami sieci [59]) oraz bipolaronom ( $Nb_{Li}^{4+}$ )-(  $Nb_{Nb}^{4+}$ ). Maksimum krótkofalowe może być powiązane z dziurą zlokalizowaną na wakansie litowym [41]. Możliwość występowania centrów O<sup>-</sup> w kryształach LN napromieniowanych elektronami ( $E = 1.7\text{ MeV}$ ,  $D = 10^5\text{ Gy}$ ) została potwierdzona przez autorów pracy [90] na drodze badania jednoczesnego zaniku termicznego pasma  $25000\text{ cm}^{-1}$  i sygnału EPR dla  $g = 2,0294$ . W niedomieszkowanym niobianie litu występowanie wakansów tlenowych jest mało prawdopodobne, a więc wkład centrów F i F<sup>+</sup> w tworzenie AA jest niewielki.



**Rys. 15.** Widma AA kryształów LN ( $D = 1,5 \cdot 10^6\text{ Gy}$ ) (1); LN:Nd,Mg ( $D = 1,5 \cdot 10^6\text{ Gy}$ ) (2); LN:Tm ( $D = 1,5 \cdot 10^6\text{ Gy}$ ) (3); LN:Yb ( $D = 10^6\text{ Gy}$ ) (4); LN:Er ( $D = 1,5 \cdot 10^6\text{ Gy}$ ) (5); LN:Dy ( $D = 10^6\text{ Gy}$ ) (6).

**Fig. 15.** AA spectra in LN crystals gamma quantum irradiated: LN ( $D = 1,5 \cdot 10^6\text{ Gy}$ ) (1); LN:Nd,Mg ( $D = 1,5 \cdot 10^6\text{ Gy}$ ) (2); LN:Tm ( $D = 1,5 \cdot 10^6\text{ Gy}$ ) (3); LN:Yb ( $D = 10^6\text{ Gy}$ ) (4); LN:Er ( $D = 1,5 \cdot 10^6\text{ Gy}$ ) (5); LN:Dy ( $D = 10^6\text{ Gy}$ ) (6).

W wyniku napromieniowania monokryształów LN domieszkowanych jonami ziem rzadkich ( $Nd^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ) kwantami gamma o energii 1,25 MeV

z dawką  $\sim 10^6$  Gy, powstaje AA (Rys. 15), mająca identyczny charakter jak AA niedomieszkowanych kryształów LN. Różnice między widmami AA poszczególnych kryształów dotyczą jedynie względnej intensywności maksimów AA oraz intensywności samej AA [72, 81]. Jony ziem rzadkich nieznacznie zwiększają intensywność AA w stosunku do niedomieszkowanego LN, przy czym dla podwójnego współdomieszkowania jonami ziem rzadkich uzyskuje się większy wzrost AA [72].

Dodatek  $Mg^{2+}$  prowadzi do zmniejszenia wartości AA ze wzrostem koncentracji magnezu [72]. Analogiczny efekt ma miejsce w przypadku kryształów współdomieszkowanych magnezem i jonami RE. Przykładowo dla LN:Nd,Mg przy zawartości 6% Mg wartość AA jest  $\sim 30\%$  mniejsza niż dla czystego LN, przy tej samej dawce pochłoniętej kwantów gamma (Rys. 15). Należy zaznaczyć, że zgodnie z wynikami badań [113] dla kryształów potrójnie współdomieszkowanych LN:Er(0,2%)Tm(1,2%)Mg(5%) intensywność AA jest 2 razy większa, zaś dla LN:Er(0,2%) Tm(1,2%)Mg(10%) jest porównywalna do intensywności AA kryształu czystego, a więc maleje ze wzrostem zawartości magnezu.

Charakter i struktura AA kryształów LN domieszkowanych jonami ziem rzadkich lub współdomieszkowanych jonami magnezu powstającej po napromieniowaniu kwantami gamma, jest analogiczna jak dla czystych kryształów LN, co wskazuje, że jest ona w tych kryształach związana z centrami barwnymi tworzonymi na drodze mechanizmu zmiany ładunku defektów rodzimych w procesie napromieniowania, a różnice intensywności mogą być jedynie wynikiem różnej koncentracji tych defektów.

Zgodnie z wynikami badań rozpraszania rutherfordowskiego oraz techniką kanałowej emisji promieniowania X pod wpływem protonów, jony ziem rzadkich zajmują zwykle w strukturze LN pozycje litu [67 - 68]. Znaczna różnica wartości promieni jonowych litu ( $0,74 \text{ \AA}$  [111]) oraz jonów  $RE^{3+}$  w otoczeniu oktaedrycznym (od  $0,87 \text{ \AA}$  dla  $Yb^{3+}$  do  $1,01$  dla  $Ce^{3+}$  [50]) prowadzi, przy wchodzeniu tych jonów w pozycje  $Li^+$  w procesie wzrostu, do znacznego odkształcenia otoczenia tlenowego jonu  $RE^{3+}$  i do tworzenia kompleksów  $(RE_{Li})^{2+} - (V_O)^{2+}$  [72], ładunek których jest kompensowany ładunkiem dodatkowo tworzonych defektów podsięci kationowej ( $V_{Li}, V_{Nb}, Nb_{Li}$ ).

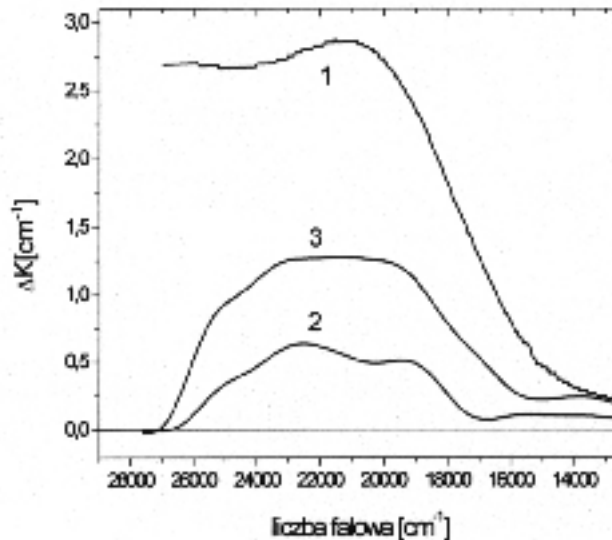
Wzrost intensywności AA kryształów domieszkowanych jonami ziem rzadkich w porównaniu do czystego LN może więc być wyjaśniony m.in. wkładem w AA pasm absorpcji centrów typu F, powstających w procesie napromieniowania na wakansach tlenowych wchodzących w skład kompleksów. Zniekształcenie otoczenia tlenowego jonu  $RE^{3+}$  może stanowić dodatkowy bodziec do tworzenia związanych polaronów O<sup>-</sup> absorbujących w LN w okolicy  $20000 \text{ cm}^{-1}$ . Do wzrostu intensywności AA kryształów LN:RE<sup>3+</sup> może także przyczynić się zmiana ładunku (w procesie napromieniowania) jonów niobu w pozycji litu (wchodzących w skład kompleksów  $(Nb_{Li})^{5+} - (Nb_{Nb})^{5+}$ ) oraz tworzenie polaronów dziurowych, w oparciu o wakanse litowe powstające na skutek obecności domieszki. Mniejsza intensywność AA kryształu LN domieszkowanego neodymem w stosunku do LN domieszkowanego innymi jonami



ziem rzadkich jest prawdopodobnie związana z tym, że część jonów  $\text{Nd}^{3+}$  zajmuje pozycje  $\text{Nb}^{5+}$  [70] (dla której nie występuje tworzenie defektów kompleksowych [72]), a więc koncentracja  $\text{V}_\text{O}$  jest mniejsza niż dla innych domieszek.

Nadmiar  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  w kryształach prowadzi do wchodzenia jonów niobu w pozycje litu i tworzenia centrów  $(\text{Nb}_\text{Li})^{4+}$ . Kompensacja ładunku antypołożeniowych jonów niobu ma miejsce na drodze tworzenia wakansów w podsieci kationowej kryształu [59, 62]. W strukturze LN jony  $\text{Mg}^{2+}$  zajmują pozycje litu, zaś dla koncentracji magnezu większych od progowej ( $\sim 4\%$  mol  $\text{Mg}^{2+}$ ) pozycje litu i niobu zmniejszając koncentrację jonów  $\text{Nb}_\text{Li}$  oraz wakansów litowych [65], a więc także koncentracje bipolaronów i centrów dziurowych związanych z wakansami litowymi. Prowadzi to do wyraźnie słabszej AA w kryształach współdomieszkowanym magnezem. W tym kryształach możliwe jest także zmniejszenie koncentracji wakansów tlenowych wchodzących w skład kompleksów  $(\text{RE}_\text{Li})^{2+} - (\text{V}_\text{O})^{2+}$ .

Napromieniowanie kwantami gamma kryształu LN:Fe z dawką do  $10^6$  Gy prowadzi do powstania AA, rozciągającej się jak dla niedomieszkowanego LN w zakresie liczb falowych  $27000 - 13000 \text{ cm}^{-1}$  (Rys. 16). Dla kryształów LN:Fe intensywność AA jest większa niż dla LN i w porównaniu do kryształu czystego, zaznacza się przewaga maksimum długofalowego.



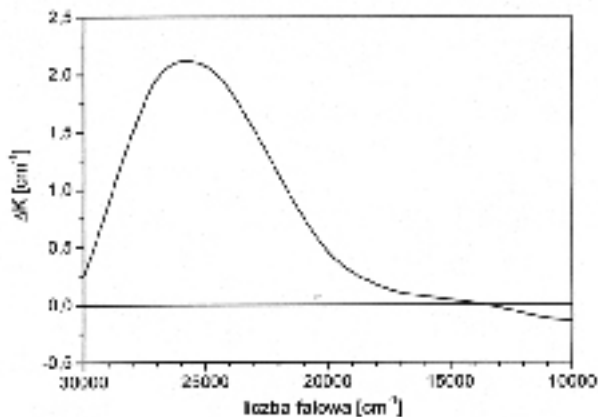
**Rys. 16.** Widma AA kryształów: LN:Fe (0,2%) napromieniowanych kwantami gamma ( $E = 1,25 \text{ MeV}$ ,  $D = 10^6 \text{ Gy}$ ) (1) oraz LN:Fe (0,03%) napromieniowanych kwantami gamma ( $E = 1,1 \text{ MeV}$ ,  $D = 8 \times 10^5 \text{ Gy}$ ) (2) [80]; elektronami ( $E = 3,5 \text{ MeV}$ ,  $F = 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ) (3) [80].

**Fig. 16.** AA spectra in crystals: LN:Fe(0,2%) gamma quantum irradiated ( $E = 1,25 \text{ MeV}$ ,  $D = 10^6 \text{ Gy}$ ) (1); LN:Fe (0.03%) gamma quantum irradiated ( $E = 1,1 \text{ MeV}$ ,  $D = 8 \times 10^5 \text{ Gy}$ ) (2) [80]; and electron beam ( $E = 3,5 \text{ MeV}$ ,  $F = 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ) (3) [80].

Dla porównania na Rys.16 przedstawiono AA kryształu LN:Fe(0,03%) napromieniowanego kwantami gamma ( $E = 1,1 \text{ MeV}$ ,  $D = 8 \cdot 10^5 \text{ Gy}$ ) wzięte z pracy [80]. Takie napromieniowanie prowadzi do AA w tym samym zakresie widma jak dla LN:Fe(0,2%), lecz o znacznie mniejszej intensywności (Rys. 16). Widmo AA o analogicznej strukturze jak w przypadku kwantów gamma powstaje po napromieniowaniu kryształu LN:Fe(0,03%) elektronami o energii 3,5 MeV z fluencją do  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$  ( $D \sim 2 \cdot 10^6 \text{ Gy}$ ) [80].

Analogiczna struktura AA kryształów LN:Fe o zawartości żelaza 0,03% napromieniowanych kwantami gamma lub wysokoenergetycznymi elektronami z dawką rzędu  $10^6 \text{ Gy}$  oraz DA badanej próbki LN:Fe(0,2%) oznacza, że mechanizm tworzenia CC w obu przypadkach jest jednakowy i związany prawdopodobnie ze zmianą ładunku defektów genetycznych oraz jonów żelaza [80]. Znaczny wkład w powstawanie AA LN:Fe mają procesy transferu ładunku stymulowane przez promieniowanie jonizujące, w tym zmiana ładunku jonów  $\text{Fe}^{3+}$ . Napromieniowanie może bowiem prowadzić do wzrostu koncentracji jonów  $\text{Fe}^{2+}$  na drodze wychwytu elektronów przez jony  $\text{Fe}^{3+}$ . Skutkiem tego jest wyraźne maksimum AA w okolicy  $21000 \text{ cm}^{-1}$  w widmie kryształu LN:Fe(0,2%), odpowiadające pasmu przeniesienia ładunku ( $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Nb}^{5+}$ ).

AA o zupełnie innym charakterze jest obserwowana dla kryształu LN:Cu (0,03%) napromieniowanego kwantami gamma z dawką  $10^5 \text{ Gy}$  (Rys. 17). Napromieniowanie prowadzi do przesunięcia krótkofalowej krawędzi absorpcji kryształu w kierunku długofalowym, intensywnego wzrostu absorpcji z maksimum w okolicy  $26000 \text{ cm}^{-1}$  oraz jej spadku w obszarze długofalowym ( $\nu_f < 14000 \text{ cm}^{-1}$ ) z maksimum w okolicy  $10000 \text{ cm}^{-1}$  (Rys. 17). W widmie AA widoczny jest także bardzo słaby wzrost absorp-



**Rys. 17.** AA kryształu LN:Cu (0,03%) napromieniowanego kwantami gamma ( $D = 10^5 \text{ Gy}$ ).  
**Fig. 17.** AA spectra in LN:Cu (0,03%) crystal gamma quantum irradiated ( $D = 10^5 \text{ Gy}$ ).

cji w obszarze 22000-18000  $\text{cm}^{-1}$ . Analogiczne zmiany absorpcji dla promieniowania X oraz gamma zostały wcześniej opisane w pracach [41, 85].

Napromieniowanie kwantami gamma kryształów LN:Cu o większej koncentracji miedzi (0,05% i 0,1%) nie wywołuje żadnych zmian w widmie absorpcji. Zmniejszenie intensywności AA ze wzrostem koncentracji miedzi było obserwowane dla napromieniowania kwantami gamma oraz promieniowania X przez autorów prac [85, 114].

Za wzrost absorpcji kryształu LN:Cu(0,03%) w obszarze widzialnym po napromieniowaniu kwantami gamma odpowiedzialny jest wzrost koncentracji jonów  $\text{Cu}^+$ . Napromieniowanie prowadzi do jonizacji podsięci tlenowej kryształu, a w konsekwencji do tworzenia swobodnych elektronów oraz centrów  $\text{O}^-$  stabilizowanych jonami miedzi (słaba absorpcja w obszarze liczb falowych 22000-18000  $\text{cm}^{-1}$ ). Jony  $\text{Cu}^{2+}$  wychwytyują elektrony przechodząc w jony  $\text{Cu}^+$ , w wyniku tego zwiększa się liczba przejść  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Nb}^{5+}$ , a w konsekwencji wzrasta absorpcja w zakresie widzialnym. Dziury powstające w procesie napromieniowania mogą być wychwytywane przez wakanse litowe kompensujące ładunek jonów  $\text{Cu}^{2+}$  [111], co sugeruje że powstawanie pasma z maksimum 26000  $\text{cm}^{-1}$  nie jest jedynie wynikiem zmiany ładunku jonów miedzi. Zmniejszenie koncentracji jonów  $\text{Cu}^{2+}$  prowadzi do spadku absorpcji kryształu w podczerwieni. Bardzo słaba intensywność pasma AA z maksimum w okolicy 20000  $\text{cm}^{-1}$  (charakterystycznym dla LN czystego i domieszkowanego jonami ziem rzadkich) sugeruje, że jony miedzi silnie konkurują z defektami genetycznymi w procesie wychwytu elektronów, tak że prawdopodobieństwo powstania centrów  $(\text{Nb}_{\text{Li}})^{4+} - (\text{Nb}_{\text{Nb}})^{4+}$  w kryształach jest znikomo małe. W przeciwieństwie do LN:RE w LN:Cu kompleksy  $\text{Cu}^{2+} - \text{V}_\text{O}$  nie mogą powstawać ze względu na zbliżone wartości promieni jonowych miedzi i litu (odpowiednio 0,73 Å [111] i 0,74 Å). co wyklucza udział centrów typu F w tworzeniu AA.

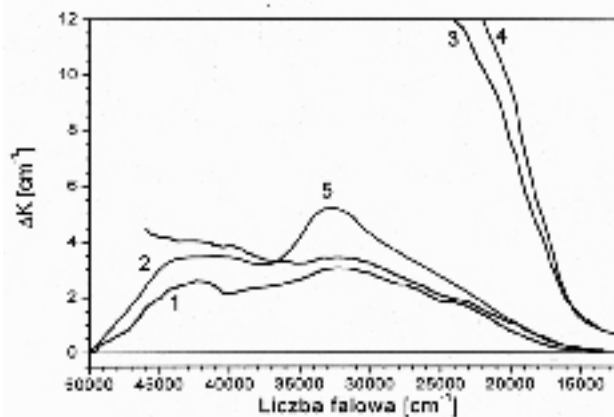
### 6.2.2. Elektrony i neutrony

Napromieniowanie kryształu YAP:Er szybkimi neutronami z fluencją  $10^{14}$ - $10^{17}$   $\text{cm}^2$  lub elektronami o energii 3,5 MeV z fluencją  $10^{16}$   $\text{cm}^2$  prowadzi do powstania AA (Rys. 18) o strukturze analogicznej jak AA powstająca po napromieniowaniu kwantami  $\gamma$  [81]. Dla fluencji neutronów w zakresie  $10^{14}$ - $10^{17}$   $\text{cm}^2$  oraz fluencji kwantów gamma  $2,7 \cdot 10^{15}$ - $2,7 \cdot 10^{17}$   $\text{cm}^2$  ( $D = 10^5$ - $10^7$  Gy) wartość AA słabo zależy od fluencji [80].

Identyczna jak w przypadku kwantów gamma struktura powstającej AA sugeruje, że jest ona związana z CC powstającymi wskutek zmiany stanu ładunku oraz defektów rodzimych. W przypadku neutronów jonizacja ośrodka prowadząca do tworzenia swobodnych nośników ładunku może mieć miejsce na skutek oddziaływania cząstek wtórnych takich jak elektrony wtórne oraz wybite jony, mających energie większe od progowej energii jonizacji, a także pod wpływem promienio-

wania gamma towarzyszącego neutronom. Zgodnie z danymi z pracy [80] fluencji neutronów z przedziału  $10^{14}$ - $10^{17}$   $\text{cm}^{-2}$  odpowiada koncentracja wybitych jonów rzędu  $10^{15}$ - $10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$ . Analogiczna AA powstaje dla kryształów YAP:Nd [80].

Dla fluencji neutronów większych od  $10^{17}$   $\text{cm}^{-2}$  w widmie absorpcji kryształu YAP:Er zaznacza się przesunięcie krótkofalowej krawędzi absorpcji w kierunku długofalowym oraz występuje znaczny wzrost wartości AA (Rys. 18). Ze względu na dużą wartość gęstości optycznej napromieniowanych próbek otrzymanie struktury AA dla fluencji neutronów  $10^{18}$   $\text{cm}^{-2}$  lub większych okazało się niemożliwe.



**Rys. 18.** Widmo AA kryształu YAP:Er napromieniowanego szybkimi neutronami z fluencją:  $10^{15}$   $\text{cm}^{-2}$  (1);  $10^{17}$   $\text{cm}^{-2}$  (2);  $10^{18}$   $\text{cm}^{-2}$  (3);  $5 \times 10^{18}$   $\text{cm}^{-2}$  (4) lub elektronami o energii 3,5 MeV z fluencją  $10^{16}$   $\text{cm}^{-2}$  (5).

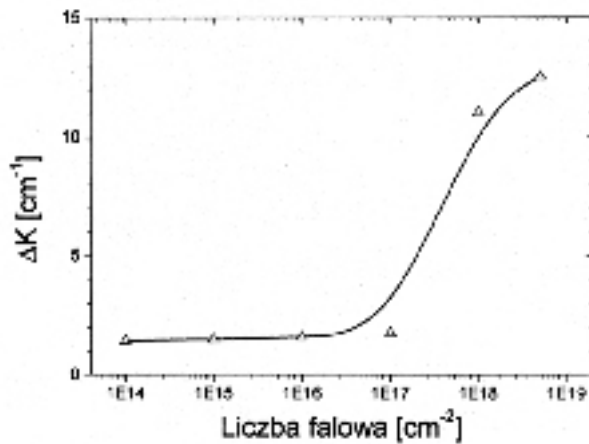
**Fig. 18.** AA spectra in YAP: Er fast neutrons irradiated with fluence:  $10^{15}$   $\text{cm}^{-2}$  (1);  $10^{17}$   $\text{cm}^{-2}$  (2);  $10^{18}$   $\text{cm}^{-2}$  (3);  $5 \times 10^{18}$   $\text{cm}^{-2}$  (4) and beam electrons irradiated with energy 3,5 MeV and with fluence  $10^{16}$   $\text{cm}^{-2}$  (5).

Wartość AA kryształu YAP:Er mierzona dla liczby falowej  $23000$   $\text{cm}^{-1}$  i dla fluencji z przedziału  $10^{17}$ -  $5 \times 10^{18}$   $\text{cm}^{-2}$  wykazuje silny wzrost z fluencją neutronów. Dla fluencji większych od  $5 \times 10^{18}$   $\text{cm}^{-2}$  zaznacza się słaba tendencja do nasycenia omawianej zależności (Rys. 19). Analogiczna zależność była obserwowana dla kryształu YAP:Nd [80].

Opisane zmiany absorpcji mogą być wynikiem powstawania RDD w procesie napromieniowania. Zgodnie z obliczeniami teoretycznymi dla fluencji neutronów równej  $10^{18}$   $\text{cm}^{-2}$ , koncentracja RDD w YAP jest rzędu  $2 \times 10^{19}$   $\text{cm}^{-2}$ , przy czym znaczną część defektów stanowią defekty podsięci tlenowej ( $\sim 80\%$ ) [80].

Za przesunięcie krótkofalowej krawędzi absorpcji w kierunku długofalowym mogą odpowiadać kompleksy defektów radiacyjnych, wakans kationowy - wakans tlenowy ( $V_k V_o$ ) powstające w procesie napromieniowania. Wychwyty elektronu przez

wakans tlenowy znajdujący się w pobliżu defektu kompleksowego może prowadzić do powstania centrum  $F^+$ , którego ładunek jest kompensowany przez jednoujemny ładunek kompleksu. Kompleks  $[V_k V_o]^-$  może także stabilizować centrum  $O^-$  znajdujące się w jego pobliżu, tworzone zarówno w oparciu o jony tlenu w pozycji regularnej, jak i międzywęzłowej (RDD w postaci jonu tlenu). Wkład w AA mogą mieć także centra  $F$  tworzone na drodze wychwytu elektronów przez RDD w postaci wakansów tlenowych. Nasycenie się zależności intensywności AA od fluencji neutronów (Rys. 19) dla  $F > 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  może być związane z procesem anihilacji składników par Frenkla w strefach niestabilności [80].



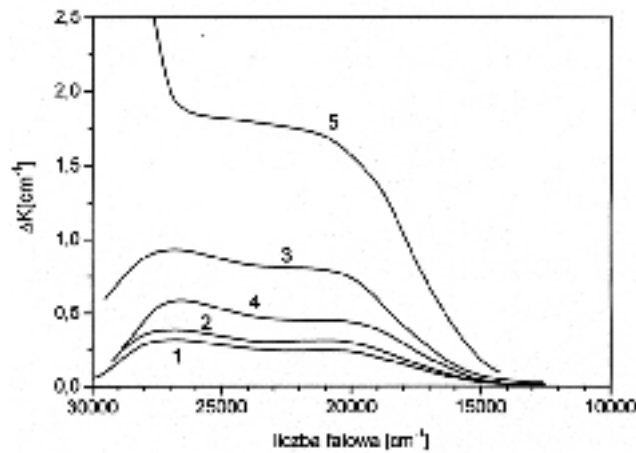
**Rys. 19.** Zależność intensywności AA mierzonej na  $23000 \text{ cm}^{-1}$  dla kryształu YAP:Er w funkcji fluencji neutronów.

**Fig. 19.** Intensity dependence DA measured for  $23000 \text{ cm}^{-1}$  for YAP:Er vs. neutron fluence.

Zmiany absorpcji identyczne jak w przypadku napromieniowania kwantami gamma były obserwowane po napromieniowaniu kryształu LN szybkimi neutronami o średniej energii 2 MeV z fluencją nieprzekraczającą  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$  lub elektronami o energii 1,3 MeV i 3,5 MeV z fluencją mniejszą od  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$  ( $D \sim 2 \cdot 10^6 \text{ Gy}$ ). Wartość AA dla fluencji neutronów rzędu  $10^{14}$ - $10^{16} \text{ cm}^{-2}$  jest zbliżona do wartości AA powstającej po napromieniowaniu kwantami gamma lub elektronami o energii 1,3 MeV przy dawce pochłoniętej  $10^4$ - $10^6 \text{ Gy}$  (Rys. 20). W związku z tym, można przyjąć, że AA powstająca w kryształach LN napromieniowanych elektronami lub neutronami przy fluencjach mniejszych od  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$  związana jest, podobnie jak dla kwantów gamma, z centrami barwnymi tworzonymi w procesie napromieniowania na drodze zmiany stanu ładunkowego defektów rodzimych.

Napromieniowanie kryształu LN szybkimi neutronami z fluencją większą od  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$  lub wysokoenergetycznymi elektronami o energii 3,5 MeV z dawką więk-

szą od  $10^6$  Gy prowadzi, w porównaniu do kwantów gamma, do znacznie intensywniejszego zabarwienia kryształu oraz intensywnej AA rozciągającej się w tym samym obszarze liczb falowych tj. 30000-15000  $\text{cm}^{-1}$  (Rys. 20), o intensywności rosnącej z fluencją cząstek. W przypadku neutronów AA towarzyszy przesunięcie krótkofalowej krawędzi absorpcji kryształu w kierunku długofalowym. Intensywna AA z maksimum w okolicy 25600  $\text{cm}^{-1}$  oraz 20800  $\text{cm}^{-1}$  była także obserwowana dla kryształów LN napromieniowanych elektronami o energii 1,6 MeV z fluencją  $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  [84], LN:Fe napromieniowanych szybkimi neutronami z fluencją większą od  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$  [80] oraz LN:Fe napromieniowanych elektronami o energii 1,6 MeV z fluencją  $10^{17} \text{ cm}^{-2}$  [91].



**Rys. 20.** AA kryształów LN napromieniowanych kwantami gamma: (1)  $D = 10^6 \text{ Gy}$ ; elektronami; (2)  $E = 1.3 \text{ MeV}$ ,  $D = 10^6 \text{ Gy}$ ; (3)  $E = 3.5 \text{ MeV}$ ,  $D = 10^6 \text{ Gy}$  lub neutronami; (4)  $F = 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ; (5)  $F = 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  [80].

**Fig. 20.** AA spectra in LN crystals gamma quantum irradiated:  $D = 10^6 \text{ Gy}$  (1); beam electron  $E = 1.3 \text{ MeV}$ ,  $D = 10^6 \text{ Gy}$  (2);  $E = 3.5 \text{ MeV}$ ,  $D = 10^6 \text{ Gy}$  (3); and electron beam  $F = 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (4);  $F = 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  (5) [80].

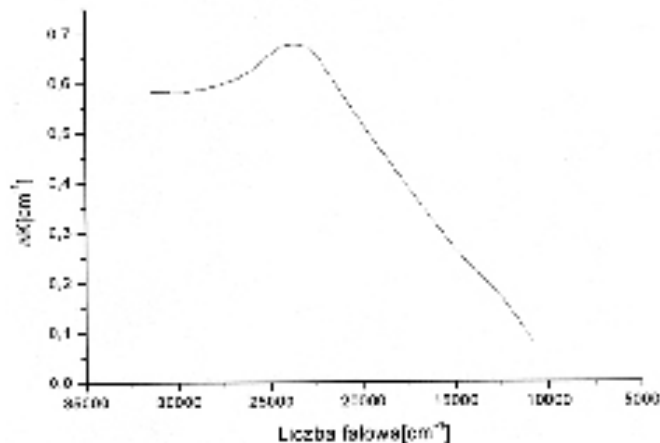
Wyniki obliczeń koncentracji RDD powstających w procesie napromieniowania kryształu LN wysokoenergetycznymi cząstkami [80] wskazują, że dla elektronów o energii 3,5 MeV oraz szybkich neutronów podstawowym typem radiacyjnych defektów przemieszczenia są defekty podsięci tlenowej. Dla fluencji elektronów lub neutronów równych  $10^{17} \text{ cm}^{-2}$  koncentracja RDD w podsięci tlenowej (a więc także koncentracja wakansów tlenowych) jest odpowiednio rzędu  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  oraz  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , a więc porównywalna z koncentracją defektów genetycznych [80].

Obserwowane zmiany współczynnika absorpcji kryształów LN mające miejsce w procesie napromieniowania wysokoenergetycznymi elektronami lub szybkimi neu-

tronami dla dużych dawek promieniowania mogą być rezultatem tworzenia centrów barwnych typu F (centrów F i  $F^+$  związanych z defektem sieci krystalicznej) oraz kompleksowych CC (np.  $[V_{Li}F^+]$ ), odpowiednio na drodze wychwytu elektronów przez RDD w postaci pojedynczych wakansów tlenowych lub wakansów tlenowych wchodzących w skład kompleksów (np.  $[V_{Li}V_o]$ ). Jak wiadomo [82] centra typu F powstające w kryształach LN, na RDD w postaci wakansów tlenowych, pod wpływem dużych dawek wysokoenergetycznych elektronów mają pasma absorpcji z maksimami w okolicy  $21000\text{ cm}^{-1}$  oraz  $25600\text{ cm}^{-1}$ . Za przesunięcie krótkofalowej krawędzi absorpcji kryształów LN mogą odpowiadać defekty kompleksowe  $[V_{Li}V_o]$ . Dodatkową przyczyną wzrostu intensywności pasma długofalowego może być tworzenie w procesie napromieniowania nowych pojedynczych wakansów litowych i wychwyty dziury. Pasma absorpcji centrów F oraz polaronów dziurowych tworzonych na  $V_{Li}$  nakładają się na pasma absorpcji centrów  $O^-$  i  $(Nb_{Li})^{4+}-(Nb_{Nb})^{4+}$  powstających na drodze wychwyty nośników ładunku przez defekty genetyczne. W związku z tym, że w czystym LN pasma absorpcji CC tworzonych na RDD oraz defektach genetycznych pokrywają się, dla fluencji cząstek większych od  $10^{16}\text{ cm}^{-2}$  nie obserwujemy tworzenia nowych pasm AA, a jedynie ogólny wzrost intensywności AA przy wzroście fluencji (dawki), związany ze wzrostem koncentracji RDD.

### 6.2.3. Niestabilne centra barwne w kryształach YAP i LN

Widmo niestabilnej dodatkowej absorpcji (tj. AA zanikającej w czasie mniejszym niż 1 s) kryształu YAP:Pr indukowane przez wiązkę elektronów o energii 250 keV (mierzone w temperaturze pokojowej w momencie zakończenia impulsu napromieniowania) rozciąga się w szerokim zakresie liczb falowych  $30000 - 10000\text{ cm}^{-1}$  (Rys. 21).



Rys. 21. Widmo niestabilnej AA kryształu YAP:Pr.

Fig. 21. Instable AA spectra in YAP:Pr crystal.

Rozkład niestabilnej AA na komponenty Gaussa daje trzy pojedyncze pasma z maksimami w pobliżu  $22590\text{ cm}^{-1}$ ,  $17590\text{ cm}^{-1}$  i  $13560\text{ cm}^{-1}$ . Analogiczne pasma gaussowskie były obserwowane dla kryształów YAP bez domieszki oraz domieszkowanych jonami prazeodymu, kobaltu, manganu, erbu lub tulu [115]. Parametry rozkładu podano w Tab. 8.

**Tabela 8.** Maksima pasm gaussowskich AA dla czystych i domieszkowanych kryształów YAP [115].

**Table 8.** Maxima of Gaussian bands of instable AA spectra in undoped and doped YAP crystals [115].

Kryształ	Maksima komponentów Gaussa [ $\text{cm}^{-1}$ ]		
YAP	23 540	17 530	12 430
YAP: Pr	22 588	17 586	13 574
YAP: Tm	20 970 24986	17 311	12 042
YAP:Er	23 994	17 589	13 397
YAP: Co	23 847	-	14 721
YAP: Mn	27 153	18 239	14 116

Kinetyki zanikania AA dla kryształu YAP:Pr wyznaczone w pobliżu każdego z maksimów gaussowskich tj. dla liczb falowych  $24100\text{ cm}^{-1}$ ,  $17700\text{ cm}^{-1}$ ,  $12100\text{ cm}^{-1}$  podobnie jak dla granatu gadolinowo-galowego (GGG), LN i YAP [98, 102, 105, 115] nie mogą być opisane pojedynczym eksponentem lub hiperbolą, natomiast dobre rezultaty daje ich rozkład na sumę dwóch eksponentów. Część centrów odpowiadających za AA zanika bardzo wolno lub jest centrami stabilnymi, tak że po czasie  $5\text{ }\mu\text{s}$  pozostaje 6-14% początkowej gęstości optycznej. Wartość ta jest kilkakrotnie mniejsza niż otrzymana dla kryształu LN [98].

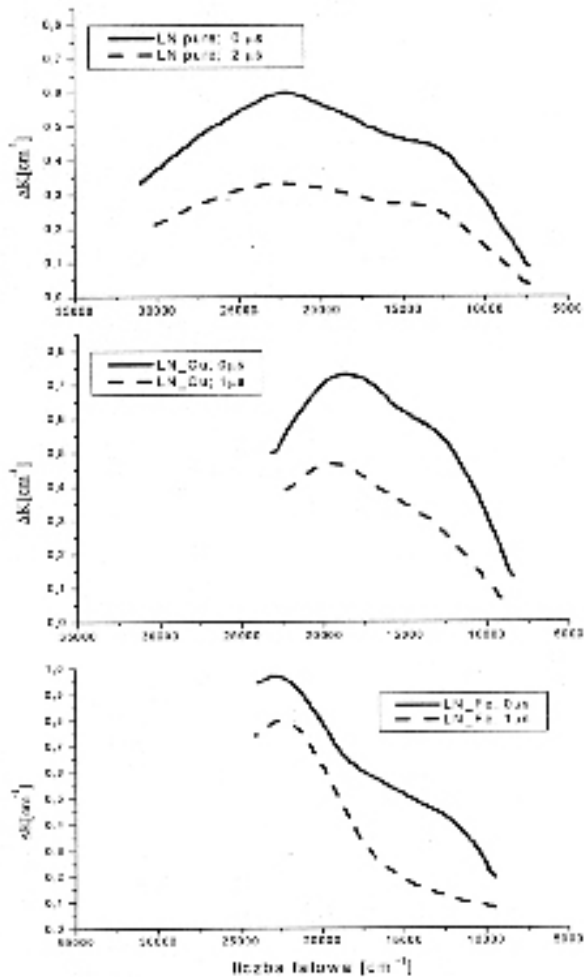
Rozkład widm niestabilnej AA kryształów YAP:Pr na komponenty Gaussa (prowadzący w obszarze  $35100\text{-}10000\text{ cm}^{-1}$  do pasm z maksimami leżącymi w tym samym zakresie, co dla YAP, YAP:Co, YAP:Er, YAP:Mn [115]) wskazuje, że niestabilna AA w domieszkowanych kryształach YAP związana jest z niestabilnymi centrami barwnymi tego samego typu. Podobnie jak w przypadku GGG [105] centra te tworzone są na drodze szybkich procesów takich jak jonizacja podsieci tlenowej i zmiana ładunku defektów genetycznych. Przemawia za tym nanosekundowy czas narastania AA w trakcie impulsu napromieniowania oraz zbyt mała fluencja elektronów ( $\sim 10^{11}\text{ cm}^{-2}$ ), przy której maksymalna koncentracja RDD w YAP jest rzędu  $10^{11}\text{ cm}^{-2}$  [80].

Stabilne CC absorbujące w YAP w okolicy  $25000\text{ cm}^{-1}$  zostały zidentyfikowane jako centra F [39]. Absorpcja niestabilnych CC w GGG z maksimum w obszarze



26000-22000  $\text{cm}^{-1}$  została wcześniej przypisana centrom F [105]. W związku z tym pasma niestabilnej AA z maksimum w obszarze 24000-22000  $\text{cm}^{-1}$  w czystych i domieszkowanych kryształach YAP mogą być pasmami centrów F. Część tworzonych centrów F jest niestabilna i zanika bardzo szybko, natomiast część z tych centrów jest stabilna w temperaturze pokojowej. Zgodnie z wynikami badań niestabilnych CC w innych kryształach tlenkowych (GGG, YAG) przedstawionymi w pracach [105, 116-117] absorpcja w zakresie liczb falowych 20000-12000  $\text{cm}^{-1}$  odpowiada centrom  $\text{F}^+$  oraz  $\text{O}^-$ .

Widma niestabilnej AA kryształów LN, LN:Fe oraz LN:Cu indukowane przez impulsowy strumień niskoenergetycznych elektronów ( $E = 0,25 \text{ MeV}$ ,  $\tau_{\text{imp}} = 10 \text{ ns}$ ), mierzone w chwili zakończenia napromieniowania oraz 1-2  $\mu\text{s}$  po jego zakończeniu przedstawiono na Rys. 22.



**Rys. 22.** Niestabilna AA kryształów: LN (a); LN:Cu (b) i LN:Fe (c).

**Fig. 22.** Instable AA spectra in LN (a); LN:Cu (b) and LN:Fe (c) crystals.

Różne zakresy widm niestabilnej AA kryształów niedomieszkowanych i domieszkowanych są wynikiem dużej absorpcji próbek domieszkowanych („*as grown*”) powyżej  $26000\text{ cm}^{-1}$ , tak że pomiar ich niestabilnej AA w tym obszarze okazał się niemożliwy. Dla próbki czystego LN był on możliwy aż do  $32000\text{ cm}^{-1}$ .

W widmie niestabilnej AA kryształu LN rozciągającym się w szerokim obszarze  $8000\text{--}31000\text{ cm}^{-1}$  widoczne są dwa maksima w okolicy  $13000\text{ cm}^{-1}$  oraz  $22000\text{ cm}^{-1}$ . Maksimum w okolicy  $13000\text{ cm}^{-1}$  występuje także w widmach niestabilnej AA kryształów LN:Fe i LN:Cu, natomiast maksimum w pobliżu  $22000\text{ cm}^{-1}$  pojawia się tylko w LN domieszkowym żelazem.

W widmie niestabilnej AA kryształu LN:Cu widoczne jest maksimum w pobliżu  $18000\text{ cm}^{-1}$ . Praktycznie takie same widma niestabilnej AA były otrzymane w temperaturze ciekłego azotu.

Analiza kinetyki zanikania niestabilnej AA zmierzonych w temperaturze pokojowej w obszarze maksimum długofalowego (na  $12000\text{ cm}^{-1}$  dla LN i  $11300\text{ cm}^{-1}$  dla LN:Fe i LN:Cu) oraz maksimum krótkofalowego niestabilnej AA (na  $19000\text{ cm}^{-1}$  dla LN:Cu i  $20000\text{ cm}^{-1}$  dla LN i LN:Fe) pokazuje, że jest ona sumą dwóch eksponentów [98], podobnie jak dla YAP. Taki charakter zaniku niestabilnej AA sugeruje, że dla każdego z kryształów jest ona superpozycją co najmniej dwóch pasm absorpcji odpowiadających dwóm typom niestabilnych CC o różnych czasach życia (rzędu kilkuset ns (niestabilne CC I typu) i kilku  $\mu\text{s}$  (niestabilne CC II typu)) [98]. Nieekspotencjalny zanik niestabilnej AA indukowanej przez promieniowanie X lub zielone światło lasera ( $532\text{ nm}$ ) był obserwowany także dla LN i LN:Mg (mierzony dla liczb falowych  $9400\text{ cm}^{-1}$ ) [118] oraz dla LN:Fe (na  $16000\text{ cm}^{-1}$ ) [119]. Niestety autorzy tych prac nie podają widma niestabilnej AA.

W związku z tym, że progowa energia elektronów dla jonów tlenu w LN ( $E_{\text{prog}} = 300\text{ keV}$ ) jest większa od energii elektronów używanych w eksperymencie, tworzenie wakansów tlenowych w trakcie napromieniowania jest niemożliwe, a więc w napromieniowanych kryształach centra typu F nie powinny się pojawiać. Pasma niestabilnej AA z maksimum w okolicy  $13000\text{ cm}^{-1}$  we wszystkich trzech kryształach można przypisać swobodnemu polaronowi elektronowemu  $(\text{Nb}_{\text{Li}})^{4+}$  [59]. Pasma niestabilnej AA z maksimum w pobliżu  $22000\text{ cm}^{-1}$  występujące dla LN jest najprawdopodobniej pasmem absorpcji swobodnego polaronu dziurowego  $\text{O}^-$  [90]. Zanik niestabilnej AA w tym kryształach może być wynikiem termicznej rekombinacji swobodnych polaronów  $(\text{Nb}_{\text{Li}})^{4+}$  i  $\text{O}^-$ , poprzedzonej ich migracją.

W kryształach LN:Cu pasmo niestabilnej AA z maksimum w pobliżu  $18000\text{ cm}^{-1}$  jest pasmem absorpcji związanego polaronu dziurowego (prawdopodobnie  $\text{O}^-$  w pobliżu jonu  $\text{Cu}^+$ ), a zanik niestabilnej AA jest wynikiem jego rekombinacji ze swobodnym polaronem elektronowym [98]. Brak wyraźnie rozdzielonego pasma AA poniżej  $12000\text{ cm}^{-1}$  sugeruje, że wychwyt dziury przez jon  $\text{Cu}^+$  i jego przejście w  $\text{Cu}^{2+}$  jest procesem bardzo mało prawdopodobnym.

Analiza widma różnicowego kryształu LN:Fe przeprowadzona w pracy [98] wskazuje na występowanie polaronu elektronowego ( $(\text{Nb}_{\text{Li}})^{4+}$ ), związanego polaronu dziurowego zlokalizowanego w sąsiedztwie jonu  $\text{Fe}^{2+}$  oraz dziury zlokalizowanej na wakansie litowym. Rekombinacja polaronu elektronowego ze swobodnym polaronem dziurowym nie odgrywa dla LN:Fe istotnej roli, zanik pasm niestabilnej AA z obszaru  $9500 \text{ cm}^{-1}$ - $20500 \text{ cm}^{-1}$  jest wynikiem niepoprzedzonej migracją, bezpośredniej rekombinacji polaronów elektronowych i dziurowych. Ma to miejsce wówczas, gdy elektrony i dziury tworzone w procesie krótkotrwałego napromieniowania są wychwytywane w pobliżu jonów domieszek tworząc słabo rozdzielone przestrzennie pary określane jako pary genetyczne [98]. W przypadku LN:Fe pary te są złożone ze związanego polaronu elektronowego oraz związanego polaronu dziurowego  $\text{O}^-$  znajdujących się w pobliżu jonu  $\text{Fe}^{2+}$ .

Dla badanych kryształów LN, LN:Cu i LN:Fe ruchliwość polaronu dziurowego jest mniejsza jak polaronu elektronowego oraz zależy ona od domieszki. Znaczna pozostałość gęstości optycznej w pasmach absorpcji polaronu elektronowego i dziurowego dla kryształów LN i LN:Cu oznacza, że część z tych polaronów może być niestabilnymi CC zanikającymi z czasem milisekundowym lub większym, a także stabilnych CC. Brak jest takiej pozostałości dla LN:Fe. Takie związane polarony powstają w pobliżu defektów stabilizujących ich ładunek i nie biorą udziału w procesie migracji. Jednocześnie część swobodnych polaronów  $(\text{Nb}_{\text{Li}})^{4+}$  i  $\text{O}^-$  może być w trakcie migracji uwięziona w okolicy centrów stabilizujących ich ładunek.

Praktycznie taka sama pozostałość niestabilnej AA po czasie  $5 \mu\text{s}$  w czystym LN dla obszaru pasm absorpcji obu polaronów ( $\sim 37\%$  dla kinetyki zanikania mierzonej przy  $13000 \text{ cm}^{-1}$  i  $\sim 43\%$  dla  $20000 \text{ cm}^{-1}$ ) potwierdza, że ostatnim etapem wielokrotnego procesu wychwytu i migracji swobodnego polaronu  $(\text{Nb}_{\text{Li}})^{4+}$  jest jego rekombinacja ze swobodnym polaronem dziurowym. W przypadku LN:Cu proces zaniku absorpcji przebiega analogicznie, z tą różnicą, że rekombinacja dotyczy głównie polaronu  $(\text{Nb}_{\text{Li}})^{4+}$  oraz związanego polaronu dziurowego, a znaczna część swobodnych polaronów  $\text{O}^-$  jest ostatecznie wychwytywana przez centra pułapkowe i w konsekwencji z dużym prawdopodobieństwem tworzy stabilne CC.

## 7. PODSUMOWANIE

Szerokie pasma absorpcji występujące w widmach kryształów YAP i YAP:Pr „*as-grown*” są wynikiem obecności tworzących się w procesie wzrostu CC takich jak F,  $\text{O}^-$  związanych z defektem podsięci kationowej [ $\text{F}^+\text{Ca}^{2+}$ ] i [ $\text{O}^-\text{Ca}^{2+}$ ], a także niekontrolowanych domieszek w postaci jonów żelaza. Centra te są charakterystyczne także dla kryształów domieszkowanych jonami ziem rzadkich, z wyłączeniem ceru. W widmie kryształu YAP:Pr,Ca „*as-grown*” widoczne jest jedynie szerokie pasmo absorpcji centrów [ $\text{F}^+\text{Ca}^{2+}$ ], co oznacza, że dla podwyższonych koncentracji jonów

dwuwartościowych powstają jedynie kompleksowe CC. Domieszkowanie jonami ceru zapobiega tworzeniu wzrostowych centrów barwnych.

Wzrostowe centra barwne nie występują dla kryształów LN otrzymywanych w atmosferze powietrza (lekko utleniającej). Wzrost lub powzrostowe wygrzewanie monokryształów LN w atmosferze redukcyjnej (lub próżni) prowadzi do tworzenia centrów typu F oraz bipolaronów  $(\text{Nb}_{\text{Li}})^{4+} - (\text{Nb}_{\text{Nb}})^{4+}$ .

Na skutek napromieniowania kwantami gamma, światłem UV, elektronami lub szybkimi neutronami z fluencją nieprzekraczającą  $10^{16}$ - $10^{17}$   $\text{cm}^{-2}$  w badanych niedomieszkowanych kryształach YAP i LN ma miejsce jonizacja podsięci tlenowej prowadząca do zmiany ładunku defektów genetycznych oraz zanieczyszczeń, głównie jonów żelaza, co skutkuje tworzeniem stabilnych centrów barwnych mających pasma absorpcji w szerokim zakresie od nadfioletu do podczerwieni. Tworzone CC są związane głównie z podsięcią tlenową badanych kryształów.

W niedomieszkowanych kryształach LN i YAP napromieniowanych kwantami gamma, a także elektronami lub neutronami przy fluencji mniejszej od  $10^{16}$   $\text{cm}^{-2}$  powstają następujące stabilne CC:

1. W kryształach LN - związane polarony dziurowe (centra  $\text{O}^-$  stabilizowane zniekształceniami sieci), bipolarony  $(\text{Nb}_{\text{Li}})^{4+} - (\text{Nb}_{\text{Nb}})^{4+}$ , centra dziurowe zlokalizowane na wakansie litowym.
2. W kryształach YAP centra F (max absorpcji w pobliżu  $25000$   $\text{cm}^{-1}$ ) oraz  $\text{O}^-$  związanych z defektem podsięci kationowej lub jonem  $\text{Ca}^{2+}$  ( $32000$ - $30000$   $\text{cm}^{-1}$  i  $25000$   $\text{cm}^{-1}$ ).

Jony ziem rzadkich (z wyjątkiem ceru) nie zmieniają w LN i YAP swojej wartościowości w procesie napromieniowania kwantami gamma elektronami lub neutronami. Domieszkowanie kryształów LN jonami ziem rzadkich zwiększa intensywność AA powstającej pod wpływem kwantów gamma. Obecność tych jonów w kryształach LN prowadzi do wzrostu koncentracji defektów genetycznych oraz powstawania defektów kompleksowych  $(\text{RE}_{\text{Li}})^{2+} - (\text{V}_{\text{O}})^{2+}$ . W oparciu o te defekty, w procesie napromieniowania ma miejsce tworzenie większej (w porównaniu do czystego LN) liczby indukowanych CC. Większa wartość AA napromieniowanych kryształów domieszkowanych w stosunku do czystych występuje także dla YAP, jednakże mechanizm tego wzrostu jest niejasny.

Domieszkowanie kryształu YAP jonami ceru zwiększa jego odporność radiacyjną, zapobiegając tworzeniu CC w trakcie napromieniowania.

Jony grupy żelaza (Cu i Fe) biorą aktywny udział w procesie powstawania zmian absorpcji kryształu LN. Wychwytują one elektrony powstające w wyniku jonizacji podsięci tlenkowej kryształu, zmniejszając przy tym swoją wartościowość ( $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Cu}^+$ ), co prowadzi do charakterystycznych pasm absorpcji. Dla LN:Cu zaobserwowano ciekawy efekt progowy – dla zawartości miedzi większej lub równej 0,05% zmiany absorpcji w procesie napromieniowania nie powstają. W przypadku YAP szczególnie istotna jest obecność zanieczyszczeń w postaci jo-

nów żelaza, które zmieniając swoją wartościowość prowadzą do wyraźnych zmian absorpcji w obszarze liczb falowych powyżej  $40000\text{ cm}^{-1}$ .

Rola optycznie obojętnych (tj. nie mających własnych pasm absorpcji) domieszek dwuwartościowych ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) w procesie powstawania CC w trakcie napromieniowania kwantami gamma, światłem UV, elektronami lub szybkimi neutronami z fluencją nieprzekraczającą  $10^{16}$ - $10^{17}\text{ cm}^{-2}$  jest różna dla obu kryształów. Obecność stabilnej ładunkowo domieszki dwuwartościowej w kryształach YAP prowadzi do tworzenia defektów kompleksowych m.in.  $[\text{Ca}^{2+}\text{F}^+]$  mających własne pasma absorpcji. W przypadku kryształów LN domieszkowanie dwuwartościowymi jonami magnezu zapobiega częściowo tworzeniu defektów genetycznych zmniejszając w porównaniu do czystych kryształów intensywność AA. Ten sam efekt pojawia się dla kryształów współdomieszkowanych jonami ziem rzadkich i magnezu.

Napromieniowanie kryształów LN i YAP wysokoenergetycznymi elektronami ( $E > 1,3\text{ MeV}$ ) lub szybkimi neutronami (o średniej energii  $2\text{ MeV}$ ) z fluencją powyżej  $10^{16}$  –  $10^{17}\text{ cm}^{-2}$ , prowadzi do tworzenia CC na RDD. Obserwowane dla dużych wartości fluencji neutronów lub elektronów przesunięcie krótkofalowej krawędzi absorpcji kryształów YAP i LN w kierunku długofalowym jest wynikiem tworzenia w procesie napromieniowania defektów kompleksowych  $[\text{V}_k\text{V}_o]$ , absorbujących w pobliżu krótkofalowej krawędzi absorpcji. Pojawienie się AA w badanych kryształach pozostaje w ścisłym związku z tworzeniem RDD oraz z kompleksów  $[\text{V}_k\text{V}_o]$ . Obserwowane przez nas zmiany absorpcji kryształów LN występujące w procesie napromieniowania wysokoenergetycznymi elektronami lub szybkimi neutronami, dla wysokich dawek promieniowania, mogą być rezultatem tworzenia centrów barwnych typu F (centrów F i  $\text{F}^+$  związanych z defektem sieci krystalicznej) oraz kompleksowych CC  $[\text{V}_L\text{F}^+]$ . Intensywny wzrost absorpcji w obszarze przezroczystości kryształów YAP, widoczny po napromieniowaniu szybkimi neutronami z fluencją większą od  $10^{17}\text{ cm}^{-2}$ , jest wynikiem tworzenia (w oparciu o RDD) centrów typu F, centrum  $\text{F}^+$  lub  $\text{O}^-$  stabilizowanych kompleksem  $[\text{V}_o\text{V}_k]$ .

Oprócz centrów stabilnych, w kryształach YAP i LN pod wpływem napromieniowania impulsową wiązką elektronów o energii  $250\text{ keV}$  i czasie trwania impulsu  $10\text{ ns}$ , tworzą się niestabilne CC absorbujące głównie w obszarze widzialnym i bliskiej podczerwieni. Centra te powstają na drodze szybkich procesów nanosekundowych takich jak jonizacja podsieci tlenowej i defektów genetycznych oraz wychwyty nośników ładunku przez defekty genetyczne. Centrami tymi w YAP są centra F ( $24000$ - $22000\text{ cm}^{-1}$ ) oraz  $\text{F}^+$  lub  $\text{O}^-$  (max absorpcji w obszarze  $20000$ - $12000\text{ cm}^{-1}$ ). Centra te i położenie pasm absorpcji są charakterystyczne także dla kryształów granatów (przykładowo dla GGG max. absorpcji centrów F leży w obszarze  $25000$ - $21000\text{ cm}^{-1}$  zaś  $\text{F}^+$  i  $\text{O}^-$   $17000$ - $14000\text{ cm}^{-1}$ ). Niestabilne centra  $\text{F}^+$  powstają także w YAP przy pobudzeniu laserem argonowym lub promieniowaniem UV.

Dla kryształów LN (czystych jak i domieszkowanych Cu i Fe) napromieniowanych elektronami oprócz niestabilnych centrów  $\text{O}^-$  (absorpcja w okolicy  $13000\text{ cm}^{-1}$ )

zaobserwowano niestabilne polarony elektronowe  $(Nb_{Li})^{4+}$  absorbujące w zakresie 22000-18000  $cm^{-1}$ . Brak jest natomiast centrów  $F^+$ .

Zanik niestabilnych CC w badanych kryształach odbywa się najprawdopodobniej na drodze uwalniania elektronu lub dziury odpowiednio przez centra elektronowe lub dziurowe, a także wychwyty przez te centra odpowiednio dziur lub elektronów i ich wzajemnej rekombinacji. W przypadku LN dodatkowo w grę może wchodzić wzajemna rekombinacja swobodnych polaronów dziurowych i elektronowych.

## PODZIĘKOWANIE

*Składamy serdeczne podziękowania: dr L. Grigorjewej i dr D. Millersowi (Instytut Fizyki Ciała Stałego Uniwersytetu Łotewskiego w Rydze) za umożliwienie pomiarów niestabilnej AA i udostępnienie mi instrukcji do stanowiska pomiarowego; prof. S. Ubiškemu, dr. D. Sugakowi (Uniwersytet Lwowski) i prof. N. Minorova-Ulmane (Instytutu Fizyki Ciała Stałego Uniwersytetu Łotewskiego w Rydze) za umożliwienie napromieniowania próbek.*

## LITERATURA

- [1] Kaminski A.A.: Laser crystals, their physics and properties”, Springer-Verlag Berlin, 1990
- [2] Kuźminov Ju.S: Elektrooptičeskij i neunejno-optičeskij kristall niobata litija, „Nauka” Moskwa, 1987
- [3] Dmitrev V. G., Gurradyan G. G., Nigogosyan D. N.: Handbook of nonlinear optical crystals, Springer-Verlag Berlin, 1991
- [4] Globus M. E., Grinev B.V.: „Neorganičeskie scintiljatory: novye i tradicionnye materialy, «Akta» Charków, 2000
- [5] Kaminski A. A.: Crystalline lasers - physical processes and operating schemes, „CRC Press, Boca Raton” New York, London, Tokyo, 1996
- [6] Noginov M. A., Noginova N., Curley M., Kukhtarev N., Caulfield H. J., Venkatesvarlu P.: Optical characterization of Mn :  $YAlO_3$  material for holographic recording and data storage, *J. Opt. Soc. Am. B.* 15(5), (1998), 1463-1467
- [7] Loutts G. B., Warren M., Taylor L., Rakhimov V, Ries H. R., Miller G., Noginov M. A., Curley M., Noginova N., Kukhtarev N., Caulfield H. J., Venkateswarlu P.: Manganese - doped yttrium orthoaluminate: potential material for holographic recording and data storage, *Phys. Rev. B* 57(7), (1998), 3706-3709
- [8] Mares J. A., Cechova N., Nikl M., Kvapil J., Kratky R., Pospisil J.: Cerium doped  $RE^{3+}$ :  $AlO_3$  perovskite scintillators: spectroscopy and radiation induced defects, *J. Alloys and Comp.* 275-277, (1998), 200-204

- [9] Slunga E., Cederwall B., Ideguchi E., Kerek A., Klamra W., J. van der Marel, Novak D., Norlin L. O.: Scintillation response of BaF<sub>2</sub> and YAlO<sub>3</sub>:Ce (YAP:Ce) to energetic ions, *Nucl. Instr. & Meth. Phys. Res. A* 469, (2001), 70-76
- [10] Wojtowicz A. J., Glodo J., Lempicki A., Brecher C.: Recombination and scintillation processes in YAlO<sub>3</sub>:Ce, *J. Phys. Condens. Matter.*, 10, (37), (1998), 8401-8415
- [11] Baccaro S., Blazek K., F. De Notaristefani, Maly P., Maresh J. A., Pani R., Pallegriani R., Sulori A.: Scintillation properties of YAP:Ce, *Nucl. Instr. & Meth. Phys. Res. Accelerators Spectrometers Detectors & Associated Equipment*, 361, (1-2), (1995), 209-215
- [12] Lee M., Takekawa S., Furukawa Y., Kitamura K., Hatano H., Tanaka S.: Nonvolatile two-color holographic recording in Tb-doped LiNbO<sub>3</sub>, *Appl. Phys. Letters*, 76, (13), (2000), 1653-1655
- [13] Adibi A., Buse K., Psaltis D.: Two-center holographic recording, *J. Opt. Soc. Am. B*, 18, (5), (2001), 584-601
- [14] Buse K., Jerman F., Kratzing E.: Infrared holographic recording in LiNbO<sub>3</sub>:Fe and LiNbO<sub>3</sub>:Cu, *Optical Materials*, 4, (1995), 237-240
- [15] Ross G. W., Pollnau M., Smith P. G. R., Clarkson W. A., Britton P. E., Hanna D.C.: Generation of high-power blue light in periodically poled LiNbO<sub>3</sub>, *Opt. Lett.*, 23, (3), (1998), 171-173
- [16] Myers L., Eckardt R. C., Fejer M., Byer R. L., Bosenberg W. R., W. Pierce J.W.: Quasi-phase-matched optical parametric oscillators in bulk periodically poled LiNbO<sub>3</sub>, *J. Opt. Soc. Am. B*, 12, (1995), 2102-2116
- [17] Sohler W.: Erbium-doped lithium niobate waveguide devices, *IEEE Lasers and Electro-Optics Society*, 2, (1995), 283-284
- [18] Lallier E., Pachole J. P., Papuchon M., Micheli M., Li M. J., He Q., Ostrowsky D.B., Grezes-Besset C., Pelletier E.: Nd:MgO:LiNbO<sub>3</sub> waveguide laser and amplifier, *Opt. Lett.*, 15, (12), (1990), 682-684
- [19] Amin J., Aust J. A., Veasey D. L., Sanfard N. A.: Dual wavelength 980 nm pumped Er/Yb-codoped waveguide laser in Ti:LiNbO<sub>3</sub>, *Electron. Lett.*, 34, (5), (1998), 456-458
- [20] Bermudez V., Company J., Garcia-Sole J., Dieguez E.: Growth and second harmonic generation characterization of Er<sup>3+</sup> doped bulk periodically poled LiNbO<sub>3</sub>, *Appl. Phys. Lett.*, 73, (5), (1998), 593-595
- [21] Jaque D., Sanz-Garcia J. A., Capmany J., Garcia Sole J.: Continuous wave laser radiation at 693 nm from LiNbO<sub>3</sub>:ZnO:Nd<sup>3+</sup> nonlinear laser crystals, *Appl. Phys. B, Laser and Optics B*, 70, (2000), 483-486
- [22] Li R., Wang Ch. J., Liang X., Peng K., Xu G.: CW Nd:Mg:LiNbO<sub>3</sub> self-frequency-doubling laser at room temperature, *IEEE J. Quantum Elect.*, 29, 9, (1993), 2419-2420
- [23] Brioschi F., Caridi A., Cereda E., Marazzan G. M., Zanzottera E.: Radiation effects on laser crystals for space applications, *Nucl. Instr. & Meth. Phys. Res. B - Beam Interactions with Materials & Atoms B*, 66, 3, (1992), 357-360
- [24] Rose T. S., Hopkins M. S., Fields R. A.: Characterization and control gamma and proton radiation effects on the performance of Nd:YAG and Nd:YLF lasers, *IEEE J. Quantum Elect.*, 31, 9, (1995) 1593-1602

- [25] Ashurov M. Kh., Naselski S. P., Rustamov I. R., Smirnov V. A., Umyskov A. F., Shcherbakov I. A.: Influence of the spectral composition of the pump radiation on the lasing and the spectral-luminescence characteristics of a YAP:Nd, *Sov. J. Quantum Elect.*, 20, 11, (1990), 1353-1356, *Kvant. Elektronika*, 17, 11, (1990), 1445-1448
- [26] Sugak D., Matkovskii A., Durygin A., Suchocki A., Solski I., Ubizskii S., Kopczyński K., Mierczyk Z., Potera P.: Influence of color centers on optical and lasing properties of the gadolinium gallium garnet single crystal doped with Nd<sup>3+</sup> ions, *J. Luminescence*, 82, (1999), 9 -15
- [27] Harada M., Sukurai K., Saitoh K., Kishimoto S.: Fast signal processing of yttrium-perovskite:Ce detector for synchrotron x-ray experiment, *Review Sci. Instr.*, 72, 11, (2001), 4308-4311
- [28] Fyodorov A. A., Trower W. P., Zuevsky R. F., A broad range YAP-plastic photoswitch dosimeter, *Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Res. B*, 134, (1998), 413-417
- [29] Lee M., Takekawa S., Furukawa Y., Kitamura K., Hatano H.: Quasinondestructive holographic recording in photochromic LiNbO<sub>3</sub>, *Phys. Rev. Letts*, 84 (5), (2000), 875-878
- [30] Matkovskij A. O., Sutak D.Ju., Uzbizskij S. B., Špotjuk O. I., Černyj E. A., Vakiv I.M., Morkichij V A.: Vozdejstvie ionizirajuščich izlučenij na materialy elektronnoj tehniki, „Svit” Lwów, 1994
- [31] Gafurov V. G., Kučerov V. I.: Uprugie i pezoelektričeskie svojstva oblučennogo niobata litija, *Fizika Tverdego Tela*, 28, 7, (1986), 2264-2266
- [32] Ishikawa N., Iwase A., Chimi Y., Michikami O., Wakana H., Kambara T.: Defect production induced by primary ionization in ion-irradiated oxide superconductors, *J. Phys. Soc. of Japan*, 69, 11, (2000), 3563-3575
- [33] Švarc K. K., Ekmanis Ju. A.: Delektričeskie materialy: radiaconnye processy i radio-cionnaja stokost', Zinatne, Riga, 1989
- [34] Mironova N.A., Ulmanis U. A.: Radioconnyje defekty i iony metallov grupy železa i oksidach, Zinatne, Riga, 1988
- [35] Abe H., Yamamoto S., Naramoto H.: Amorphization in aluminium oxide induced by ion irradiation, *Nucl. Instr. & Meth. Phys. Res. B*, 127-128, (1997), 170-175
- [36] Konings R. J. M., Bakker K., Boshoven J. G., Conrad R., Hein H.: The influence of neutron irradiation on the microstructure of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> and CeO<sub>2</sub>, *J. Nucl. Materials*, 254, (1998), 135-142
- [37] Yasuda K., Kinoshita Ch., Ohmura M., Abe H.: Production and stability of dislocation loops in an MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system under concurrent irradiation with ions and electrons, *Nucl. Instr. & Meth. Phys. Res. B*, 166-167, (2000), 107-104
- [38] Matkovski A., Durygin A., Suchocki A., Sugak D., Neuroth G., Wallrafen F., Grabovskii V., Solski I.: Photo and gamma induced color centers in the YAIO<sub>3</sub> and YAIO<sub>3</sub>:Nd single crystals, *Optical Materials*, 12, (1999), 75-81
- [39] Sugak D., Matkovskii A., Savitskii D., Durygin A., Suchocki A., Zhydachevskii Y., Solskii I., Stefaniuk I., Wallrafen F.: Growth and induced color centers in YAIO<sub>3</sub>:Nd single crystals, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 184, 1, (2001), 239-250
- [40] Ryabov A. I., Pirogova G. N., Kritskaya V. E., Stelmakh N. S., Sorokin V. M., Ermakov G. A., Akkerman V. A.: Effect of heat treatment on the radiation-optical properties of



- yttrium aluminate, *Inorganic Materials* (USA), 28, 1, 1992, 146-149 [Neorganičeskie Materialy], 28, 1, (1992), 178-181
- [41] Arizmendi L., Cabrera J. M., Agullo-Lopez F.: Defects induced in pure and doped  $\text{LiNbO}_3$  by irradiation and thermal reduction, *J. Phys. C. Solid State Phys.*, 17, (1984), 515-529
- [42] Volk T. R., Rubinina N. M.: X-ray and UV influence on the optical absorption spectra of the non-photorefractive lithium niobate, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 108, 1988, 437-442
- [43] Kaczmarek S. M.: Stability investigations of pure and doped with Cu, Fe and Cr ions lithium niobate single crystals for optical applications, *Biuletyn WAT*, 50, 6, (2001), 21-34
- [44] Sulc M., Nikl M., Vognar M., Nejezchleb K., Blazek K.: Kinetics of induced absorption phenomena in  $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$  scintillators, *Radiation Effects and Defects in Solids*, 157, (2002), 963-968
- [45] Sorescu M., Barrie J. D., Martin J. J., Knobe E. T.: Modification of structural and optical properties of iron-doped lithium niobate by pulsed excimer laser irradiation, *Solid State Comm.* 94, 5, (1995), 407-411
- [46] Lin L., Lehui Z., Zulun W., Xiaotian Q.: Investigation on crystal growth and color center of substituted garnet crystals, *Mater. Res. Bull.*, 24, 8, (1989), 1011-1016
- [47] Vasylechko L., Matkovskii A., Savvitskii D., Suchocki A., Walraffen F.: Crystal structure of  $\text{GdFeO}_3$ -type rare earth gallates and aluminates, *J. Alloys & Comp.*, 291, (1999), 57-65
- [48] Geller S., Wood E. A.: Crystallographic studies of perovskite-like compounds. Rare earth orthoferrites and  $\text{YFeO}_3$ ,  $\text{YCrO}_3$ ,  $\text{YAlO}_3$ , *Acta Crystallogr.*, 9, (1956), 563-568
- [49] Diehl R., Brant G.: Crystal structure refinement of  $\text{YAlO}_3$  a promising laser material, *Mater. Res. Bull.* 10, (1975), 85-90
- [50] Matkowski A., Potera P.: Tlenkowe materiały laserowe, Wydawnictwo Uniwersytetu Rzeszowskiego, Rzeszów, 2006
- [51] Kvapil J., Kvapil J., Perner B., Manek B., Blazek K., Hendrich Z.: Nonstoichiometric defect in YAG and YAP, *Cryst. Res. Technol.*, 20, 4, (1985), 473-478
- [52] Cockayne B., Lent B., Abel J. S., Harris I. R.: Cracking in yttrium orthoaluminate single crystals, *J. Mater. Sci.* 8, (1973), 871-875
- [53] Gansheng L., Xibin G., Jian L., Zhenzhu S., Jinhua W., Ying Ch., Jinfeng Ch.: Application of several new procedures to improve the quality of Czochralski grown  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAlO}_3$  crystals, *J. Cryst. Growth*, 118, (1992), 371-376
- [54] Gansheng L., Zhenzhu S., Xibin G., Jinhua W., Ying Ch., Jinfeng Ch.: Growth and characterization of high-quality  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$  laser crystals, *J. Cryst. Growth*, 106, (1990), 524 - 530
- [55] Savitskii D., Vasylechko L., Matkovskii A., Solskii I., Sugak D., Suchocki A., Wallraffen F.: Growth and properties of  $\text{YAlO}_3:\text{Nd}$  single crystals, *J. Cryst. Growth* 209, 4, (2000), 874 - 882
- [56] Neuroth G., Wallraffen F.: Czochralski growth and characterisation of pure and doped  $\text{YAlO}_3$  single crystals, *J. Cryst. Growth*, 198/199, (1999), 435-439
- [57] Kuklija M. A.: Defect calculations for yttrium aluminium perovskite and garnet crystals, Defects and surface-induced effect in advanced perovskites, edited by G.Borsel et. al., (2000), 61-66

- [58] Grabmaier B. C., Wersing W., Koestler W.: Properties of undoped and MgO-doped  $\text{LiNbO}_3$ ; correlation on the defect structure, *J. Cryst. Growth*, 110, (1991), 339-347
- [59] Schirmer O. F., Thiemman O., Wochlecke M.: Defects in  $\text{LiNbO}_3$  – I Experimental aspects, *J. Phys. Chem. Solids*, 52, (1991), 185-200
- [60] Bojarski Z., Gigla M., Stróż K., Surowiec M.: Krystalografia. Podręcznik wspomagany komputerowo, PWN, Warszawa, 2001
- [61] Weis R. S., Gaylord T. K.: Lithium niobate: Summary of physical properties and crystal structure, *Appl. Phys. A*, 37, (1985), 191-203
- [62] Iyi N., Kitamura K., Izumi F., Yamamoto J. K., Hayashi T., Asano A., Kimura S.: Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions, *J Solid State Chem.* 101, (1992), 340-352
- [63] Grachev V. G., Malavichko G. I., Schirmer O.: Interrelation of intrinsic defect-congruent, stoichiometric, and regularly ordered lithium niobate, *Appl. Phys. B* 68, (1999), 785-793
- [64] Leroux Ch., Nihoul G., Malovichko G., Grachev V., Boluestei C.: Investigation of correlated defects in non-stoichiometric lithium niobate by high resolution electron microscopy”, *J. Phys. Chem. Solids*, 59, 3, (1998), 311-319
- [65] Iyi N., Kitamura K., Yajima Y., Kimura S., Fukawa Y., Sato M.: Defect structure model of MgO-doped  $\text{LiNbO}_3$ , *J. Solid State Chem.*, 118, (1995), 148-152
- [66] Muller M., Schirmer O. F.: Microscopic structure of  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  related defects in reduced undoped  $\text{LiNbO}_3$ , *Ferroelectrics*, 125, (1992), 319-324
- [67] Lorenzo A., Loro H., Munoz Santiuste J. E., Terrile M. C., Boulon G., Bausa L. E., Garcia-Sole J.: RBS/channeling to locate active ions in laser materials: application to rare earth activated  $\text{LiNbO}_3$ , *Optical Materials*, 8, (1997), 55-63
- [68] Lorenzo A., Jafferic H., Roux B., Boulon G., Garcia-Sole J.: Lattice location of rare earth ions in  $\text{LiNbO}_3$ , *Appl. Phys. Lett.*, 67, 25, (1995), 3735-3737
- [69] Garcia-Sole J., Bausa L. E., Jaque D., Montoya E., Murrieta H., Jaque F.: Rare earth and transition metal ion centers in  $\text{LiNbO}_3$ , *Spectrochimica Acta Part A*, 54, (1998), 1571-1581
- [70] Kovacs L., Rebouta L., Soares J. C., M. F. de Silva, Hage-Ali M., Stoquert J. P., Siffert P., Sanz-Garcia J. A., Corradi G., Szaller Zs., Polgar K.: On the lattice site of trivalent dopants and the structure of  $\text{Mg}^{2+}\text{-OH}^-\text{-M}^{3+}$  defects in  $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$  crystals, *J. Phys.-Cond. Matter.*, 5, 7, (1993), 781-794
- [71] Grachev V., Malavichko G., Schirmer O.: Models of axial and low symmetry impurity centers in lithium niobate crystals derived from EPR and ENDOR data, *Radiation Effects & Defects in Solids*, 150, (1999), 277-280
- [72] Zhydachevski Ya. A., Matkovskii A. O., Sugak D. Yu., Potera P., Pracka I., Łukasiewicz T., Solski I. M., Mierczyk Z.: Radiation and optical properties of the  $\text{LiNbO}_3$  crystals doped with d- and f- elements, *J. Phys. Stud.*, 5, 1, (2001), 19-23
- [73] Sugak D. Yu., Matkovskii A. O., Frukacz Z., Durygin A. N., Suhocki A., Łukasiewicz T., Solskii I. M., Oliinyk V. Ya., Shakhov A. P.: Effect of gamma irradiation and annealing on the optical properties of  $\text{YAIO}_3$ ,  $\text{YAIO}_3\text{:Nd}$ ,  $\text{YAIO}_3\text{:Er}$  crystals, *Inorganic Materials*, 33, 6, (1997), 626-632

- [74] Stelmakh N. S., Ryabov A. I., Pirogova G. N.: Mechanism for temperature changes in the absorption spectra of gamma - irradiated yttrium aluminum garnet and yttrium aluminate, *Inorganic Materials*, 28, 2, (1992), 295-299
- [75] Vahidov Sh. A., Esemuratov B., Ibragimova E. M., Rakov A. F.: Radiation stimulated effect in oxygen crystals and glasses, Fan, Taskent, 1977
- [76] Kovaleva N. S., Mochalov I. V.: Formation of color centers in yttrium orthoaluminate crystals, *Kvantovaja Elektronika*, 5, 12, (1978), 2533-2537
- [77] Skvortsova V., Mironova-Ulmane N., Matkovskii A., Ubizski S.: Radiation induced defects in yttrium aluminium perovskite, *Defects and Surface-Induced Effects in Advanced Perovskites* (editor G. Borshel, Kluwer Academic Publisher, 2000, 399-404)
- [78] Bernhardt H.: On the coloration behaviour of undoped  $\text{YAlO}_3$  crystals, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 21, 1, 1974, 95-98
- [79] Schirmer O. F., Blazey K. W., Berlinger W., Diehl R.: ESR and optical absorption of bound-small polaron, *Phys. Rev. B*, 11, 11, (1974), 4201-4211
- [80] Ubizskii S. B., Matkovskii A. O., Mironova-Ulmane N., Skvortsova V., Suchocki A., Zhydachevskii Y. A., Potera P.: Displacement defect formation in oxide crystals under irradiation, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 177, (2000), 349-366
- [81] Matkovskii A., Potera P., Sugak D., Zhydachevskii Yu. A., Bolshakova I., Loutts G., Pracka I.: Influence of impurity ions on the radiation induced optical absorption in  $\text{YAlO}_3$  and  $\text{LiNbO}_3$  crystals, *Radiation Effects & Defects in Solids*, 155, 1-4, (2001), 61-64
- [82] Hodgson E. R., Agullo-Lopez F.: Oxygen vacancy centers induced by electron irradiation in  $\text{LiNbO}_3$ , *Solid State Comm.*, 64, 6, (1987), 965-968
- [83] Karaseva L. G., Bondarenko G. P., Gromov V. V.: Investigation of optical active centres of the irradiated lithium niobate, *Rad. Phys. Chem.*, 10, (1977) 241-245
- [84] Hodgson E. R., Agullo-Lopez F.: Displacement damage in  $\text{LiNbO}_3$ , *Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Res. B*, 32, (1998) 42-44
- [85] Pracka I., Bajor A., Kaczmarek S. M., Świrkowicz M., Kaczmarek B., Kisielewski J., Łukasiewicz T.: Growth and characterization of  $\text{LiNbO}_3$  single crystals doped with Cu and Fe ions, *Cryst. Res. Technol.* 34, 5-6, (1999), 627-634
- [86] Vartanjan E.S., Ovsepjan R. K., Pogosjan A. R., Timoffeev A.L.: Vlijanie gamma-oblučenija na fotorefraktivnye i fotoelektričkekie svojstva niobata litija, *Fizika Tvorego Telf*, 26, 8, (1984), 2418-2423
- [87] Youchum H. M., Ucer K. B., Williams R. T., Sheldon P. A., Nagirnyj V., Denks V., Grigorjewa L., Millers D., Kotomin E. A.: Short-pulse excitation and spectroscopy of  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{LiNbO}_3$ , and  $\text{KTiOPO}_4$ , *Radiation Effects & Defects in Solids*, 150, (1999), 271-276
- [88] Linde D., Schirmer O. F., Kurz H., Intrinsic photorefractive effect of  $\text{LiNbO}_3$ , *Appl. Phys.*, 15, (1978), 153-156
- [89] Pareja R., Gonzalez R., Pedrosa M. A.: Study of thermochemically reduced and electron irradiated  $\text{LiNbO}_3$  single crystals by positron annihilation and optical absorption measurements, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 84, 1, (1988), 179-183
- [90] Halliburton L. E., Sweeney K. L., Chen C. Y.: Electron spin resonance and optical studies of point defects in lithium niobate, *Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Res. B*, 1 (1984), 344-347

- [91] Hodgson E. R., Agullo-Lopez F.: Colouring and annealing behaviour of electron irradiated  $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ , *J.Phys. Cond. Matter*, 3, (1991), 285-289,
- [92] Grigorjewa L., Millers D., Corradi G., Polgar K., Pankratov V.: Induced optical absorption and its relaxation in  $\text{LiNbO}_3$ , *Radiation Effect & Defects in Solids*, 150, (1999), 193-198
- [93] Grigorjewa L., Pankratov V., Millers D., Corradi G., Polgar K.: Relaxation of electronic excitations in  $\text{LiNbO}_3$  crystals, *Ferroelectrics*, 257, 1-4, (2001), 281-292
- [94] Kostritskii S. M., Sevostyanov O. G.: Influence of intrinsic defects on light-induced changes in the refractive index of lithium niobate crystals, *Appl. Phys. B* 65, (1997), 527-533
- [95] Kurz H., Kratzig E., Keune W., Engelmann H., Gonser U., Dischler B., Rauber A.: Photorefractive centers in  $\text{LiNbO}_3$ , studied by optical-, Mössbauer- and EPR-methods, *Appl. Phys.*, 12, 4, (1977) 355-368
- [96] Kaczmarek S. M., Berkowski M., Moroz Z., Warchol S.: Effect of annealing and irradiation on the optical properties of oxide crystals, *Acta Physica Polonica*, 96, 4-4, (1999), 417-427
- [97] Kaczmarek S. M.: Role of the type of impurity in radiation influence on oxide compounds, *Cryst. Res. Technol.*, 34, 5-6, (1999), 735-743
- [98] Pankratov V., Millers D., Grigorjeva L., Matkovskii A. O., Potera P., Pracka I., Łukasiewicz T.: The role of the Fe and Cu doping to electron-hole trapping and relaxation process in congruent  $\text{LiNbO}_3$ , *Optical Materials*, 22, 3, (2003), 257-262
- [99] Garcia-Cabanes A., Dieguez E., Cabrera J. M., Agullo-Lopez F.: Contributing bands to the optical absorption of reduced  $\text{LiNbO}_3$ : thermal and optical excitation, *J. Phys. Cond. Matter.*, 1, (1989) 6453-6462
- [100] Koppitz J., Schirmer O. F., Kuznetsov A. I.: Thermal dissociation of bipolarons in reduced undoped  $\text{LiNbO}_3$ , *Europhysics Lett.*, 4, 9, (1987), 1055-1059
- [101] Ho F. D.: Point-ion-lattice calculations on  $\text{F}^+$  centers in lithium niobate and lithium tantalate, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 114, (1982), 209
- [102] Matkovskii A., Potera P., Sugak D., Zhydachevskii Y., Pankratov V., Millers D., Grigorjeva L., Pracka I., Łukasiewicz T.: Transient and stable color centers in pure and Cu-doped  $\text{LiNbO}_3$ , *Cryst. Res. Technol.*, 38, 3-5, (2003), 388-393
- [103] Achmabullin I.Š., Goleniščev-Kumuzov, Migačev S.A., Mironov S.P.: Optičečke spektry ionov železa w  $\text{LiNbO}_3$ , *Fizika Tvordego Tela*, 37, 2 (1995), 415-421
- [104] M. Wiśniewska, A. J. Wojtowicz, T. Łukasiewicz, Z. Frukacz, Z. Gałazka, M. Malinowski, „Radio- and VUV -excited luminescence of YAP:Ce, YAP:Pr and YAG:Pr”, *Proceedings of SPIE* 4412 (2001), 351-356
- [105] Matkovskii A., Potera P., Sugak D., Grigorjeva L., Millers D., Pankratov V., Suchocki A.: Stable and transient color centers in  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  crystals, *Crystal Research & Technology*, 39, 9, (2004), 788-795
- [106] Baryshevsky V. G., Korzhik M. V., Minkov B. I., Smirnova S. A., Fyodorov A. A., Dorenbos P., CWE. van Eijk: Spectroscopy and scintillation properties of cerium doped  $\text{YAlO}_3$  single crystals, *J. Phys-Cond. Matter.*, 5, 42, (1993), 7893-7902
- [107] Tomiki T., Ishikawa H., Tashiro T., Katsuren M., Yonesu A., Hotta T., Yabiku T., Akamine M., Futemma T., Nakaoka T., Miyazato I.:  $\text{Ce}^{3+}$  centers in  $\text{YAlO}_3$  (YAP) single crystals, *J. Phys. Soc. Japan*, 64, 11, (1995), 4422-4449

P. Potera, T. Łukasiewicz, M. Świrkowicz

- [108] Kaczmarek M., Łukasiewicz T., Pracka I., Jabłoński R., Boulon G., Kaczmarek B., Warchol S.: Radiation defects in Dy<sup>3+</sup> doped LiNbO<sub>3</sub> single crystals, *J. Alloys & Comp.*, 275-277, (1998), 105-108
- [109] Loro H., Voda M., Jaque F., Garcia-Sole J. A., Monuoz Santiuste J. E.: Polarized absorption of Nd<sup>3+</sup> in LiNbO<sub>3</sub>: effect of MgO codoping, *J. Applied Phys.*, 77(11), (1995) 5929-5935
- [110] G. Dominiak-Dzik, S. Gołąb I. Pracka, W. Ryba-Romanowski, „Spectroscopic properties and excited-state relaxation dynamic of Er<sup>3+</sup> in LiNbO<sub>3</sub>”, *Appl. Phys. A* 58, (1994), 551-555
- [111] Petrosjan A. K., Chačatarjan R.M., Šarojan E.G.: Effekt Jana-Tellera iona Cu<sup>2+</sup> v monokristalle LiNbO<sub>3</sub>, *Fizika Tvordego Tela*, 26, 1, (1984), 22-28
- [112] Clark M. G., Di Salvo F. J., Glass A. M., Peterson G. E.: Electronic structure and optical damage of iron-doped lithium niobate, *J. Chem. Physic*, 59, 12, (1973), 6209-6219
- [113] Frukacz Z., Łukasiewicz T., Matkovskii A., Pracka I., Sugak D., Solski I., Vasylechko L., Durygin A.: Effects of ionizing radiation on the optical absorption of LiNbO<sub>3</sub> and YAlO<sub>3</sub> single crystals, *J. Cryst. Growth*, 169, (1996), 98-101
- [114] Berben D., Andreas B., Buse K.: X-ray-induced photochromic effects in cooper lithium niobate crystals, *Appl. Phys. B* 72, (2001), 729-732
- [115] Potera P., Grigorjeva L., Matkovskii A., Millers D., Łukasiewicz T., Gałązka Z., Wojciechowski T.: Time resolved optical absorption in YAlO<sub>3</sub> crystals, *Radiation Measurements*, (2004), 38, (4-6), (2004), 371-374
- [116] Garmash V. M., Ermakov G. A., Lyubchenko V. M., Filimonov A. A.: Investigation of the influence of unstable defects on generation of laser radiation in YAG:Nd<sup>3+</sup>, *Sov. J. Quantum Elect.*, 16, 4,(1986), 558-560; *Kvantovaja Elektronika*, 13, 4, (1986), 855-857
- [117] Mori K.: Transient colour centres caused by UV light irradiation in yttrium aluminium garnet crystals, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 42, (1977), 375-384
- [118] Brannon P. J.: Transient radiation-induced absorption at 1061 nm in LiNbO<sub>3</sub> and MgO:LiNbO<sub>3</sub>, *IEEE Transaction on Nuclear Science*, 41, 3 (1994), 642-647
- [119] Berben D., Buse K., Wevering S.: Lifetime of small polarons in iron-doped lithium-niobate crystals, *J. Applied Physic*, 87, 3, (2000), 1034-1041

## **IONIZING RADIATION EFFECT ON OPTICAL PROPERTIES OF SOME ABO<sub>3</sub> CRYSTALS LITHIUM NIOBATE (LN) AND YTTRIUM ALUMINA (YAP)**

Comprehensive results of researches about influence of gamma quanta, UV, electrons and fast neutrons radiation on optical properties of undoped and doped multicomponents oxide single crystals ABO<sub>3</sub> type: yttrium alumina perovskite (YAP) and lithium niobate (LN). Changes of optical properties as effect of radiation are result

Wpływ promieniowania jonizującego na własności optyczne...

of colour centre creation by means of electric charge in genetic defects changes or creation of radiation defects with displacement.

**Keywords:** oxide crystal,  $ABO_3$ , optical properties