

УДК 535.376

**МЕХАНИЗМЫ ЗАПАСАНИЯ ЭНЕРГИИ В КРИСТАЛЛАХ
ФТОРИДА ЛИТИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ФЕМТОСЕКУНДНЫХ
ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ**

**¹Дресвянский В.П., ¹Моисеева М.А., ¹Глазунов Д.С., ²Chadraa В., ²Bukhtsooj О.,
²Naranbat В., ¹Мартынович Е.Ф.**

*¹Иркутский филиал ФГБУН «Института лазерной физики» Сибирского отделения
Российской академии наук, Иркутск, e-mail: filial@ilph.irk.ru;*

²Институт физики и технологии Монгольской академии наук

Представлены результаты исследований запасаения энергии при облучении диэлектрических кристаллов интенсивными фемтосекундными лазерными импульсами в режиме самофокусировки и филаментации излучения титан-сапфирового лазера. Аккумулированная кристаллом энергия высвечивалась при нагреве в виде термостимулированной люминесценции. Дефектами, индуцированными фемтосекундными лазерными импульсами, в исследуемых кристаллах являются центры окраски и дополнительные к ним дефекты дырочно-интерстициального типа. Механизм создания центров окраски под действием фемтосекундного лазерного излучения включает высоконелинейную генерацию электронно-дырочных пар в области прохождения филаментов, их рекомбинацию с образованием анионных экситонов, распад экситонов на френкелевские пары по механизму Лушчика-Витола-Херша-Пули, перезарядку компонентов этих пар, их миграцию, агрегацию и ассоциацию. При термовысвечивании происходит освобождение междоузельных анионов, которые выполняют роль кинетических частиц. Рекомбинируя с агрегатными электронными центрами окраски, они понижают их степень агрегации последних, обеспечивают возбуждение вновь образовавшихся центров окраски и испускание ими термостимулированной люминесценции.

Ключевые слова: люминесценция, центр окраски, импульс, фемтосекунда, лазер, диэлектрик.

**ENERGY STORAGE MECHANISMS IN LITHIUM FLUORIDE
CRYSTALS BY FEMTOSECOND LASER PULSES**

**¹Dresvjanskij V.P., ¹Moiseeva M.A., ¹Glazunov D.S., ²Chadraa В., ²Bukhtsooj О.,
²Naranbat В., ¹Martynovich E.F.**

*¹Irkutsk branch FGBUN Institute of Laser Physics, Siberian Branch of the Russian Academy
of Sciences, Irkutsk, e-mail: filial@ilph.irk.ru;*

²Institute of Physics and Technology, Mongolian Academy of Science

The results of energy storage investigations during irradiation of dielectric crystals by intense femtosecond laser pulses of the Ti: sapphire laser in the mode of self-focusing and filamentation are presented. Accumulated crystal energy lights up when heated in the form of thermally stimulated luminescence. Defects induced by femtosecond laser pulses in these crystals are color centers and additional to them hole-interstitial type defects. Color centers creation produced mechanism by femtosecond laser radiation includes highly nonlinear generation of electron-hole pairs in the filaments passage field, their recombination with the formation of anionic excitons, excitons decay into Frenkel pair mechanism Lushchik-Vitola-Hersh-bullets, reloading components of these pairs, their migration, aggregation and association. When thermoluminescence is released interstitial anions, which act as kinetic particles. When they recombine with electronic aggregate color centers, they lower the degree of aggregation of the latter, provide stimulation of the newly formed color centers and the emission by them thermoluminescence.

Keywords: luminescence, color center, pulse, femtosecond, laser, dielectric

Диэлектрические среды обладают широким спектральным диапазоном прозрачности от вакуумного ультрафиолета до средней ИК-области. Видимое и ближнее ИК-излучение, генерируемое стандартными фемтосекундными лазерами, в линейном режиме возбуждения вообще не поглощается такими средами. Однако при большой интенсивности лазерного излучения начинаются процессы высоконелинейного взаимодействия света и вещества. Нелинейное поглощение света обеспечивается возбуждением электронной подсистемы диэлектрика, в основном, электронно-дырочными парами и экситонами [2]. В беспримесном совершенном диэлектрике, например, в ионном кристалле, запасаение энергии в виде собственных электронных возбуж-

дений возможно лишь в течение короткого времени жизни этих возбуждений. Более долговременная аккумуляция энергии на секунды, сутки и многие годы обеспечивается либо структурными преобразованиями в атомно-остовной подсистеме твердого тела в результате ее взаимодействия с возбуждениями электронной подсистемы, либо за счет введения легирующих добавок, формирующих глубокие ловушки для электронов и дырок [4]. Исследования термостимулированной люминесценции примесных кристаллов фторида лития с добавками магния и титана, используемых для изготовления детекторов радиации, облученных интенсивными фемтосекундными импульсами титан-сапфирового лазера, представлены авторами в работе [1].

В задачу данного исследования входило изучение механизмов взаимодействия электронной и атомно-остовной подсистем твердого тела, передачи энергии между ними, образования структурных дефектов, аккумулирующих энергию лазерного излучения, переноса этой энергии к центрам рекомбинации и ее высвечивания. При этом внимание акцентировалось на собственных, а не примесных возбуждениях и дефектах.

Исследования проведены на кристаллах фторида лития (ширина зоны запрещенных энергий ~ 14 эВ). Изучено неразрушающее взаимодействие предельно интенсивного лазерного излучения (энергия фотонов 1,3–1,5 эВ) с диэлектриками, при котором интенсивность импульсов уже достаточна для эффективного высоконелинейного поглощения света и возбуждения электронной подсистемы вещества, а энергия импульсов недостаточна для существенного нагрева, испарения, лазерного пробоя или иного разрушения образца. Для обеспечения такого режима использовалась малая длительность лазерных импульсов.

Материалы и методы исследования

Исследования проводились на широкозонных кристаллах фтористого лития, выращенных методом Киропулоса в воздушной атмосфере. Были изготовлены образцы в виде параллелепипедов с поперечным сечением около 10×10 мм и длиной 30–35 мм. Поверхности образцов представляли собой естественные сколы по плоскостям спайности, торцевые грани кристаллов, через которые вводилось лазерное излучение, были отполированы. Изначально образцы выглядят прозрачными и бесцветными. Предварительно измеренные спектры ИК-поглощения свидетельствовали о наличии примесей, идентифицируемых по литературным данным как кислородные примеси, включая ионы гидроксидов.

Эксперименты по облучению кристаллов фемтосекундным лазерным излучением проводились на установке, которая включала титан-сапфировый лазер, генерирующий импульсы длительностью 50 фс с энергией около 6 мДж, максимум спектра излучения данного лазера находится на длине волны 950 нм. Возбуждающее излучение фокусировалось с помощью линзы с фокусным расстоянием 425 мм.

Схема облучения приведена на рис. 1. В экспериментах был использован режим взаимодействия света с образцом, соответствующий условиям низкоапертурной внешней фокусировки, когда импульсы возбуждающего излучения лазера фокусируются с помощью линзы с большим фокусным расстоянием.

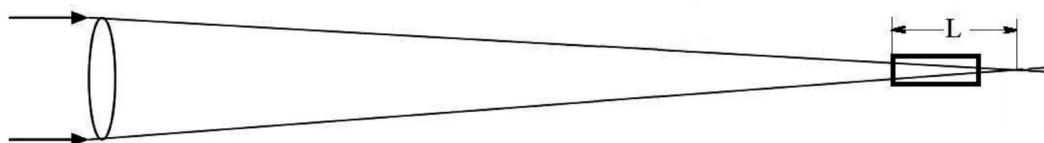


Рис. 1. Схема экспериментов по облучению кристаллов LiF фемтосекундными лазерными импульсами в режиме низкоапертурной внешней фокусировки

Перемещение кристалла вдоль луча позволяло изменять интенсивность лазерного излучения в образце. Полная энергия лазерного излучения, пропущенного через образец, определялась количеством импульсов.

Исследования топологии дефектообразования и фотолюминесценции облученных лазерным излучением образцов проводились на высокочувствительном сканирующем конфокальном люминесцентном микроскопе с пикосекундным временным разрешением MicroTime 200 фирмы PicoQuant GmbH с пространственно-селективным время-коррелированным счетом одиночных фотонов. Микроскоп позволяет регистрировать продольные и поперечные пространственные распределения концентраций дефектов, созданных лазерным излучением, и строить изображения микрообъектов внутри облученного объема среды в люминесцентном излучении при шаге сканирования 10 нм с селекцией изображений по времени затухания свечения.

Спектры фотолюминесценции при возбуждении фотолюминесценции пикосекундными лазерными импульсами в спектральной области поглощения введенных центров окраски от 370 до 640 нм записывались спектрометром Ocean Optics 6500.

Для исследования аксиального (по направлению распространения лазерного излучения) пространственного распределения запасенной энергии была применена методика, основанная на явлении термостимулированной люминесценции (ТСЛ). Исследования были проведены для четырех образцов, облученных серией (от 10 до 1000) фемтосекундных импульсов. После облучения каждый образец распилен на 10–13 (в зависимости от общей длины исходного кристалла) пластинок толщиной 2–3 мм. Для каждой из пластинок на специализированной установке собственного изготовления в температурном диапазоне от 20 °С до 400 °С с постоянной скоростью нагрева 0,25 град/с были записаны кривые термовысвечивания и определена величина запасенной светосуммы. Определив значение светосуммы, запасенной в каждой из пластинок, мы построили зависимости аксиального пространственного распределения запасенной энергии в каждом из четырех исследуемых образцов.

Результаты исследования и их обсуждение

Проведенные исследования ТСЛ показали, что измеренные кривые термовысвечивания имеют максимумы свечения в области температур 160 °С, 230–240 °С, и 280–300 °С. Полученные нами данные, в основном, согласуются с результатами исследования ТСЛ номинально чистых радиационно окрашенных кристаллов фторида лития, приведенными в работе [5].

Представленные на рис. 2 кривые аксиального пространственного распределения светосуммы показывают, что величина светосуммы в исследуемых образцах увеличивается при повышении энергии (числа импульсов) облучения. Запасание начинается не с входной поверхности кристалла, а с некоторым запаздыванием. Это свидетельствует о том, что выбранные режимы облучения соответствовали необходимым условиям, т.е. запасание действительно происходило в условиях самофокусировки и филаментации лазерного излучения. Запаздывание связано с тем, что начальной интенсивности лазерного излучения было недостаточно для аккумуляции энергии, а по мере проникновения излучения в кристалл происходила его самофокусировка с соответствующим увеличением интенсивности.

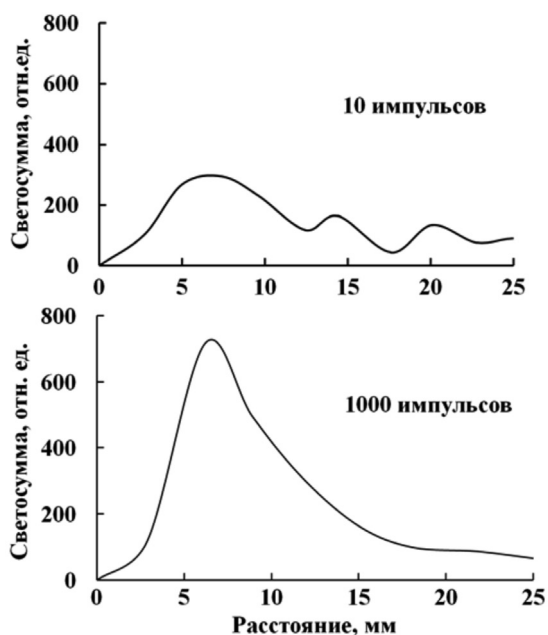


Рис. 2. Аксиальное пространственное распределение по длине кристалла светосуммы ТСЛ образцов, облученных сериями фемтосекундных импульсов титан-сапфирового лазера: сверху 10 импульсов; внизу – 1000 импульсов

В другой серии экспериментов изменялось расстояние L от поверхности кристалла до местоположения фокуса (рис. 1). Использовались два разных расстояния внешней – 50 и 25 мм. Интенсивность возбуждения во втором случае была выше, чем в первом. Соответственно аккумуляция энергии начиналась ближе к поверхности.

Кроме того, заметно, что функция аксиального распределения высвеченной светосуммы при повышении интенсивности и дозы облучения становится более гладкой. Микроскопические исследования показали, что это обусловлено топографией канала, рваным характером распределения центров свечения вдоль канала при малых дозах, как видно на фотографиях, приведенных на рис. 3.

Некоторые изображения шпуров (следов филаментов) на фотографии, расположенной справа, имеют нерезкие очертания. Это относится к тем шпурам, которые лежат вне поля резкости объектива. Направление распространения лазерного излучения – слева направо. Шпуры и каналы визуализированы путем возбуждения фотолюминесценции продуктов фотохимических реакций, протекавших в ходе и после облучения фемтосекундными импульсами. Длина волны излучения, возбуждающего люминесценцию, – 450 нм. Изображения шпуров получены в люминесцентном излучении с помощью обычного микроскопа Olympus IX 71.

Результаты исследований спектрально-кинетических характеристик дефектов, индуцированных серией из 10 и 1000 фемтосекундных лазерных импульсов, представлены на рис. 4 и 5 соответственно. Люминесценция возбуждалась лазерами с длинами волн излучения: 375, 470, 532 и 640 нм. Свечение регистрировалось через интерференционные фильтры с Г-образной характеристикой. Провал в спектрах на длине волны ~ 945 нм обусловлен поглощением в световолоконном кабеле, использованном для транспортировки люминесценции в спектрометр.

Из представленных на рис. 4 результатов видно, что в спектре люминесценции наблюдаются характерные при радиационном окрашивании кристаллов фторида лития полосы свечения F_2 -центров окраски с максимумом длины волны излучения $\lambda = 680$ нм и F_3^+ -центров с максимумом $\lambda = 540$ нм. Измеренные значения постоянных времени затухания люминесценции 14,5 и 6,8 нс в облученных лазерным излучением образцах фторида лития также близки к характерным значениям времен затухания F_2^- -и F_3^+ -центров в радиационно-окрашенных кристаллах, 16 нс и 8 нс соответственно. Они совпадают в пределах погрешности измерений.

Из представленных результатов видно, что в спектре фотолюминесценции при малой дозе облучения наблюдаются характерные для радиационно-окрашенных кристаллов фторида лития полосы свечения

F_2 -центров с максимумом длины волны излучения $\lambda = 680$ нм и F_3^+ -центров с максимумом $\lambda = 540$ нм. С повышением луче-

вой нагрузки появляются более сложные агрегатные центры окраски, отмеченные на рисунке.

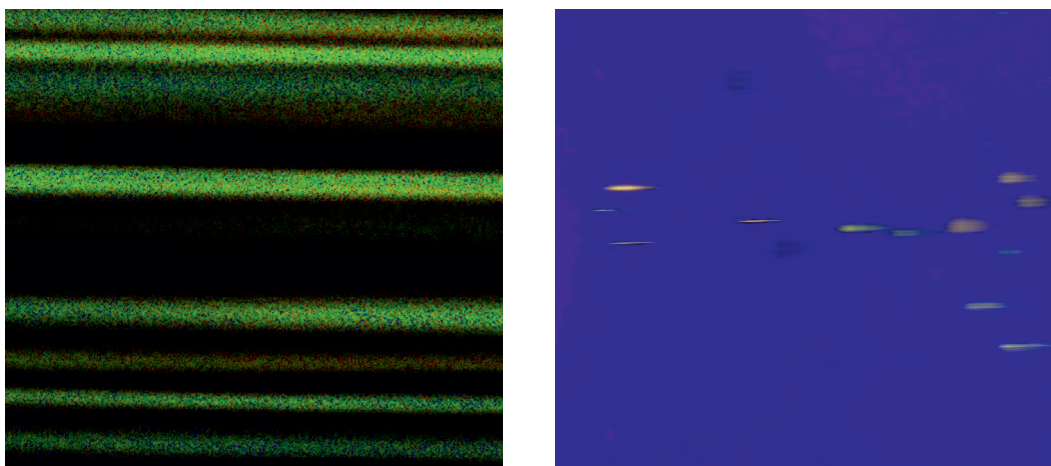


Рис. 3. Фотографии пространственного распределения интенсивности фотолуминесценции центров, созданных в кристаллах, облучением периодической последовательностью импульсов (слева) и одиночным фемтосекундным импульсом (справа). Размер 300x300 мкм

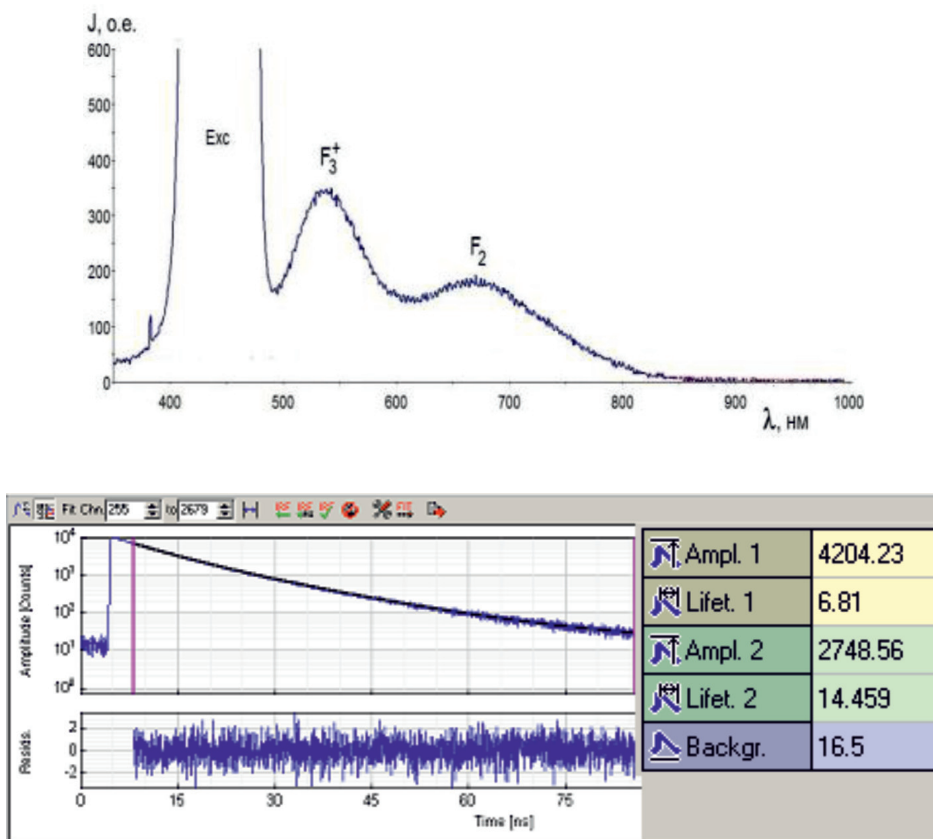


Рис. 4. Спектры и кинетика фотолуминесценции центров окраски кристалла, облученного серией из 10 фемтосекундных импульсов

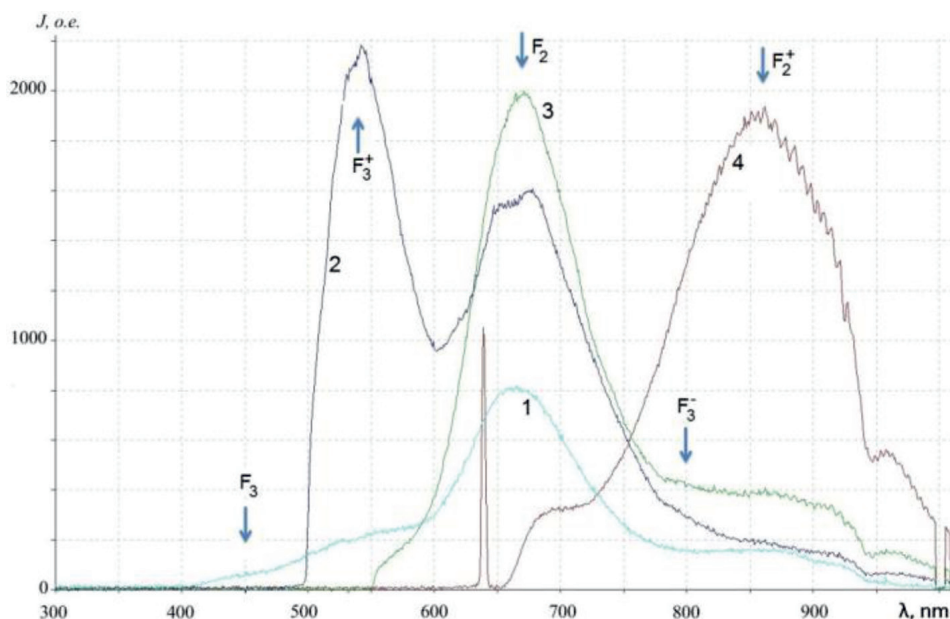


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции центров окраски кристалла LiF, облученного серией из 1000 фемтосекундных импульсов

Эксперименты показали, что в спектре термостимулированной люминесценции преобладает свечение F_2 центров (полоса с максимумом ~ 680 нм). В температурной области, где наблюдается термостимулированная люминесценция, во фториде лития распадаются X_3^- центры. Совокупность фактов дает основания полагать, что свечение возникает при рекомбинации междоузельных ионов фтора, освобождаемых из X_3^- центров, с F_3^+ центрами. Это обеспечивает преобразование F_3^+ центров в возбужденные F_2 центры, которые являются центрами эмиссии в процессе термостимулированной люминесценции.

Выводы

Таким образом, запасание энергии в исследованных кристаллах фторида лития под действием фемтосекундных лазерных импульсов в условиях нашего эксперимента протекает в результате следующих процессов. Первый этап – это высоконелинейное многофотонное поглощение лазерного излучения электронной подсистемой вещества с образованием электронно-дырочных пар в областях множественной самофокусировки и филаментации возбуждающего фемтосекундного лазерного излучения [3]. Затем в ходе рекомбинации электронов и дырок идет образование анионных экситонов. Из радиационной физики твердого тела известно, что экситоны эффективно распадаются

на анионные френкелевские дефекты по механизму Лушика-Витола-Херша-Пули. Это процесс взаимодействия электронной и ионно-остовой подрешеток кристалла. Далее протекают процессы перезарядки, миграции, агрегации и ассоциации первичных френкелевских дефектов с образованием стабильных агрегатных электронных центров окраски и дополнительных к ним дефектов дырочно-интерстициального типа, которые совместно аккумулируют запасенную светосумму. В ходе последующего термовысвечивания преобладает процесс рекомбинации междоузельных ионов фтора, термически освобождаемых из X_3^- центров, с F_3^+ центрами. Это обеспечивает преобразование F_3^+ центров в возбужденные F_2 центры, которые являются центрами эмиссии в процессе термостимулированной люминесценции.

Авторы работы выражают глубокую признательность сотрудникам ИСЭ СО РАН (г. Томск): Лосеву В.Ф. за предоставленную возможность и Алексееву С.В. за оказанную помощь при облучении исследуемых образцов фемтосекундным лазерным излучением.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 13-02-92202, а также проекта СО РАН П.10.1.6.

Список литературы

1. Глазунов Д.С., Дресвянский В.П., Чадраа Б., Бухт-соож О., Мартынович Е.Ф. и др. Термостимулированная

люминесценция кристаллов фторида лития, облученных интенсивными фемтосекундными импульсами титан-сапфирового лазера. Изв. вузов. Физика, 2013. – Т. 56, № 2/2. – С. 233–237.

2. Мартынович Е.Ф., Глазунов Д.С., Григорова А.А., Старченко А.А., Кирпичников А.В., Трунов В.И., Мерзляков М.А., Петров В.В., Пестряков Е.В. Опт. и спектр. – 2008. № 105. – С. 80.

3. Мартынович Е.Ф., Кузнецов А.В., Кирпичников А.В., Пестряков Е.В., Багаев С.Н. Квантовая электроника. – 2013. – Т. 43, № 5. – С. 463.

4. Лушник Ч.Б., Лушник А.Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. – М.: Наука, 1989. – С. 263.

5. Baldacchini G., Montekali R.M., Nichelatti E., Kalinov V.S., Voitovich A.P. et al. Thermoluminescence in pure LiF crystals: Glow peaks and their connection with color centers. J. Appl. Phys. 2008. 104, 063712.

References

1. Glazunov D.S., Dresvjanskij V.P., Chadraa B., Buhtsoozh O., Martynovich E.F. i dr. Termostimulirovannaja ljuminescencija kristallov florida litija, obluchennyh intensivnymi femtosekundnymi impul'sami titan-sapfirovogo lazera. Izv. vuzov. Fizika, 2013. T. 56, no. 2/2. pp. 233–237.

2. Martynovich E.F., Glazunov D.S., Grigorova A.A., Starchenko A.A., Kirpichnikov A.V., Trunov V.I., Merzljakov M.A., Petrov V.V., Pestrjakov E.V. Opt. i spektr. 2008. no. 105. pp. 80.

3. Martynovich E.F., Kuznecov A.V., Kirpichnikov A.V., Pestrjakov E.V., Bagaev S.N. Kvantovaja jelektronika. 2013. T. 43, no. 5. pp. 463.

4. Lushhik Ch.B., Lushhik A.Ch. Raspad jelektronnyh возбуждений s obrazovaniem defektov v tverdyh telah. M.: Nauka, 1989. pp. 263.

5. Baldacchini G., Montekali R.M., Nichelatti E., Kalinov V.S., Voitovich A.P. et al. Thermoluminescence in pure LiF crystals: Glow peaks and their connection with color centers. J. Appl. Phys. 2008. 104, 063712.

Рецензенты:

Раджабов Е.А., д.ф.-м.н., профессор, заведующий лабораторией физики монокристаллов Института геохимии СО РАН, г. Иркутск;

Илларионов А.И., д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой физики Иркутского государственного университета путей сообщения, г. Иркутск.

Работа поступила в редакцию 01.04.2015.