

**Лазарева Наталья Львовна**

**НОВЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ  
ОБРАЗОВАНИЯ И СВОЙСТВ ДЕФЕКТОВ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ  
КРИСТАЛЛАХ**

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Иркутский государственный университет» (ФГБОУ ВО ИГУ), и в Иркутском филиале федерального государственного бюджетного учреждения науки Института лазерной физики Сибирского отделения Российской академии наук (ИФ ИЛФ СО РАН).

**Научный руководитель:** **Мартынович Евгений Фёдорович**, доктор физико-математических наук, профессор

**Официальные оппоненты:** **Никифоров Сергей Владимирович**, доктор физико-математических наук, доцент, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, профессор кафедры физических методов и приборов контроля качества

**Мясникова Александра Сергеевна**, кандидат физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук, старший научный сотрудник лаборатории «Физика монокристаллов»

**Ведущая организация:** Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет»

Защита диссертации состоится «24» декабря 2021 г. в 10:00 часов на заседании диссертационного совета Д 24.2.306.01 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования "Иркутский государственный университет" по адресу: 664003, г. Иркутск, бульвар Гагарина, 20.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Иркутского государственного университета и на сайте [www.isu.ru](http://www.isu.ru).

Автореферат разослан «   » \_\_\_\_\_ 2021 г.

Учёный секретарь диссертационного совета  
доктор физико-математических наук, профессор

Ю.В. Аграфонов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования и степень её разработанности.** Люминесцентные методы исследования отличаются чрезвычайно высокой чувствительностью, позволяющей исследовать единичные квантовые системы (атомы, ионы, молекулы, молекулярные ионы, точечные дефекты) в конденсированной материи. Поэтому они очень широко применяются для исследования различных конденсированных сред: веществ, материалов, тканей организмов растений и животных, минералов. Эти методы могут быть бесконтактными и дистанционными, позволяют вести исследование внутренних объёмов изучаемых сред, обеспечивают исследование их свойств с высоким пространственным разрешением. Применение люминесцентных методов исследования в физике, химии, науках о жизни, в геологии и минералогии, в медицине, в промышленных технологиях, например, в люминесцентной сепарации алмазосодержащих руд, постоянно расширяется. Подобные исследования весьма актуальны.

Диссертация посвящена развитию и применению новых люминесцентных методов, предназначенных для исследования линейного и нелинейного взаимодействия лазерного излучения с диэлектрическими кристаллическими средами. Основное внимание уделено изучению оптически одноосных анизотропных кристаллических сред. В линейном режиме взаимодействия исследовались кристаллы, в которых изучаемые радиационные дефекты, взаимодействующие с лазерным излучением, были созданы заранее. В нелинейном режиме, т. е. при больших интенсивностях лазерного излучения, такие дефекты возникали в кристаллах непосредственно при их взаимодействии с лазерным излучением.

Как следует из мультипольного разложения энергии взаимодействия квантовой системы с электромагнитным полем, наиболее сильным является электродипольное взаимодействие. Его величина определяется скалярным произведением электрического вектора поля и вектора дипольного момента перехода квантовой системы. Она зависит от взаимной ориентации этих двух векторов. Очевидно, что наличие информации об ориентации дипольного момента квантового перехода, которая обычно связана с ориентацией характерной оси самой квантовой системы, имеет ключевое значение. Поэтому методы определения ориентации квантовых систем разрабатываются с давних времён. Следует отметить работы С. И. Вавилова, П. П. Феофилова, Н. Д. Жевандрова, М. В. Фока, К. Ли, Д. М. Крауфорда, И. А. Валбиса, М. Е. Спрингиса, Е. Ф. Мартыновича, С. А. Зилова и др. исследователей. Тем не менее, известные

методы исследования ориентации элементарных излучателей в кристаллических средах весьма трудоёмки и не всегда приводят к однозначным результатам. Поэтому расширение арсенала подобных методов, использование при этом новых подходов, является актуальной задачей.

Образование дефектов в широкозонных кристаллических средах под действием интенсивного излучения стандартных фемтосекундных лазеров ближнего ИК-диапазона возможно только при высоконелинейном возбуждении. В ходе такого взаимодействия света и вещества одновременно протекают процессы самофокусировки и филаментации лазерного излучения, генерации суперконтинуума, межзонной фотоионизации, образования анионных экситонов, их распад на френкелевские дефекты, перезарядка компонентов френкелевских пар, их миграции и агрегации. В результате таких процессов после облучения в кристалле остаются точечные дефекты – простые и агрегатные центры окраски. В расшифровку механизмов перечисленной цепочки связанных между собой процессов внесли вклад многие научные коллективы. Можно отметить работы Л. В. Келдыша, А. М. Прохорова, Г. А. Аскарьяна, Н. Ф. Пилипецкого, А. Р. Рустамова, А. П. Сухорукова, В. И. Таланова, В. Н. Лугового, П. Коркума, Р. В. Хохлова, С. А. Ахманова, Ч. Таунса, Дж. Марбургера, Н. Б. Делоне, В. П. Крайнова, С. Чина, А. Куайрона, А. Мысыровица, В. П. Кандидова, С. В. Чекалина, Ч. Б. Лущика, И. К. Витола, Г. Херша, Д. Пули, В. С. Попова, С. В. Гарнова, А. М. Жёлтикова, Е. Ф. Мартыновича, В. П. Дресвянского и многих других.

Наиболее интенсивно изучаются механизмы первой стадии нелинейного взаимодействия интенсивного лазерного излучения с широкозонными кристаллическими средами – нелинейной фотоионизации кристаллического вещества. Рассматриваются два основных механизма – многофотонная ионизация и туннельная ионизация в поле световой волны. Л. В. Келдыш в своей основополагающей работе 1964 года ввёл для различения этих механизмов специальный теоретический параметр  $\gamma$ , который стали называть «параметр Келдыша». Он представляет собой отношение частоты лазерного излучения к частоте туннелирования электрона сквозь барьер, сформированный полем световой волны. При значениях  $\gamma \gg 1$  преобладает многофотонная ионизация, при  $\gamma \ll 1$  – туннельная. На практике имеются определённые трудности в идентификации фактически реализуемого механизма ионизации в конкретных экспериментах. Наряду с использованием косвенного теоретического критерия параметра Келдыша ощущается потребность в применении более прямого экспериментального метода определения механизма нелинейной межзонной фотоионизации основного вещества кристалла. Работу, направленную на развитие и применение подобного метода, следует признать актуальной.

**Цели и задачи работы.** Цель диссертационной работы состоит в развитии новых люминесцентных методов исследования линейного и нелинейного взаимодействия лазерного

излучения с диэлектрическими кристаллами и применении этих методов для изучения механизмов образования и свойств точечных дефектов, индуцированных в этих кристаллах лазерным излучением и жёсткой радиацией.

Для достижения этой цели необходимо было решить следующие задачи:

- дать физическое обоснование и предложить варианты приборной реализации для нового пространственно-модуляционного люминесцентного метода определения ориентации квантовых систем в оптически одноосных кристаллических средах;

- найти экспериментальные условия, обеспечивающие прямую пропорциональность между регистрируемой интенсивностью фотолюминесценции центров, индуцированных в режиме филаментации линейно поляризованным фемтосекундным лазерным излучением в оптически одноосной кристаллической среде при ориентации электрического вектора под углом  $\pi/4$  к оптической оси и их концентрацией, и разработать метод измерения относительных концентраций центров и их распределения вдоль направления волнового вектора;

- в эксперименте воздействием когерентных пар интенсивных сдвинутых во времени фемтосекундных лазерных импульсов индуцировать в анизотропном кристалле фторида магния в режиме самофокусировки и филаментации продольное распределение концентрации центров окраски;

- вышеописанным разработанным люминесцентным методом экспериментально измерить реализованное распределение относительной концентрации индуцированных центров окраски;

- по наличию или отсутствию пространственно-периодической модуляции концентрации центров окраски в этом распределении сделать заключение о реализующемся механизме нелинейной межзонной фотоионизации кристаллического вещества;

- разработать и применить радиационно-люминесцентный метод исследования механизма роста наноразмерных зёрен в тонких плёнках фторида лития, нанесённых на стеклянную подложку методом термовакуумного напыления, при их последующей термообработке. Раскрыть механизм роста зёрен.

**Научная новизна** диссертационного исследования обусловлена тем, что перечисленные выше научные задачи были поставлены **впервые**, а научные результаты, сформулированные ниже в виде защищаемых научных положений и выводов, являются **новыми**.

#### **Теоретическая и практическая значимость работы.**

1. Теоретические расчёты, проведённые на основе полуклассической теории взаимодействия света и анизотропного вещества, позволили установить связь глубины пространственной модуляции интенсивности люминесценции квантовых систем с их ориентацией в кристаллическом образце. Это позволило теоретически обосновать новый

пространственно-модуляционный люминесцентный метод определения ориентации квантовых систем в кристаллической среде.

2. Доказано, что пространственная модуляция концентрации центров окраски, индуцированных в оптически одноосном анизотропном кристалле когерентными парами интенсивных фемтосекундных лазерных импульсов, обусловлена реализацией промежуточного механизма многофотонно-туннельной фотоионизации кристаллического вещества. Возникновение модуляции концентрации центров является экспериментальным признаком, отражающим туннельный характер внутреннего межзонного фотоэффекта. Таким образом, обоснован экспериментальный метод наблюдения смены механизма внутренней фотоионизации вещества при повышении интенсивности лазерного излучения. Этот метод дополняет подход, основанный на применении параметра адиабатичности Келдыша.

3. Доказано, что прямая пропорциональность между интенсивностью фотолюминесценции центров окраски, индуцированных в режиме филаментации линейно поляризованным лазерным излучением в оптически одноосной кристаллической среде при ориентации электрического вектора под углом  $\pi/4$  к оптической оси, и их концентрацией может быть обеспечена при ориентации электрического вектора линейно поляризованного излучения, возбуждающего фотолюминесценцию, а также направления регистрации люминесценции вдоль оптической оси кристаллической среды.

Научные результаты, полученные в диссертации, имеют практическое значение для развития приложений в области фемтосекундных лазерных технологий, в том числе, для записи информации на люминесцентных оптических носителях в виде монохромных и цветных изображений или в цифровых форматах, а также для разработки новых методов исследований. Новизна и практическая значимость некоторых результатов диссертации подтверждены государственной патентной экспертизой при выдаче патента РФ на изобретение и свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ, которые были использованы в диссертационной работе.

#### **Методология и методы исследования**

Для формирования дефектов в кристаллах когерентными парами фемтосекундных лазерных импульсов использовался метод расщепления импульсов в двулучепреломляющих кристаллах.

В процессе исследований использовалось следующее научное оборудование: обычный инвертированный оптический микроскоп Olympus IX71, конфокальный сканирующий люминесцентный микроскоп MicroTime 200, работающий в режиме время-коррелированного счета фотонов, спектрофлуориметр Ocean Optics QE65000, интерференционные светофильтры с Г-образной спектральной характеристикой пропускания, вакуумный универсальный пост ВУП-

5, лабораторные электронные весы MB 210-A «СартоГОСМ», сканирующий зондовый микроскоп Certus Light фирмы NanoScan Technologies . Облучение проведено на титан-сапфировом фемтосекундном лазере фирмы Авеста-Проект с параметрами: линейно поляризованный луч (длина волны 800 нм; длительность импульса ~ 38 фс; энергия в импульсе ~ 1 мДж; частота следования 1 кГц, фокусировка линзой с  $f = 40$  см), время облучения 3 секунды. Рентгенофазовый анализ был проведён при использовании рентгеновского дифрактометра фирмы Shimadzu XRD-700. Прибор оснащён рентгеновской трубкой с медным анодом, сфокусирован по Брегу-Брентано, с монохроматором на дифрагированном пучке. Съёмка проводилась с шагом 0,1 градус угла  $2\theta$  и экспозицией 60 секунд на шаг в диапазоне углов от 3 до 82. Большая экспозиция обусловлена малой толщиной плёнки.

**Достоверность** полученных результатов обеспечивается использованием апробированных методов исследования, применением современного высокоточного экспериментального оборудования и анализом погрешностей измерений.

Получены следующие новые результаты, сформулированные в виде **научных положений**, представляемых к публичной защите:

**1.** *Величины углов, задающих ориентацию люминесцирующих электродипольных квантовых систем в оптически одноосных конденсированных средах, однозначно связаны с величинами глубины пространственной модуляции интенсивности фотолюминесценции этих квантовых систем. Данный факт служит обоснованием нового пространственно-модуляционного люминесцентного метода определения ориентации квантовых систем в кристаллической среде.*

**2.** *Пространственная модуляция концентрации центров окраски, индуцированных в оптически одноосном анизотропном кристалле когерентными парами интенсивных фемтосекундных лазерных импульсов, обусловлена реализацией промежуточного механизма многофотонно-туннельной фотоионизации кристаллического вещества.*

**3.** *Прямая пропорциональность между интенсивностью фотолюминесценции центров, индуцированных в режиме филаментации линейно поляризованным лазерным излучением в оптически одноосном кристалле при ориентации электрического вектора под углом  $\pi/4$  к оптической оси, и их концентрацией может быть обеспечена при ориентации электрического вектора линейно поляризованного излучения, возбуждающего фотолюминесценцию, а также направления регистрации люминесценции вдоль оптической оси кристаллической среды.*

**4.** *Механизм зарегистрированного в наших экспериментах увеличения при термическом отжиге размера зёрен фторида лития, образующих тонкую плёнку, нанесённую на стеклянную подложку методом термовакуумного напыления, включает изменение их химического состава*

*и кристаллической структуры за счёт реакции взаимодействия нано- и микрочастиц фторида лития с материалом стеклянной подложки.*

**Личный вклад автора.** Задание на проведение исследований формулировались научным руководителем в ходе собеседования с автором диссертации. Часть исследований, опубликованная диссертантом совместно с научным руководителем и другими коллегами, включает в себя экспериментальные данные, которые в существенной мере получены и интерпретированы им самим. Автор диссертации внёс значительный вклад в выполнение экспериментальных исследований, в их интерпретацию, формулировку выводов и научных положений, вынесенных на публичную защиту. У автора нет конфликта интересов с другими коллегами, принимавшими участие в исследованиях, отраженных в диссертации.

**Достоверность** полученных результатов обеспечивается использованием проверенных методов исследования, применением современного высокоточного оборудования и анализом погрешностей измерений.

Исследования, отраженные в диссертации, выполнены в соответствии с **планами научных исследований** ИФ ИЛФ СО РАН и ИГУ, в том числе, по грантам РФФИ. Основные результаты диссертационной работы были получены и прошли экспертную оценку в рамках реализации проектов:

1. Грант РФФИ № 19-32-90275 Аспиранты «Создание люминесцирующих квантовых систем когерентными парами фемтосекундных лазерных импульсов».
2. Грант РФФИ № 17-52-44015 Монг\_а «Механизмы агрегации и коагуляции дефектов в процессе лазерного дефектообразования при филаментации в кристаллической среде».
3. Грант РФФИ № 16-52-44056 Монг\_а «Анизотропия лазерного дефектообразования в кристаллических средах».
4. Госзадание Минобрнауки РФ на проведение научных исследований (базовая часть) №3.8401-2017/8.9 «Объемные флуоресцентные полноцветные носители визуальной информации».
5. Программа фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 гг., раздел П.10.1 проект № 0307-2016-0004 «Новые предельно чувствительные люминесцентные методы исследования взаимодействия лазерного излучения с веществом».

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях, симпозиумах, конгрессах и семинарах:

- 6-й *Международный симпозиум «Modern problems of laser physics» (MPLP), 25–31 августа 2013 г, Новосибирск;*

- Молодёжная Всероссийская конкурс-конференция «Фотоника и оптические технологии», 14–16 апреля 2014 г, Новосибирск;
- XIV Международная молодёжная конференция по люминесценции и лазерной физике (LLPh), 30 июня – 5 июля 2014 г, Иркутск;
- International Congress on Energy Flaxes and Radiation Effects (EFRE): 16th International Conference on Radiation Physics and Chemistry of Condensed Matter (16th RPC), 21-26 сентября 2014 г, Томск;
- 12-я Курчатовская молодёжная школа, секция «Фундаментальные исследования», 28–31 октября 2014 г, Москва, НИЦ «Курчатовский институт»;
- XV Школа молодых учёных «Актуальные проблемы физики», 16-20 ноября 2014 г, Москва, ФИАН;
- Национальная молодёжная научная школа «Синхротронные и нейтронные исследования» (СИН-нано-2015), 6–11 июля 2015 г, Москва, НИЦ «Курчатовский институт»;
- V Russian-Chinese Workshop and School for Young Scientists on Laser Physics and Photonics (RCWLP&P), 26-30 августа 2015, Новосибирск;
- Международная Байкальская молодёжная научная школа по фундаментальной физике «Физические процессы в космосе и околоземной среде», 14–18 сентября 2015, Иркутск, ИСЗФ СО РАН;
- Всероссийская конференция молодых учёных «Современные проблемы геохимии – 2015», 21–26 сентября 2015, Иркутск, ИГХ СО РАН;
- International School and Conference "Saint-Petersburg OPEN 2016", 28-30 марта 2016 г, Санкт-Петербург;
- Международная молодёжная научно-практическая конференция Россия-Монголия, 16–21 мая 2016 г, Иркутск;
- XV Международная молодёжная конференция по люминесценции и лазерной физике (LLPh), 18–24 июля 2016 г, Респ. Бурятия, пос. Аршан;
- 6-й Международный симпозиум и школа для молодых учёных «Modern problems of laser physics» (MPLP), 22–28 августа 2016 г, Новосибирск;
- International Congress on Energy Flaxes and Radiation Effects (EFRE): 17th International Conference on Radiation Physics and Chemistry of Condensed Matter (17th RPC), 2-7 октября 2016 г, г. Томск;
- XVI Международная молодёжная конференция по люминесценции и лазерной физике (LLPh), 2–7 июля 2018 г, Респ. Бурятия, пос. Аршан;
- 7-й Международный симпозиум и школа для молодых учёных «Modern problems of laser physics» (MPLP), 21 августа – 1 сентября 2018 г, Новосибирск;

- XVII Международная молодёжная конференция по люминесценции и лазерной физике (LLPh), 1–6 июля 2019 г, г. Иркутск;
- Международная конференция *Ultrafast Nonlinear Imaging and Spectroscopy VIII*, 24 августа — 4 сентября 2020 г;
- 7th International Congress on Energy Flaxes and Radiation Effects (EFRE – online), 14-25 сентября 2020 г, г. Томск;
- Первая Всероссийская научная конференция с международным участием Енисейская фотоника - 2020, 14–19 сентября 2020 г, г. Красноярск;
- XVIII Молодёжная конференция с международным участием по люминесценции и лазерной физике, 5–10 июля 2021 г, г. Иркутск.

По теме диссертационного исследования опубликовано 7 научных публикаций в международных и российских журналах, индексируемых в международных базах Web of science, Scopus, включая 3 статьи Q1 и Q2. Имеется патент РФ на изобретение и свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ. Ряд публикаций индексируется в системе РИНЦ.

Полный перечень публикаций указан в разделе «Введение» диссертационной работы и представлен в списке литературы.

**Объём и структура работы.** Работа состоит из введения, трёх глав и заключения. Полный объём диссертации составляет 109 страниц, включая 38 рисунков и 1 таблицу. Список литературы содержит 131 наименование.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационного исследования и приведен анализ степени ее разработанности, сформулированы цели и задачи диссертации, кратко изложены методология и методы исследования, представлены научная новизна, практическая значимость диссертации и положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробация результатов работы.

**В первой главе** разрабатывается метод физических исследований, основанный на использовании эффекта пространственно-периодической модуляции интенсивности фотолюминесценции анизотропных кристаллических сред (Рис. 1). В этом явлении обнаруживаются и изучаются пространственно-периодические распределения интенсивности люминесценции, возбуждаемые при взаимодействии оптического излучения с кристаллической средой. Развиваемым в данной главе методом решается задача определения ориентации электрических дипольных моментов, индуцированных оптическим излучением в люминесцирующих квантовых системах. При этом распределение концентрации люминесцирующих центров, содержащихся в образце, однородное по объему кристалла.



Рис. 1 Явление пространственной модуляции интенсивности люминесценции анизотропного кристалла. Показаны изображения люминесцирующих каналов при различных ориентациях электрического вектора возбуждающего лазерного излучения относительно оптической оси кристалла (0, 45, 90 и 135 градусов, соответственно)

Также в этой главе приведено подробное исследование свойств одного из основных центров окраски в кристаллах лейкосапфира. Этот центр имеет ориентацию электрических дипольных моментов перехода, обеспечивающую реализацию эффекта пространственной модуляции интенсивности люминесценции в линейном режиме возбуждения. В этих монокристаллах центры окраски с однородным распределением по объему образуются вследствие их предварительного облучения быстрыми нейтронами. Методами сканирующей люминесцентной микроскопии с временным разрешением проведено исследование

энергетической структуры данного типа центров окраски (Рис. 2) и измерение вероятностей квантовых переходов (Рис. 3). Эти исследования проведены сочетанием экспериментальных и теоретических методов. Получены новые данные о кинетике люминесценции и вероятностях излучательных и безызлучательных переходов в этих центрах.

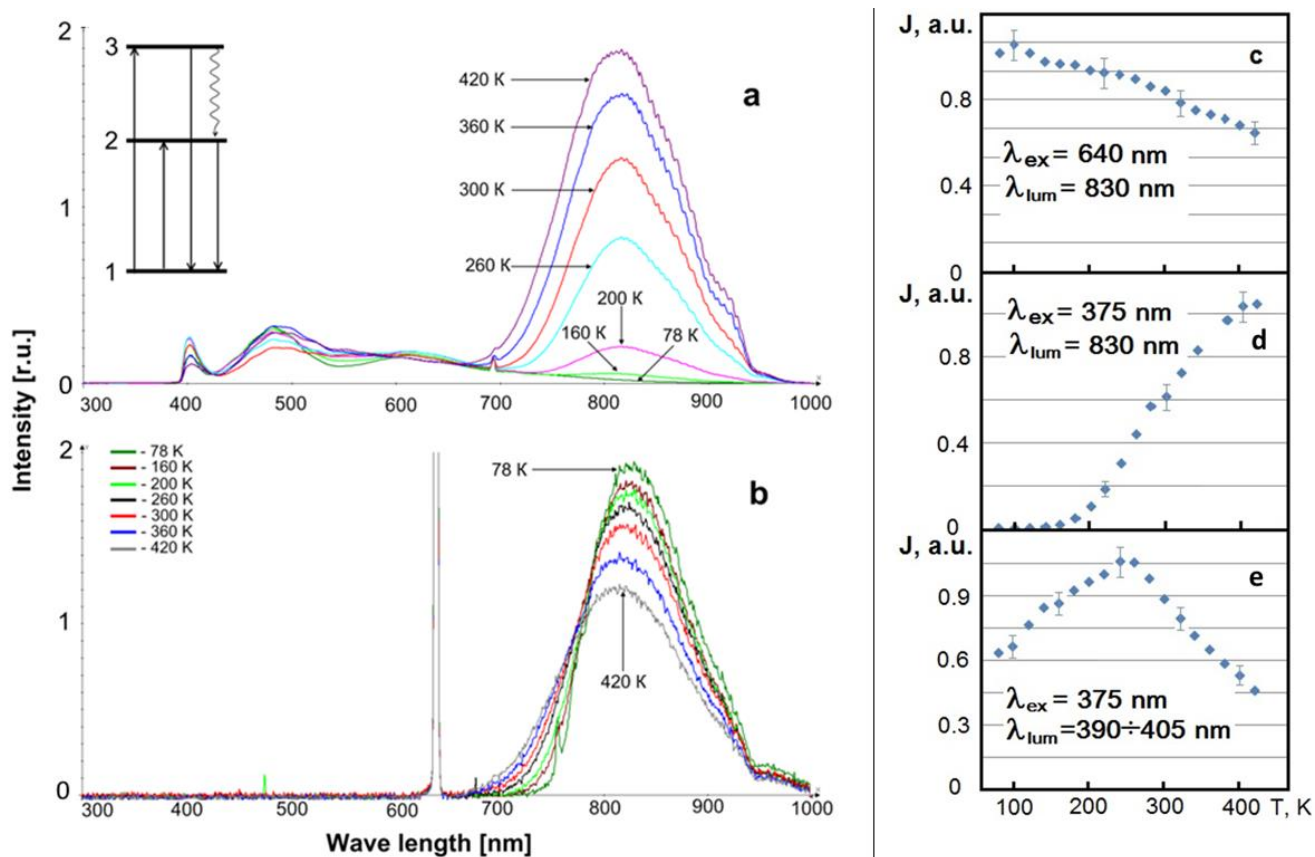


Рис. 2 Спектры люминесценции кристалла сапфира при возбуждении лазерным излучением с длинами волн 375 нм (а) и 640 нм (б) при различных температурах. На вставке – трёхуровневая энергетическая схема; температурные зависимости интенсивностей спектральных полос люминесценции для условий возбуждения и регистрации, указанных на рисунках (с, d, e)

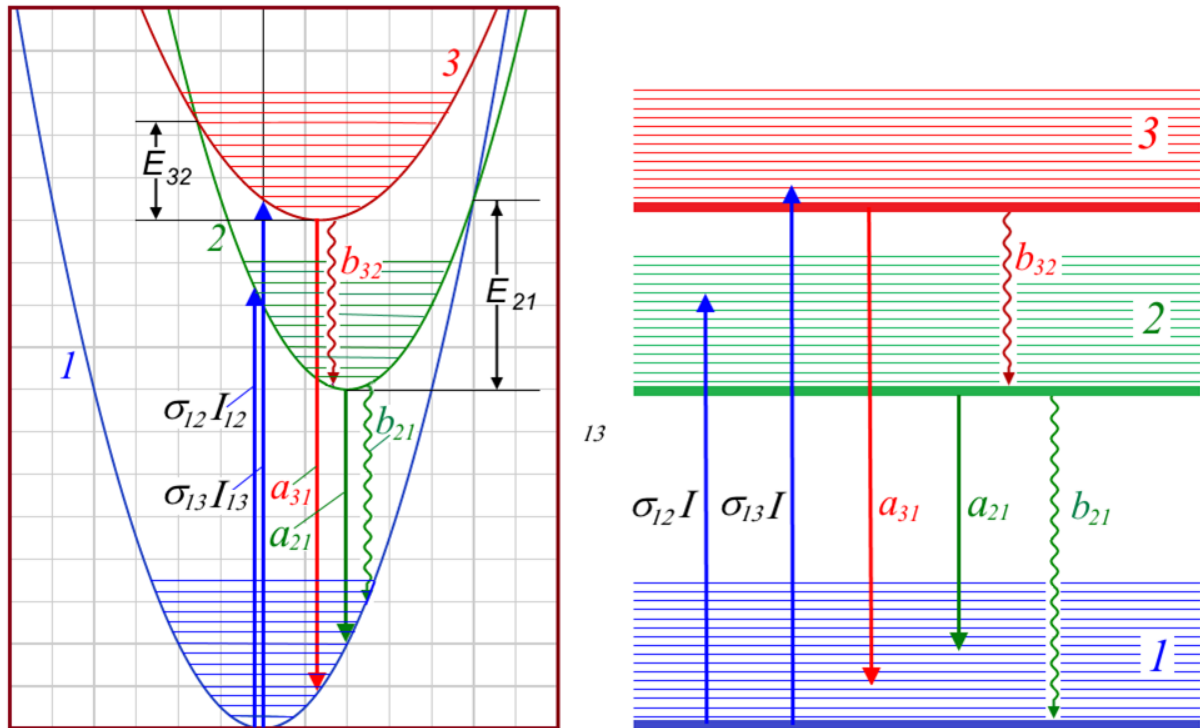


Рис. 3 Схемы энергетических уровней и квантовых переходов изучаемого центра окраски в кристаллах сапфира, облучённых быстрыми нейтронами:

слева – модель центра в конфигурационных координатах;

справа – однокоординатная модель.

Во **второй** главе разработан ещё один метод, основанный, подобно методу, описанному в первой главе, на использовании эффекта пространственно-периодической модуляции интенсивности фотолюминесценции анизотропных кристаллических сред. Однако в отличие от метода, описанного в первой главе, механизм пространственно-периодической модуляции здесь другой. Модуляция интенсивности люминесценции во второй главе обусловлена пространственно-периодической модуляцией концентрации индуцированных центров окраски (Рис. 4). Разработанный в этой главе метод несёт информацию о механизме нелинейного взаимодействия интенсивного лазерного излучения с анизотропной кристаллической средой. В этом методе в кристаллической среде когерентными парами сдвинутых фемтосекундных лазерных импульсов, распространяющихся по одному направлению, индуцируются люминесцирующие квантовые системы (центры окраски). Как показали расчёты и прямые эксперименты, концентрация наводимых квантовых систем становится пространственно-периодически модулированной вдоль направления распространения импульсов при переходе от режима многофотонной фотоионизации кристалла к промежуточному режиму многофотонно-туннельной ионизации (Рис. 5). Таким образом, обоснован экспериментальный метод наблюдения смены механизма внутренней фотоионизации вещества при повышении

интенсивности лазерного излучения. Этот метод дополняет подход, основанный на применении параметра адиабатичности Келдыша.

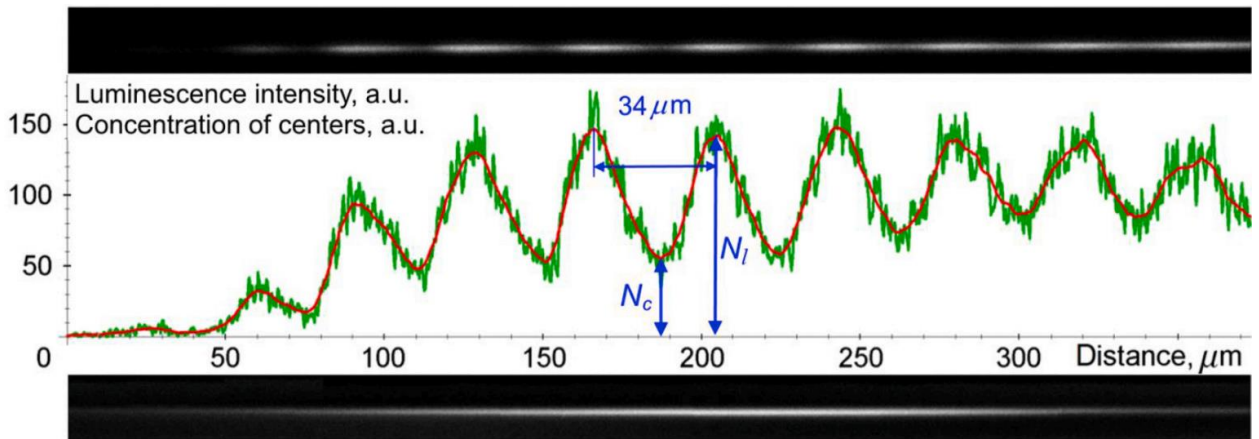


Рис. 4 Пространственное распределение интенсивности фотолюминесценции центров окраски в шпурах, индуцированных филаментами в одном эксперименте на разной глубине кристалла. Вверху - сканирование трека в начальной части канала филаментации; внизу - в середине канала). В центре - развертка продольного распределения интенсивности фотолюминесценции для верхнего шпура. Измерено на микроскопе MicroTime 200

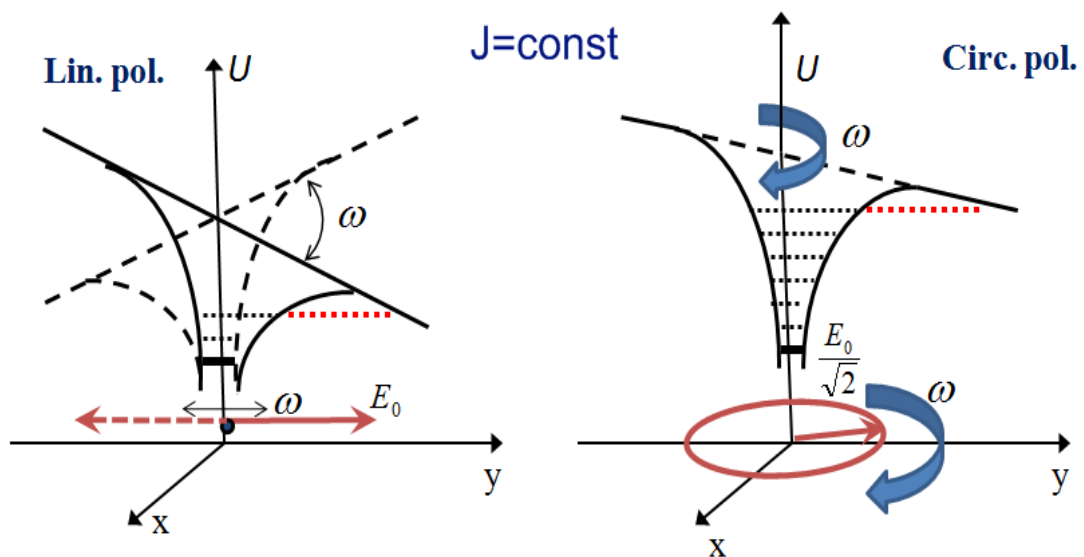


Рис. 5 Сопоставление высоты и ширины барьеров для туннелирования при линейной поляризации (слева) и при циркулярной поляризации для случая многофотонного перехода с туннелированием

Кроме того, в данной главе разработан и использован в исследованиях люминесцентный метод измерения относительных концентраций центров окраски, созданных в анизотропных кристаллических средах, обеспечивающий прямую пропорциональность между интенсивностью люминесценции и концентрацией центров окраски с учетом наличия нескольких возможных ориентаций центров, допускаемых законами симметрии кристаллов.

**Третья глава** посвящена люминесцентным методам контроля качества плёнок фторида лития, изготовленных методом термовакуумного напыления с последующим отжигом. Такие

пленки, нанесенные на подложку, применяются, например, в качестве рентгенолюминесцентных экранов в технике рентгеновской микрофотографии. Изучаемые здесь пространственные неоднородности заложены в самой структуре исследуемых плёнок, состоящих из наноразмерных зёрен. При проведении исследований было обнаружено, что наноразмерные зёрна тонких плёнок фторида лития, нанесённого на стеклянную подложку методом термовакуумного напыления, при последующем отжиге значительно увеличиваются в размерах (Рис. 6). Раскрытие механизма этого явления было одной из задач данного раздела работы. В процессе исследований было установлено, что в ходе термической обработки происходит взаимодействие микрочастиц, составляющих плёнку, с веществом подложки. В результате этого изменяется химический состав микрочастиц, увеличивается их размер. Данные процессы сопровождаются соответствующими изменениями люминесцентных характеристик изучаемых плёнок. Существенно изменяются спектры люминесценции содержащихся в плёнке неконтролируемых примесей. Характерные спектральные полосы люминесценции  $F_2$  и  $F_3^+$  центров окраски фторида лития, специально созданных рентгеновским облучением для тестирования механизма процессов, многократно уменьшаются по интенсивности в образцах, отожжённых при высоких температурах. Вместо них возникают спектральные полосы люминесценции новых центров окраски, не характерные для фторида лития, которые следует соотнести с новым веществом плёнок, образовавшимся в результате термохимических реакций при отжиге.

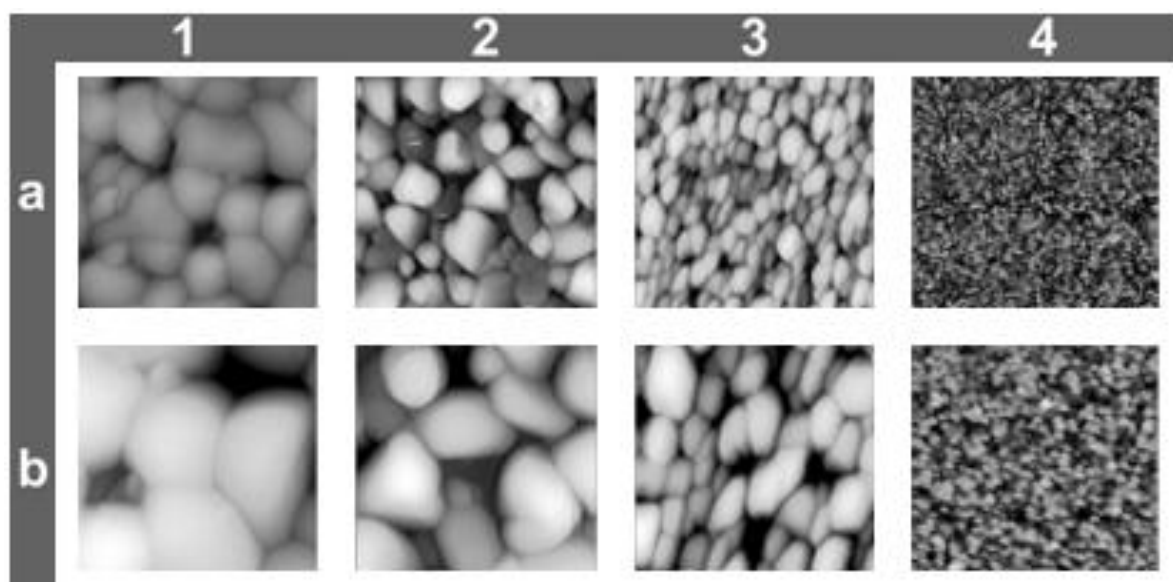


Рис. 6 Топография поверхности плёнок фторида лития, отожжённых на воздухе при различных температурах. 1 – 600, 2 – 500, 3 – 400 °С, 4 – не отожжён; а – 20x20 мкм, б – 10x10 мкм

Данный научный факт зарегистрирован впервые реализованным радиационно-люминесцентным методом исследования. Этот метод исследования был сформулирован и применён впервые, поэтому было проведено его дополнительное тестирование независимым

методом рентгенофазового анализа. Этот эксперимент подтвердил, что фторид лития, содержащийся в исходной плёнке, при термическом отжиге вступает в химическую реакцию с материалом стеклянной подложки, в результате чего при высокой температуре фторид лития почти полностью замещается фторидом кальция и другими соединениями.

В **заключении** сформулированы общие выводы диссертационной работы.

1. Теоретические расчёты, проведённые на основе полуклассической теории взаимодействия света и анизотропного вещества, позволили установить связь глубины пространственной модуляции интенсивности люминесценции с ориентацией квантовых систем в кристаллическом образце при линейном режиме взаимодействия. Описаны технические и программные средства, а также последовательность действий при реализации предложенного метода определения ориентации центров люминесценции по величине глубины пространственной модуляции интенсивности люминесценции.

2. Проведено теоретическое моделирование кинетики разгорания и затухания люминесценции с БФЛ 756 нм в кристаллах лейкосапфира. Получены аналитические выражения для определения вероятностей излучательных и безызлучательных переходов при различных температурах на основе экспериментальных данных. Проведены детальные измерения кинетики разгорания и затухания люминесценции при различных температурах в пико- и наносекундной временной области. На основе сопоставления характеристик экспериментальных и теоретических кинетических зависимостей определены вероятности всех квантовых переходов, реализующихся в трёхуровневой модели изучаемого центра окраски. В частности, вероятность излучательного перехода  $a_{31}$  равна  $0,86 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$ , вероятность излучательного перехода  $a_{21}$  равна  $0,99 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$ . Вероятность безызлучательного перехода  $b_{32}$  при комнатной температуре равна  $2,6 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$ . Для других температур она может быть определена по формуле:

$$b_{32} = \frac{1 - \tau_{31} a_{31}}{\tau_{31}}.$$

Вероятность безызлучательного перехода  $b_{21}$  при комнатной температуре значительно меньше  $a_{21}$  и лишь при температуре  $\sim 420 \text{ K}$  её величина становится измеримой, при этой температуре она равна  $2,5 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$ .

3. Предложен люминесцентный метод мониторинга относительных концентраций центров окраски, создаваемых в анизотропных оптически одноосных кристаллах интенсивными фемтосекундными лазерными импульсами, обеспечивающий прямую пропорциональность между концентрациями центров и интенсивностью их фотолюминесценции.

4. Обоснован экспериментальный метод наблюдения смены механизма внутренней фотоионизации вещества при повышении интенсивности лазерного излучения. В этом методе

поляризованные когерентные пары сдвинутых во времени и в пространстве интенсивных фемтосекундных лазерных импульсов, распространяясь в анизотропном кристалле по одному и тому же пути в режиме самофокусировки и филаментации, создают в нём люминесцирующие центры окраски, концентрация которых периодически изменяется с расстоянием. Причиной этого эффекта пространственной модуляции концентрации создаваемых излучением центров является переход от многофотонного механизма фотоионизации к промежуточному механизму многофотонно-туннельной фотоионизации кристаллического вещества, благодаря чему возникает зависимость вероятности нелинейной фотоионизации от состояния поляризации действующего лазерного излучения.

5. Используя когерентные пары фемтосекундных лазерных импульсов с управляемым сдвигом между компонентами пар, можно создавать люминесцирующие центры с пространственно-периодическим распределением концентраций в заданных областях кристаллической среды.

6. Механизм зарегистрированного в наших экспериментах увеличения при термическом отжиге размера зёрен фторида лития, образующих тонкую плёнку, нанесённую на стеклянную подложку методом термовакuumного напыления, включает изменение их химического состава и кристаллической структуры за счёт реакции взаимодействия нано- и микрочастиц фторида лития с материалом стеклянной подложки.

## Список основных публикаций по теме диссертации

1. *The theoretical substantiation of the spatial-modulation luminescent method for studying the orientations of quantum systems in crystals.* Lazareva N. L., Martynovich E. F. 240, s.l.: Elsevier B.V., 2021, Journal of Luminescence, p. 118469. 0022-2313. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118469>
2. *Creation of luminescent defects in crystals by coherent pairs of femtosecond laser pulses.* Martynovich E.F, Lazareva N.L., Zilov S.A. 2021, Journal of Luminescence, Vol. 234. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.117989>
3. *Creating of luminescent defects in crystalline media by a scanning laser beam.* Martynovich E. F., Dresvyansky V. P., Rakevich A. L., Lazareva N. L., Arsentieva M. A., Tyutrin A. A., Bukhtsoozh O., Enkhbat S., Kostryukov P. V., Perminov B. E., Konyashchenko A. V. 2019, Appl. Phys. Lett., Vol. 114. <https://doi.org/10.1063/1.5087688>
4. *Преобразование микроструктуры и люминесцентных характеристик плёнок LiF в процессе отжига.* Лазарева Н.Л., Дресвянский В.П., Ракевич А.Л., Паперный В.Л., Шипилова О.И., Колесников С.С., Астраханцев Н.В., Иванов Н.А., Мартынович Е.Ф. 2016 г., Физика твёрдого тела, Т. 58, стр. 1714–1718. Переиздание на английском: *Transformation of the microstructure and luminescence characteristics of LiF films during annealing.* Lazareva N. L., Dresvyanskii V. P., Rakevich A. L., Papernyi V. L., Shipilova O. I., Kolesnikov S. S., Astrakhantsev N. V., Ivanov N. A., Martynovich E. F. September 17, 2016, Physics of the Solid State, Vol. 58, pp. 1772–1776. <https://doi.org/10.1134/S1063783416090213>
5. *Luminescent properties of nanoparticles created by laser ablation of natural diamond single crystals.* Martynovich E. F., Ludina E. A., Lazareva N. L., Bryanskiy N. V., Rakevich A. L., Ermoshenko A. D. 2392, s.l. : AIP Publishing, 2021, Luminescence and Laser Physics AIP Conf. Proc., pp. 020006-1 – 020006-8. 978-0-7354-4117-0. <https://doi.org/10.1063/5.0061957>
6. *Synthesis and optical properties of lithium nanoparticles in wide-gap dielectrics.* Dresvyanskiy V. P., Paperny V. L., Enkhbat S., Lazareva N.L., Zilov S. A., Martynovich E. F. s.l. : AIP Publishing, 2021, Luminescence and Laser Physics AIP Conf. Proc., Vol. 2392, pp. 020003-1 – 020003-6. 978-0-7354-4117-0. <https://doi.org/10.1063/5.0062096>
7. *The memorizing luminescent crystalline materials based on color centers for investigation the highly nonlinear interaction of light and matter and for other applications.* Martynovich E.F., Dresvyansky V.P., Lazareva N.L., Mikhailova S.V., Konyashchenko A.V., Kostryukov P.V., Perminov B.E., Bagayev S.N., 2017, in *Advanced Photonics 2017*, Optical Society of America, 2017, paper NoW2C.6. <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=NOMA-2017-NoW2C.6>

8. Мартынович Е.Ф., Лазарева Н.Л., Кузнецов Ал.В. *Способ определения ориентации квантовых систем в кристаллах*. RU 2658121 С1 РФ, 10.05.2017 г. патент на изобретение. Заявитель и правообладатель ИЛФ СО РАН. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=37373841>
9. Кузнецов Ал. В., Лазарева Н.Л., Мартынович Е.Ф. «ФОТОЛЮМ». *Свидетельство о государственной регистрации программы № 2016619420* РФ, 18 августа 2016 г. Программа для ЭВМ . заявитель и правообладатель ИЛФ СО РАН.
10. *Spectral characteristics of radiation defects in thin films of lithium fluoride*. Dresvyansky V.P., Paperny V.L., Milutina E.V., Lazareva N.L., Rakevich A.L., Shipilova O.I., Martynovich E.F. 12-3, 2014, Известия высших учебных заведений. Физика., Vol. 57, pp. 28-31. [www.elibrary.ru/download/elibrary\\_23815744\\_37020547.pdf](http://www.elibrary.ru/download/elibrary_23815744_37020547.pdf)
11. *Features of defect formation in crystalline anisotropic media under the influence of coherent pairs of femtosecond laser pulses*. Lazareva N.L., Dresvyanskiy V.P., Rakevich A.L., Martynovich E.F. 2018, Modern problems of laser physics. The VIII International Symposium MPLP-2018, p. 242. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=35470101>
12. *Thermal conversion of nanostructured information carriers based on lithium fluoride* . Lazareva N.L., Dresvyanskiy V.P., Rakevich A.L., Paperny V.L., Shipilova O.I., Kolesnikov S.S., Astrahantsev N.V., Ivanov N.A., Martynovich E.F. Novosibirsk : s.n., august 26-30, 2015, V Russian-Chinese Workshop and school for Young Scientists on Laser Physics and Photonics: Technical digest, pp. 45-46. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=25299083>
13. *Spectral and temporal characteristics of radiation defects in thin films of lithium fluoride*. Dresvyanskiy V.P., Paperny V.L., Lazareva N.L., Rakevich A.L., Shipilova O.I., Martynovich E.F. 12-3, Tomsk : s.n., 2014, 16th International conference on radiation physics and chemistry of condensed matter, Vol. 57, pp. 28-31. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=23815744>
14. *Proc. SPIE 11497, Ultrafast Nonlinear Imaging and Spectroscopy VIII*. Martynovich E.F., Lazareva N.L. 2020. Nonlinear volumetric fluorescent photographic media. p. 114970P. <https://doi.org/10.1117/12.2579486>