

*На правах рукописи*



**Дресвянский Владимир Петрович**

**ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ФЕМТОСЕКУНДНОМ  
ЛАЗЕРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ И СВОЙСТВА  
ИНДУЦИРОВАННЫХ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ  
В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук**

Иркутск – 2020

Работа выполнена в Иркутском филиале Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института лазерной физики Сибирского отделения Российской академии наук и в НИИ Прикладной физики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский государственный университет».

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

**Официальные оппоненты:** Наумов Андрей Витальевич, доктор физико-математических наук, профессор РАН, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт спектроскопии РАН, заведующий отделом.

Шамирзаев Тимур Сезгирович, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, ведущий научный сотрудник.

Егранов Александр Васильевич, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, ведущий научный сотрудник.

**Ведущая организация:** Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН – обособленное подразделение Федерального исследовательского центра «Красноярский научный центр СО РАН».

Защита состоится «20» апреля 2021 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.074.04 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Иркутский государственный университет» (ФГБОУ ВО ИГУ) по адресу: 664003, г. Иркутск, бульвар Гагарина, 20.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Иркутского государственного университета и на сайте <http://www.isu.ru..>

Автореферат разослан «20» января 2021 г.

Учёный секретарь диссертационного совета  
доктор физико-математических наук, профессор



Ю.В. Аграфонов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность темы исследования и степень ее разработанности**

Диэлектрические кристаллы, обладающие большой шириной запрещенной зоны, являются уникальным оптическим материалом, обеспечивающим светопропускание в широком спектральном диапазоне от вакуумного ультрафиолета до средней инфракрасной области. При воздействии на широкозонные диэлектрики высокоэнергетического ионизирующего излучения формируются стабильные продукты взаимодействия излучения и вещества – агрегатные центры окраски. Сами агрегатные центры окраски могут обладать высокой оптической устойчивостью и иметь в обычных условиях бесконечно большое время жизни. Данное обстоятельство послужило широкому практическому применению радиационно-окрашенных кристаллов. Например, облученные кристаллы фторида лития широко используются в качестве активных сред для перестраиваемых лазеров на центрах окраски [1, 2]. Центры окраски являются рабочими квантовыми системами в насыщающихся поглощающих оптических затворах [1, 2], люминесцентных материалах и запоминающих средах [3]. Радиационные механизмы образования дефектов лежат в основе твердотельной индивидуальной дозиметрии [4].

Для щелочно-галлоидных кристаллов, которые стали модельными объектами в исследованиях взаимодействия ионизирующего излучения с широкозонными диэлектриками, надежно установлены первичные процессы дефектообразования. Распад электронных возбуждений на нейтральные френкелевские пары дефектов по механизму Витола-Лущика-Херша-Пули является начальным радиационно-физическим процессом образования дефектов, запускаемым при создании анионных экситонов или электронно-дырочных пар любым видом радиации [5]. Установлена аналогия конечных фотохимических продуктов в классических фоточувствительных галлоидно-серебрянных средах и щелочно-галлоидных кристаллах. В обоих случаях конечным продуктом являются наночастицы коллоидного металла [6]. Однако для кристаллов фторида лития имеется сложная и недостаточно исследованная цепь промежуточных превращений первичных френкелевских дефектов в агрегатные центры окраски и далее в коллоидные частицы.

Наиболее широкозонные кристаллы, такие как фторид лития и фторид магния имеют ширину запрещенной зоны порядка 14 эВ, а энергию создания низкоэнергетических анионных экситонов около 13 эВ [1]. Излучение, генерируемое стандартными фемтосекундными лазерами в видимом и ближнем инфракрасном спектральном диапазоне, при взаимодействии с данными кристаллами в линейном режиме возбуждения не поглощается. В условиях, когда ширина запрещенной зоны диэлектрика многократно превышает энергию квантов оптического излучения, ионизация вещества идет только в полях высокой интенсивности, когда взаимодействие света и вещества носит высоконелинейный характер [7].

Обычно в работах рассматриваются три базовых механизма ионизации: многофотонная ионизация, туннельная ионизация в поле световой волны и лавинная ионизация, обеспечиваемая разогревом затравочных носителей световым полем [8]. Однако при изучении процессов в конкретных средах и материалах, и в определенных условиях эксперимента, всегда возникают большие затруднения в выявлении реально работающих механизмов. Эти затруднения отчасти связаны с тем, что фотоионизационные процессы в прозрачных диэлектриках сопровождаются явлениями самофокусировки [9, 10], множественной филаментации [7], генерации суперконтинуума [8], что радикально меняет характеристики поля в веществе и делает их плохо предсказуемыми. Это в свою очередь мешает исследованию и интерпретации первичных ионизационных механизмов. Изучение ионизационных механизмов рождения электронно-дырочных пар остается актуальным и продолжается до самого последнего времени.

К началу наших систематических исследований по изучению процессов дефектообразования в кристаллах фторида лития под действием интенсивного фемтосекундного лазерного излучения уже были известны работы научных коллективов Т. Куробори [20] и Л. Куррол [11–13]. Основная часть работ носит прикладной характер и направлена на разработку фемтосекундных лазерных технологий, и создание новых оптических элементов без глубокого изучения механизмов протекающих явлений. В большей мере попытки разобраться с физикой процессов предпринимала группа Л. Куррол.

В работах научного коллектива Л. Куррол [11, 12] делалась попытка проанализировать роль самофокусировки возбуждающего лазерного излучения в механизме окрашивания. Авторы обратили внимание на то обстоятельство, что измеренный в эксперименте порог генерации центров окраски на 20 процентов ниже рассчитанного порога самофокусировки. Поэтому они посчитали, что самофокусировка не имеет существенного значения. По нашему мнению, авторам этой работы не следовало полагаться на точность рассчитанного значения величины порога, которая заведомо хуже 20 процентов. Наши исследования, напротив, привели к выводу о решающей роли самофокусировки и филаментации в процессах дефектообразования [14].

В работах членов нашего научного коллектива Е. Ф. Мартыновича и А. В. Кузнецова [15, 16] были представлены результаты исследований пространственного распределения центров окраски в LiF, сформированных под воздействием импульсов фемтосекундного титан-сапфирового лазера. По сути, в этих работах для изучения филаментации лазерного луча в среде предложен оригинальный высокочувствительный люминесцентный метод визуализации продольного и поперечного пространственных распределений концентраций центров окраски, индуцируемых лазерным излучением. Метод позволяет исследовать эти распределения как в период действия лазерного излучения, когда кристаллы ещё только окрашиваются и центры лишь

появляются, так и после окончания его действия, когда возникшие в кристаллах центры окраски сохраняются, а пространственное распределение их концентраций должно отображать пространственное распределение интенсивности поля при самофокусировке и филаментации. Такая «запоминающая» методика хороша тем, что она позволяет обстоятельно, стационарными методами, изучить конфигурацию поля при филаментации, уже после окрашивания, поскольку центры окраски сохраняются в исследуемых кристаллах в течение длительного времени. В настоящее время данная методика нашла широкое применение и используется, в частности, научными коллективами С. В. Чекалина и В. П. Кандидова для исследования механизмов формирования световых пульс [17].

Первичным механизмом создания центров окраски под действием фемтосекундного лазерного излучения является высоконелинейная генерация электронно-дырочных пар в области прохождения световых филаментов вследствие многофотонной ионизации вещества. Основы теории многофотонной ионизации были заложены в знаменитой работе Л. В. Келдыша [18]. Уникальность работы Л. В. Келдыша заключается в предложенном критерии, который получил название «параметр Келдыша» или «параметр адиабатичности», величина которого определяет преобладание многофотонной ионизации над туннельной или наоборот [18]. Тем не менее, первичные механизмы высоконелинейной ионизации вещества в процессе лазерного дефектообразования являются предметом научной дискуссии.

Так, в работе [19] авторы предполагают, что процесс возбуждения развивается вследствие девятифотонной межзонной ионизации, затем идет лавинная ионизация. В работе [20] кроме обычной многофотонной, а также лавинной ионизации, предполагается дополнительно возможность туннельной межзонной ионизации. Типичным недостатком этих и многих других опубликованных работ является непонимание значения взаимодействия электронной и остовно-ядерной подсистем твердого тела при расшифровке механизмов протекающих явлений взаимодействия света и вещества. Остовно-ядерная подсистема, как правило, рассматривается в литературе в роли лишь фонного термостата. Вместе с тем любые долговременные изменения свойств твердого тела обусловлены структурными превращениями в нем. Важнейшим первичным механизмом, определяющим превращение энергии, поглощенной электронной подсистемой, в структурные изменения, является распад экситонов на френкелевские дефекты. Этот процесс хорошо известен в радиационной физике твердого тела, однако в работах по изучению взаимодействия длинноволнового интенсивного лазерного излучения с веществом он практически не принимается во внимание.

Рассматривая туннельную ионизацию диэлектрика в переменном электрическом поле, Л. В. Келдыш обратил внимание на анизотропный характер эффективной массы электронов [21]. В данном им теоретическом

описании эффективная масса фигурировала в виде тензора. Учет анизотропии имеет важное значение, поскольку при его использовании возникают новые возможности для детализации механизмов высоконелинейной фотоионизации диэлектриков. Группой П. Б. Коркума введен новый термин «Многофотонная кристаллография». Фактически это новое научное направление и включает ряд новых методов исследования высоконелинейной анизотропии кристаллов при их взаимодействии с излучением. В частности, в работе [22] впервые продемонстрировано тестирование симметрии кристалла на основе экспериментального изучения азимутальной зависимости интенсивности прошедшего через образец лазерного излучения. Данное направление исследований было продолжено и развито в нескольких работах, в том числе в публикации [23]. Анализ указанных работ показал, что поляризационные исследования связи анизотропии с процессами лазерного дефектообразования в широкозонных кристаллах в условиях высокой нелинейности, когда ширина запрещенной зоны многократно превышает энергию квантов оптического излучения, ранее в мире не проводились, но отдельные стадии подобных явлений, а именно, нелинейный внутренний фотоэффект, изучаются достаточно серьезно.

Одна из проблем радиационной физики твердого тела состоит в трудностях идентификации многочисленных типов собственных и собственно-примесных дефектов, создаваемых радиацией в кристаллических средах. Возможности обычно применяемых методов абсорбционной или люминесцентной спектроскопии, в отличие от атомных газов или примесей редких земель с оптическими переходами во внутренних электронных оболочках, для конденсированных сред обычно существенно ограничены большим электрон-фононным и электронно-колебательным однородным уширением спектральных линий, превращающихся в широкие полосы. Поэтому совокупные оптические спектры поглощения и люминесценции радиационных дефектов (центров окраски) в облученных кристаллах могут занимать широкую спектральную область от вакуумного ультрафиолета до ближней ИК области, включительно. Это относится, например, к таким самым широкозонным кристаллам, как фторид лития, облученный гамма-излучением или интенсивным фемтосекундным лазерным излучением. Проблема спектроскопической дифференциации квантовых систем, созданных радиацией в подобных средах, систематизации их спектральных полос, построения схем энергетических уровней и определение типов квантовых переходов, является довольно сложной. Она не решена полностью ни для одного кристалла, несмотря на многолетние исследования и многочисленные публикации различных мировых исследовательских лабораторий. Поэтому развитие новых принципов спектроскопического различения радиационных дефектов, дополняющих традиционные спектрально-кинетические методы, использование новых спектроскопических характеристик, является актуальным. К началу наших исследований метод люминесцентной спектроскопии одиночных

радиационных дефектов, позволяющий дифференцировать их по параметрам траекторий интенсивности люминесценции, в мировой литературе не был описан. Анализ мировой научной литературы показывает, что подобных исследований на квантовых системах, созданных радиацией, не проводилось.

**Целью диссертационной работы** является изучение процессов лазерного дефектообразования в широкозонных диэлектрических кристаллах в условиях самофокусировки и филаментации возбуждающего фемтосекундного излучения и исследование физических свойств одиночных люминесцирующих дефектов и их ансамблей, индуцированных в объеме кристаллической среды.

**В рамках заявленной цели диссертационной работы решались следующие задачи:**

1. Изучение первичных механизмов возбуждения электронной подсистемы твердых диэлектрических соединений интенсивным фемтосекундным лазерным излучением по структурным превращениям, вызванным в остовно-ядерной подсистеме, в условиях самофокусировки и множественной филаментации возбуждающего излучения.

2. Исследование процессов агрегации и нуклеации дефектов, образующихся при взаимодействии интенсивного фемтосекундного лазерного излучения с ионными кристаллами. Теоретическое и экспериментальное изучение влияния плотности возбуждения и локального нагрева вещества в местах прохождения световых филаментов на изучаемые процессы.

3. Изучение механизмов взаимодействия интенсивного фемтосекундного лазерного излучения с веществом по характеристикам дефектообразования, реализующегося в диэлектрических средах с учетом поляризации возбуждающего светового поля.

4. Изучение свойств одиночных радиационных дефектов и их ансамблей, которые могут быть созданы при облучении диэлектрических кристаллов интенсивным лазерным излучением или другими видами радиации.

5. Разработка и апробация методов спектроскопической дифференциации квантовых систем, созданных ионизирующим излучением в подобных средах, систематизация типов и определение характеристик их квантовых переходов.

#### **Научная новизна**

1. На основе полученных результатов теоретических и экспериментальных исследований, на примере кристаллов фторида лития, сформирована физическая модель процессов фемтосекундного лазерного дефектообразования в диэлектрических кристаллах, включающая самофокусировку и филаментацию возбуждающего оптического излучения, многофотонно-туннельную ионизацию вещества с генерацией электронно-дырочных пар и экситонов, распад экситонов на первичные френкелевские дефекты, их перезарядку, миграцию, агрегацию и нуклеацию, с учетом

азимутальной анизотропии взаимодействия интенсивного лазерного излучения с кубическими кристаллами и локальным нагревом материала в областях прохождения световых филаментов.

2. Теоретические исследования показали, что в канале, сформированном единичным фемтосекундным лазерным импульсом с энергией 5 мДж в кристалле фторида лития, температура в одиночном филаменте достигает значений 480 К. Показано, что при повышении температуры в области прохождения световых филаментов до 480 К время жизни  $F_2^+$  центров окраски составляет 14 мс, что на шесть порядков меньше, чем при температуре 300 К, а время жизни анионных вакансий на четыре порядка меньше, чем при температуре 300 К и составляет 2,5 мс. Экспериментально установлено, что появление первых  $F_3^+$  центров в процессе лазерного дефектообразования происходит в течение 1–2 с после начала облучения, при этом рост концентрации  $F_3^+$  центров происходит быстрее, чем концентрации  $F_2$  центров.

3. Впервые в ходе прямого эксперимента установлено, что азимутальные зависимости эффективности межзонной высокочастотной фотоионизации и эффективности самофокусировки находятся в противофазе. Экспериментально показано, что эффективность образования простых и агрегатных центров окраски в кубических кристаллах LiF при нормальном падении лазерного луча на плоскость грани куба периодически зависит от азимутального угла  $\theta$  между электрическим вектором  $E$  и ребром куба на этой грани с периодом  $\pi/2$ . Обнаружено, что азимутальные зависимости, для дефектообразования (максимум при  $\theta=\pi/4$ ) и для фотогенерации носителей (максимум при  $\theta=0$ ) находятся в противофазе.

4. Впервые методом конфокальной сканирующей люминесцентной микроскопии, реализующий принцип время-коррелированного пространственно-селективного счета одиночных фотонов экспериментально изучен мерцающий характер флуоресценции единичных радиационных дефектов, а именно,  $F_2$  и  $F_3^+$  центров окраски в кристалле фторида лития. Разработана математическая модель и выполнено компьютерное моделирование квантовых траекторий интенсивности люминесценции одиночных центров окраски. Реализованная математическая модель, задающая статистику *on* и *off*– интервалов, даёт возможность определить по экспериментально полученной квантовой траектории статистические свойства ансамбля центров окраски (время жизни в триплетном состоянии, вероятность синглет-триплетного перехода и др.). В частности, вероятность синглет-триплетного перехода для  $F_2$  центров окраски определена в эксперименте как  $10^4 \text{ с}^{-1}$ .

5. Предложен новый способ спектроскопии квантовых систем в кристаллических средах, идентификация которых по спектрам возбуждения люминесценции (поглощения), спектрам свечения и по времени затухания люминесценции затруднена из-за их перекрытия или вследствие совпадения соответствующих характеристик разных центров. Дополнительным

идентификационным признаком в этом способе является частота мерцаний и иные свойства квантовых траекторий интенсивности люминесценции. Эффективность способа продемонстрирована на примере двух центров окраски различной природы ( $F_2$  и  $F_3$ , стабилизированного примесно-вакансионным диполем) в кристалле фторида лития.

6. Обоснована и впервые реализована методика исследования фотопереориентации одиночных радиационных дефектов в кристаллах, апробированная на примере  $F_2$  и  $F_3^+$  центров окраски во фториде лития. В отличие от  $F_2$  центра, который переориентируется только в триплетном состоянии,  $F_3^+$  центр переориентируется в основном состоянии, причем такая переориентационная диффузия не приводит к поступательной диффузии центра. Теоретически определены соотношения для интенсивностей люминесценции одиночного центра окраски при его различных ориентациях, в зависимости от ориентации кристалла и направления поляризации возбуждающего света. На основе полученных данных построены динамические модели  $F_2$  и  $F_3^+$  центров в щелочно-галоидных кристаллах.

### **Практическая значимость**

Полученные в работе результаты могут быть использованы при планировании уникальных экспериментальных исследований взаимодействия света и вещества высокочувствительными люминесцентными методами и интерпретации их результатов, а также для прогнозирования и расчета приложений в области объемных и многослойных носителей визуальной и цифровой информации, формирования скрытых люминесцентных меток на товарах и продуктах и для других целей. В рамках диссертационного исследования разработаны экспериментальные средства для реализации новых методов.

1. Разработан универсальный метод лазерной сканирующей конфокальной люминесцентной микроскопии одиночных квантовых систем, основанный на анализе соотношения интенсивностей (характеров) поляризованных квантовых траекторий. Разработаны математический аппарат и алгоритмы для анализа поляризованных квантовых траекторий, сформированы таблицы характеров квантовых траекторий для всех возможных ориентаций одиночных центров окраски (квантовых систем) в кубическом кристалле.

2. Предложен новый оригинальный метод пространственно-селективной термолюминесцентной спектроскопии, основанный на получении кривых термовысвечивания с пространственно разделенных (с шагом около 1 мм) точек вдоль канала, индуцированного излучением фемтосекундного лазера. Метод позволяет получить аксиальное пространственное распределение энергии, аккумулированной в кристалле.

3. Предложено два оригинальных метода контроля пьедестала фемтосекундных лазерных импульсов. Первый метод предполагает применение автокоррелятора первого порядка, принцип действия которого основан на использовании кристаллической анизотропной среды с

управляемой толщиной. Второй – основан на регистрации пространственно-периодического распределения интенсивности фотолюминесценции фемтосекундного лазерного излучения в сориентированном определенным образом анизотропном кристалле.

4. Предложен и экспериментально обоснован метод записи объемных полноцветных изображений. Метод включает три последовательных этапа лазерного облучения и термообработки, проводимых в определенных режимах.

Практическая значимость работы подтверждена Патентом на полезную модель RU 27950 U1 от 27.02.2003 и Патентом на изобретение RU 2653575 C1 от 11.05.2018.

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

Предметом исследований является образование люминесцирующих точечных дефектов в широкозонных диэлектрических кристаллах под действием интенсивных фемтосекундных лазерных импульсов и, выявление различий люминесцентных свойств единичных квантовых систем (центров окраски) и их ансамблей, индуцированных в объеме кристаллической среды. Методы исследования: совокупность расчетно-теоретических (математическое моделирование) и экспериментальных методов.

Теоретические подходы при рассмотрении процессов самофокусировки и филаментации фемтосекундного лазерного излучения в кристаллической среде основаны на динамической модели движущихся фокусов. Интерпретация механизмов генерации электронно-дырочных пар в области прохождения световых филаментов основана на теории многофотонной ионизации Л. В. Келдыша. Процессы лазерного дефектообразования рассматриваются в рамках интерстициал-вакансионной модели.

Для экспериментального изучения процессов лазерного дефектообразования в кристаллической среде применялась совокупность методик лазерной люминесцентной спектроскопии: метод люминесцентной микротопографии; метод люминесцентного Z-сканирования и метод термолюминесцентной спектроскопии. Основным методом экспериментального исследования свойств одиночных центров окраски, индуцированных в объеме кристаллической среды, являлся метод люминесцентной лазерной сканирующей конфокальной микроскопии с время-коррелированным счетом фотонов.

Кроме описанных выше подходов в работе предложена и апробирована совокупность экспериментальных методов, определяющих практическую значимость диссертационного исследования.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Эффективность образования простых и агрегатных центров окраски в кубических кристаллах фторида лития при нормальном падении лазерного луча на плоскость грани куба периодически зависит от угла ориентации электрического вектора по отношению к направлению  $[100]$  с периодом  $\pi/2$  и имеет максимумы при углах, равных  $n\pi/4$ , где  $n = 1, 3, 5, 7$ .

2. Азимутальная анизотропия взаимодействия интенсивного лазерного излучения с кристаллическими средами кубической сингонии сказывается на эффективности образования практически всех типов простых и агрегатных электронных центров окраски через два разнонаправленных механизма. Во-первых, через управление величиной эффективной нелинейной восприимчивости третьего порядка, определяемой компонентами ее тензора, и контролирующей самофокусировку и величину ее критической интенсивности. Во-вторых, через управление эффективной массой действующих носителей, участвующих в процессах высоконелинейной межзонной фотоионизации, в образовании анионных экситонов, распадающихся затем на френкелевские пары, которые в ходе последующих процессов миграции, перезарядки и агрегации формируют стабильные люминесцирующие квантовые системы.

3. Изменение соотношения интенсивностей полос поглощения простых и агрегатных центров окраски в пользу последних, регистрируемое в спектрах поглощения кристаллов с различным временем облучения, свидетельствует о существенном влиянии локального нагрева кристалла в местах прохождения световых филаментов на процессы агрегации и коагуляции дефектов за счет увеличения скорости диффузии кинетических частиц и может служить обоснованием методики контроля температуры в процессе лазерного возбуждения.

4. Регистрируемые квантовые траектории одиночных центров окраски, индуцированных в объеме кубического кристалла, несут в себе информацию о структуре, природе и динамике квантовой системы. Характеристики (соотношения интенсивностей) квантовых траекторий служат обоснованием обобщенного метода лазерной сканирующей конфокальной люминесцентной микроскопии одиночных квантовых систем, находящихся в кристаллической матрице, основанного на анализе соотношения интенсивностей поляризованных квантовых траекторий.

Совокупность защищаемых положений определяет принципиальные признаки предложенной физической модели процессов дефектообразования при фемтосекундном лазерном облучении диэлектрических кристаллов, а также структурных и динамических характеристик, индуцированных дефектов.

#### **Личный вклад автора**

Диссертация является обобщением результатов 15-летней работы автора в Иркутском филиале Института лазерной физики СО РАН.

Методы и подходы в рамках исследований механизмов взаимодействия интенсивного фемтосекундного лазерного излучения с диэлектрическими кристаллами и изучения свойств одиночных люминесцирующих дефектов в существенной мере разработаны автором.

Научные результаты, основные положения, вынесенные на защиту, и общие выводы диссертации, сформулированы лично автором.

## **Апробация работы**

Основные результаты работы доложены и обсуждены на следующих конференциях и семинарах: IV, V, VI и VII Всероссийские школы-семинары «Люминесценция и сопутствующие явления» (Иркутск, Россия, 1998, 1999, 2000 и 2001 гг.); 11<sup>th</sup> и 12<sup>th</sup> International conference on radiation physics and chemistry of inorganic materials (Tomsk, Russia, 2000 и 2003 гг.); VIII, IX и XI Международные школы-семинары «Люминесценция и лазерная физика» (Иркутск, Россия, 2002, 2004, 2008 гг.); Международная конференция: VUVS-2005 (Иркутск, Россия, 2005 г.); IV International Symposium on Modern problems of laser physics (Novosibirsk, Russia, 2005); 14<sup>th</sup> International conference of radiation physics and chemistry of inorganic materials (Астана, Казахстан, 2009 г.); XII, XIII, XIV, XV, XVI и XVII Международная школа-семинар по люминесценции и лазерной физике (г. Иркутск, Россия, 2010, 2012, 2014, 2016, 2018 и 2019 гг.); Imaging and Applied Optics: OSA Optics and Photonics Congress (Toronto, Canada, 2011); 3<sup>rd</sup> International congress on radiation physics, high current electronics, and modification of materials (Tomsk, Russia, 2012); XI International conference Atomic and Molecular Pulsed Lasers (Tomsk, Russia, 2013); International Symposium on Modern problems of laser physics: MPLP-2013 (Novosibirsk, Russia, 2013); Фотоника и оптические технологии (Новосибирск, Россия, 2014 г.); I, II, III International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (Tomsk, Russia, 2014, 2016 и 2018 гг.); VI Всероссийская конференция с международным участием «Высокоэнергетические процессы в механике сплошной среды»: CLAPT-2015 (Новосибирск, Россия, 2015 г.); V Russian-Chinese Workshop and School for Young Scientists on Laser Physics and Photonics: RCWLP&P-2015 (Новосибирск, Россия, 2015 г.); Optical Sensors: Sensors-2015 (Boston, United States, 2015); Novel Optical Materials and Applications: NOMA-2015 (Boston, United States, 2015); II Байкальский материаловедческий форум (Улан-Удэ, Россия, 2015 г.); 12<sup>th</sup> International Conference “Atomic and molecular pulsed lasers” (Tomsk, Russia, 2015); VII International Symposium Modern problems of laser physics: MPLP-2016 (Новосибирск, Россия, 2016 г.); XX Международная научная школа «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия» (Казань, Россия, 2016 г.); Congress Optical Society of America Novel Optical Materials and Applications: NOMA-2017 (New Orleans, Louisiana United States, 2017); VIII International Symposium Modern problems of laser physics: MPLP-2018 (Новосибирск, Россия, 2018 г.); 20<sup>th</sup> International Symposium on High-Current Electronics: ISHCE-2018 (Томск, Россия, 2018 г.); XIV International Conference Pulsed Lasers and Laser Applications (Томск, Россия, 2019 г.); 14<sup>th</sup> International Conference “Gas Discharge Plasmas and Their Applications”: GDP-2019 (Томск, Россия, 2019 г.); XIII Международные чтения по квантовой оптике: IWQO-2019 (Владимир, Россия, 2019 г.), а также на научных семинарах Иркутского филиала Института лазерной физики СО РАН.

По теме диссертационного исследования опубликовано 48 научных публикаций в международных и российских журналах, индексируемых в

международных базах Web of science, Scopus или включенных в перечень ВАК, один патент на полезную модель и один патент на изобретение.

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

**Степень достоверности** полученных результатов диссертационного исследования подтверждена совокупностью применяемых в работе апробированных физических методов, выбором адекватных теоретических моделей, систематическим характером экспериментальных исследований с применением современного научного оборудования и поверенных средств измерений, воспроизводимостью полученных результатов и анализом погрешностей измерений.

Основные результаты диссертационной работы были получены и прошли экспертную оценку в рамках реализации проектов:

1. Проект П.10.1.6 «Механизмы экстремального неразрушающего взаимодействия твердых диэлектриков с интенсивным лазерным излучением» Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук (ответственный исполнитель);

2. Проект № 0307-2016-0004 «Новые предельно чувствительные люминесцентные методы исследования взаимодействия лазерного излучения с веществом» Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук, раздел П.10.1 (ответственный исполнитель);

3. Проект РФФИ № 13-02-92202 «Механизм запасаения энергии в диэлектрических средах под действием фемтосекундных лазерных импульсов» (исполнитель);

4. Проект РФФИ № 14-02-90033 «Фотофизические процессы в одиночных радиационных дефектах и их ансамблях» (исполнитель);

5. Проект РФФИ № 16-52-44056 «Анизотропия лазерного дефектообразования в кристаллических средах» (исполнитель);

6. Проект РФФИ № 17-52-44015 «Механизмы агрегации и коагуляции дефектов в процессе лазерного дефектообразования при филаментации в кристаллической среде» (руководитель).

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, двух приложений и списка литературы. Диссертация содержит 346 страниц, иллюстрируется 118 рисунками, включает 13 таблиц и 366 библиографические ссылки.

## **КРАТКОЕ 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** представлен литературный обзор, посвященный рассмотрению вопросов и проблем, определяющих совокупность задач диссертационной работы, а именно: радиационному образованию центров окраски; нелинейным фотофизическим процессам в широкозонных диэлектриках; лазерно-индуцированному первичному дефектообразованию в щелочно-галогидных кристаллах и пространственному распределению центров окраски, индуцированных в кристаллах фторида лития интенсивным фемтосекундным лазерным излучением.

**Во второй главе** изложены результаты теоретических и экспериментальных исследований процессов лазерного дефектообразования в диэлектрических кристаллах.

Исследования проведены на диэлектрических кристаллах фторида лития (ширина зоны запрещенных энергий  $\sim 14$  эВ). Эксперименты по облучению кристаллов фемтосекундным лазерным излучением проводились на установке, которая включала титан-сапфировый лазер, генерирующий импульсы длительностью 50 фс, с частотой следования 10 Гц и энергией 5 мДж, максимум спектра излучения данного лазера находится на длине волны 950 нм. Возбуждающее излучение фокусировалось с помощью линзы с фокусным расстоянием 500 мм. 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. При облучении исследуемый образец располагался на расстоянии 2-4 см перед точкой местоположения геометрического фокуса линзы, что позволяло избежать испарения, лазерного пробоя или иного разрушения образца. Полная энергия лазерного излучения пропущенного через образец определяется количеством импульсов.

На рисунке 1 представлена фотография головной части канала, наведенного одиночным импульсом с энергией 5 мДж, демонстрирующая картину распределения интенсивности фотолюминесценции дефектов. Изображение канала получено в люминесцентном излучении с помощью обычного микроскопа Olympus IX 71. Длина волны излучения, возбуждающего люминесценцию – 450 нм.



Рисунок 1 – Картина распределения интенсивности фотолюминесценции дефектов в головной части канала, наведенного одиночным импульсом.

Толщина канала на максимуме достигает  $\sim 1,8$  мм.

Хорошо просматривается структура канала, обусловленная множественными филаментами. Большое количество наблюдаемых следов филаментов, свидетельствует о том, что пиковая мощность лазерного импульса на входе в кристалл на несколько порядков превышала критическую мощность самофокусировки для LiF – 8,8 МВт, что соответствует значению нелинейного показателя преломления  $7,8 \times 10^{-17}$  см<sup>2</sup>/Вт.

Обобщенные результаты измерений спектров и кинетики затухания люминесценции для образцов, облученных серией из 5, 625 и 3125 фемтосекундных лазерных импульсов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики центров окраски в исследуемых образцах

Количество импульсов в серии	Типы люминесцирующих дефектов и их характеристики											
	F <sub>2</sub>		F <sub>3</sub> <sup>+</sup>		F <sub>2</sub> <sup>+</sup>		F <sub>3</sub> <sup>-</sup>		F <sub>3</sub>		F <sub>4</sub>	
	Максимум полосы свечения, нм	Время затухания, нс	Максимум полосы свечения, нм	Время затухания, нс	Максимум полосы свечения, нм	Время затухания, нс	Максимум полосы свечения, нм	Время затухания, нс	Полоса свечения, нм	Время затухания, нс	Полоса свечения, нм	Время затухания, нс
5	660	15	540	7	860	20	нет	-	нет	-	нет	-
625	660	15	540	7	860	20	820	7-8	420-480	-	700-800	-
3125	660	15	540	6	680	20	820	7-8	420-480	-	700-800	-

Из представленных в таблице 1 результатов видно, что для образца, облученного серией из 5 фемтосекундных импульсов, в спектре люминесценции наблюдаются характерные при радиационном окрашивании кристаллов фторида лития полосы свечения F<sub>2</sub> центров окраски (ЦО) с максимумом длины волны излучения  $\lambda=680$  нм и F<sub>3</sub><sup>+</sup> центров с максимумом  $\lambda=540$  нм. Измеренные значения постоянных времени затухания люминесценции 15 и 6,8 нс в облученных лазерным излучением образцах фторида лития также близки к характерным значениям времен затухания F<sub>2</sub> и F<sub>3</sub><sup>+</sup> центров в радиационно-окрашенных кристаллах, 16 нс и 8 нс, соответственно, они совпадают в пределах погрешности измерений. В спектрах люминесценции при возбуждении импульсами пикосекундного лазера с  $\lambda_g=640$  нм наблюдается полоса свечения стабилизированных F<sub>2</sub><sup>+</sup> центров с характерным для данного типа центров временем затухания ~20 нс. С повышением лучевой нагрузки для образцов, облученных серией из 625 и 3125 фемтосекундных импульсов, увеличивается остаточная концентрация F<sub>2</sub><sup>+</sup> центров окраски, а также появляются более сложные агрегатные F<sub>3</sub> (R), F<sub>3</sub><sup>-</sup> и F<sub>4</sub> (N) центры.

Измерение спектров поглощения в одиночном канале, индуцированным фемтосекундным лазерным излучением представляет собой достаточно сложную процедуру. Для упрощения задачи исследуемые образцы были облучены в режиме построчного сканирования. Условия облучения кристаллов фторида лития: титан-сапфировый лазер, 800 нм, 1000 Гц, линза с  $f = 40$  см, толщина линзы 4 мм; энергия импульса 1,0 мДж и длительность 38 фс (измерялись перед образцом, т. е. уже после линзы), входная поверхность кристалла находилась на расстоянии 5 см от геометрического фокуса в сторону линзы. Диаметр луча перед линзой 8 мм. Облучение проводилось построчно с шагом сканирования 5 мкм, размер поля сканирования составлял  $12 \times 5$  мм. Время облучения на один шаг сканирования было фиксированным для трех различных площадок и составляло 1 мс (1 импульс), 3 мс (3 импульса) и 9 мс (9 импульсов), соответственно.

Спектры поглощения наведенных лазерным излучением центров окраски, измерялись спектрофотометром СФ-56 после завершения всех переходных процессов и представлены на рисунке 2. Из представленного на рисунке 2 (кривая 1) спектра поглощения видно, что при облучении кристалла единичными импульсами лазерного излучения (время облучения 1 мс), когда вся поглощенная доза вводится за время много меньше времени жизни анионных вакансий, номенклатура образованных центров наиболее проста. В данном случае во время облучения процессов агрегации еще нет, они протекают в течение нескольких часов, т. е. уже после облучения. Следовательно, электроны и дырки, возникающие под действием фемтосекундного лазерного излучения в результате многофотонной ионизации, не могут быть захвачены агрегатными центрами. В этих условиях уже после облучения образуются  $F_2^+$  центры, которые затем в результате ассоциации с F центрами дают ЦО  $F_3^+$ .  $F_3$  центры образоваться не могут, их полос в спектре поглощения нет. Тем более, не могут образоваться ЦО  $F_3^-$ , а также более сложные агрегатные и коллоидные центры.

Для случая, когда время облучения составляло 9 мс (9 импульсов на шаг) в спектре поглощения (кривая 3 на рисунке 2) появляются полосы, ответственные за более сложные агрегатные  $F_3$  (R),  $F_3^-$  и  $F_4$  (N) центры, увеличивается остаточная концентрация  $F_2$  центров окраски. Для данных условий облучения процессы агрегации протекают при наличии в кристаллах зонных электронов, т. е. одновременно с процессами перезарядки центров окраски. В этих условиях происходит ассоциация  $F_2$  и  $F_3^+$  центров с анионными вакансиями и  $F_2^+$  центрами, повышается выход нейтральных и отрицательно заряженных центров окраски, и образование вследствие этого более крупных агрегатов вплоть до выпадения наночастиц коллоидного металла.

Из данных, представленных на рисунке 2, видно, что происходит изменение соотношения интенсивностей F и M полос поглощения по мере увеличения лучевой нагрузки. Для времени облучения 1 мс (кривая 1) это

соотношение равно 4, для 3 мс (кривая 2) – 2,75 и для 9 мс (кривая 3) – 1,89. Такое изменение соотношения интенсивностей полос поглощения простых и агрегатных центров окраски в пользу последних обусловлено локальным нагревом кристалла в местах прохождения световых филаментов. В результате этого, ускоряются процессы агрегации и коагуляции дефектов.

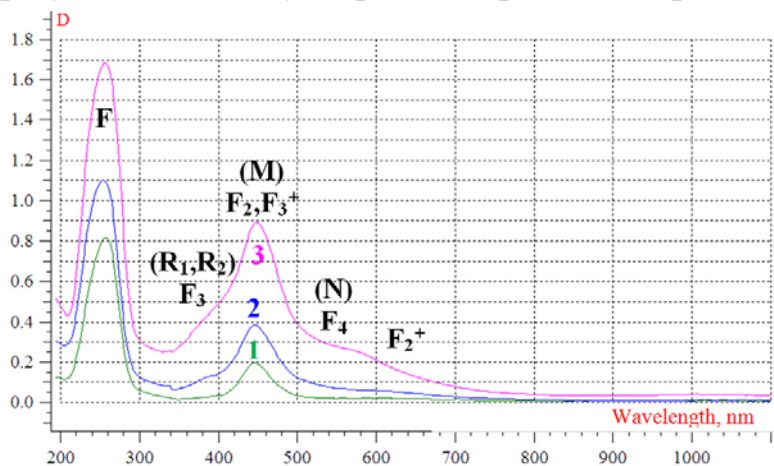


Рисунок 2 – Спектры поглощения наведенных лазерным излучением центров окраски. Обозначены типы образующихся центров окраски, ответственных за регистрируемые спектральные полосы.

Предположим, что лазерный импульс сформировал максимальную плотность плазмы из электронов в зоне проводимости порядка  $10^{21} \text{ см}^{-3}$  (максимальная оценка, соответствующая предпробойной плотности плазмы). По известной энергии электронно-дырочных пар и теплоёмкости кристалла (удельная теплоёмкость LiF равна  $1562 \text{ Дж кг}^{-1} \text{ К}^{-1}$ ) можно рассчитать, что если бы вся энергия плазмы с данной плотностью перешла в тепло, температура материала увеличилась бы до 480 К. Проведенные в работе оценки показали, что при повышении температуры в области прохождения световых филаментов до 480 К время жизни  $F_2^+$ -центров окраски составляет 14 мс, что на шесть порядков меньше, чем при температуре 300 К, а время жизни анионных вакансий на четыре порядка меньше, чем при температуре 300 К и составляет 2,5 мс.

В работе были проведены исследования динамики изменения интенсивности люминесценции для  $F_2$  и  $F_3^+$  центров в процессе облучения кристаллов фемтосекундным лазерным излучением в режиме низкоапертурной внешней фокусировки (импульсы длительностью 50 фс, с частотой следования 10 Гц и энергией 3 мДж) в течение 20 мин и в процессе дальнейшей релаксации в отсутствие фемтосекундного возбуждения в течение 40 мин (см. рисунок 3). Для возбуждения люминесценции использовался лазер подсветки с длиной волны излучения 405 нм. Представленные на рисунке 3 экспериментальные данные показывают, что появление первых центров окраски в процессе лазерного дефектообразования происходит в течение 1–2 с после начала облучения, при этом рост концентрации  $F_3^+$  центров в процессе облучения кристаллов фемтосекундным лазерным излучением происходит быстрее, чем концентрации  $F_2$  центров. После снятия фемтосекундного возбуждения, в процессе релаксации накопление  $F_2$  и  $F_3^+$  центров происходит примерно с одинаковой скоростью.

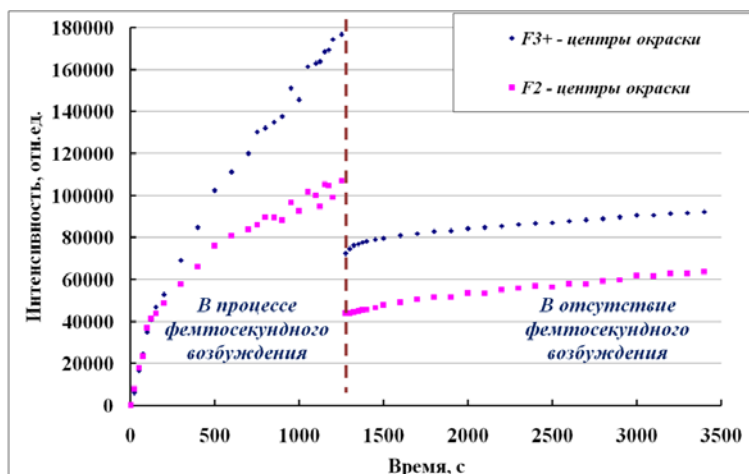


Рисунок 3 – Динамика изменения интенсивности люминесценции для  $F_2$  и  $F_3^+$  центров.

Конечным продуктом коагуляции дефектов, индуцированных в кристалле серией из 3125 фемтосекундных лазерных импульсов, являются коллоидные частицы, о чем свидетельствуют данные атомно-силовой микроскопии, представленные на рисунке 4. Исследование микроструктуры в поперечном сечении каналов индуцированных фемтосекундным лазерным излучением в кристаллах фторида лития проводились на сканирующем зондовом микроскопе Certus Light. Представленные результаты, однозначно свидетельствуют о принципиальной возможности синтеза наночастиц коллоидного металла в кристаллических средах с преимущественно экситонным механизмом дефектообразования под действием интенсивного фемтосекундного лазерного излучения в условиях его самофокусировки и филаментации.

На основе полученных результатов обоснована физическая модель образования центров окраски в кристалле фторида лития при его облучении последовательностью фемтосекундных лазерных импульсов. Механизмы лазерного дефектообразования рассмотрены в рамках интерстициал-вакансионной модели. Процесс образования коллоидных частиц, вероятнее всего, осуществляется путем коагуляции F центров в рамках модели квазимолекулярного укрупнения агрегатных центров. В случае длительного облучения процессы агрегации протекают при наличии в кристаллах зонных электронов и дырок, т. е. одновременно с процессами перезарядки центров окраски. В этих условиях происходит ассоциация  $F_n$  центров с кинетическими частицами (анионными вакансиями и  $F_2^+$  центрами) и образование вследствие этого более крупных агрегатов. Большой агрегат образует в кристаллической решетке полость, внутри которой находятся нейтральные атомы металла, взаимодействующие как друг с другом, так и со стенками этой полости. Такое состояние является нестабильным. По мере присоединения к образованной полости новых кинетических частиц увеличивается число нейтральных атомов лития, в результате чего происходит фазовый переход в стабильное коллоидное состояние.

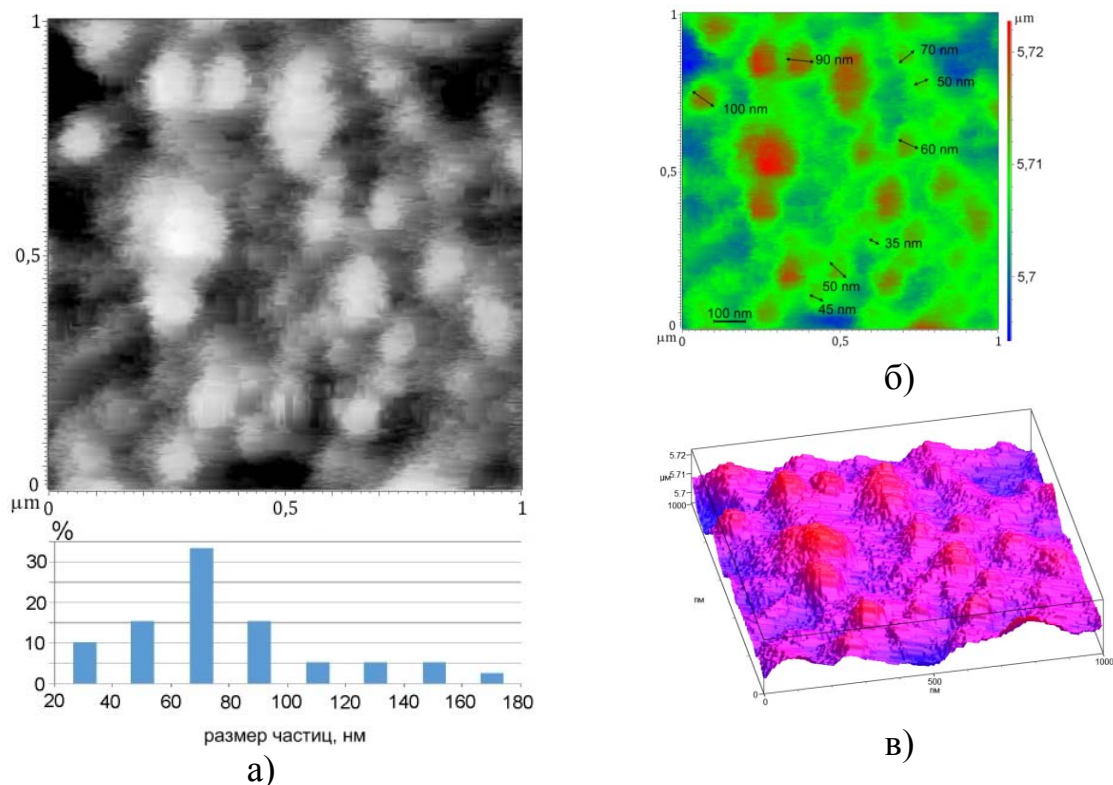


Рисунок 4 – Результаты атомно-силовой микроскопии:

- а) – картина пространственного и статистического распределения по размерам коллоидных наночастиц лития в поперечном сечении канала, наведенного серией из 3125 фемтосекундных лазерных импульсов;
- б) – распределение по размерам коллоидных наночастиц лития с цветовой селекцией фазового профиля;
- в) – топография поверхности (3-х мерное изображение по координатам XYZ).

В работе проведены исследования температурных зависимостей интенсивности люминесценции отдельных центров окраски, а также их термическая стабильность. Представленные на рисунке 5 результаты показывают, что вклад двух названных центров в общую интенсивность люминесценции облученных участков меняется в зависимости от температуры. Видно, что интенсивность люминесценции  $F_3^+$  с повышением температуры от 22 до 183 °С сначала растет, достигает максимума при температуре 91 °С и затем снижается. В этой области температур интенсивность люминесценции  $F_2$  центров несколько снижается. В итоге, соотношение интенсивностей люминесценции этих центров меняется в пользу  $F_3^+$  центров, люминесцирующих в зеленой области спектра. При дальнейшем повышении температуры наблюдается ускоренное снижение интенсивности люминесценции  $F_3^+$  центров. Это следует из данных, приведенных на рисунке 5, где показаны спектры люминесценции в области 270–300 °С. Видно, что при температурах выше 283 °С, в спектре остается полоса люминесценции лишь  $F_2$  центров, ответственных за люминесценцию красного цвета.

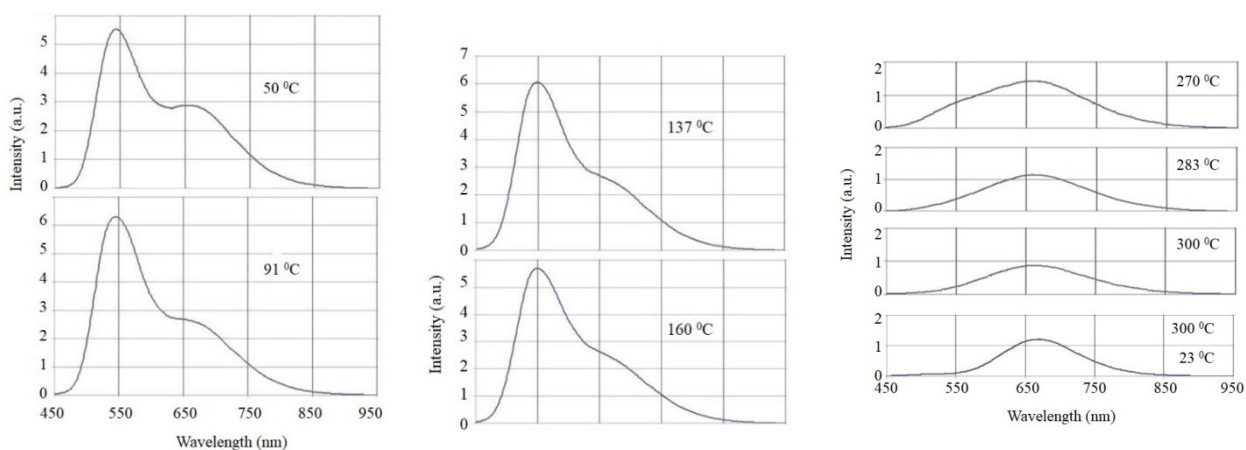


Рисунок 5 – Записанные при разных температурах спектры люминесценции ( $\lambda_{\text{возб.}} = 450 \text{ нм}$ ).

Таким образом, термическую обработку облученных кристаллов можно использовать для оптимизации спектра пикселей, ответственных за зеленое и красное излучения. Полученные данные позволили сформулировать последовательность из трех этапов лазерного облучения и термообработки для формирования в одном и том же оптическом носителе на основе кристалла фторида лития пространственно разделенных пикселей трех типов, каждый из которых обеспечивает один из трех базовых цветов (см. рисунок 6).

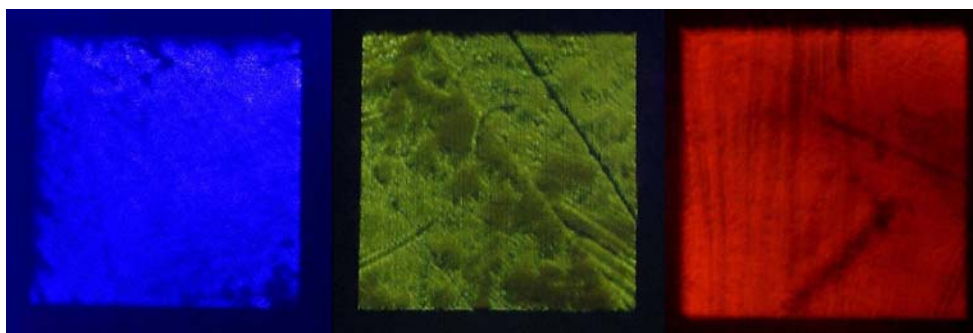


Рисунок 6 – Цвет пикселей, записанных в объеме кристалла фторида лития, предложенным методом.

**Третья глава** посвящена изучению механизмов взаимодействия интенсивного фемтосекундного лазерного излучения с веществом по характеристикам дефектообразования, реализующегося в диэлектрических средах с учетом поляризации возбуждающего светового поля.

Анизотропия процессов лазерного дефектообразования изучалась в кристаллах фторида лития. Исследования проведены с образцами, выращенными на воздухе методом Киропулоса. Один из образцов, фотография облученной части которого показана на рисунке 8 (на вставке), представлял собой параллелепипед, вырезанный по плоскостям спайности кристалла, с размерами  $36 \times 24 \times 8,5 \text{ мм}^3$ , все его грани были отполированы. Условия облучения: титан-сапфировый лазер; центральная длина волны

800 нм; частота следования импульсов 1000 Гц; фокусировка линзой с  $f = 40$  см; толщина линзы 4 мм; энергия импульса 1,0 мДж и длительность 38 фс (измерялись перед образцом, т. е. уже после линзы); поляризация линейная; входная поверхность кристалла находилась на расстоянии 5 см от геометрического фокуса в сторону линзы. Диаметр луча перед линзой 8 мм.

На фотографии (рисунок 8) видны облученные окрашенные прямоугольные площадки, их размер  $12 \times 5$  мм. Облучение проводилось построчно с шагом сканирования 5 мкм в направлении длинной стороны прямоугольника. Время облучения 1 мс на шаг (площадки 1 и 1а), 3 мс на шаг (площадки 2 и 2а) и 9 мс на шаг (площадки 3 и 3а). Расстояние между строчками 250 мкм. Во всех случаях электрический вектор был ориентирован в направлении строчек сканирования, т. е. вдоль длинной стороны прямоугольных площадок.

Рисунок 7 демонстрирует размеры той части лазерного луча, в которой его интенсивность была достаточной для дефектообразования. Облучение проводилось с существенным перекрытием каналов, поскольку диаметр канала во много раз превышал шаг сканирования. Хорошо просматривается структура канала, обусловленная множественными филаментами.

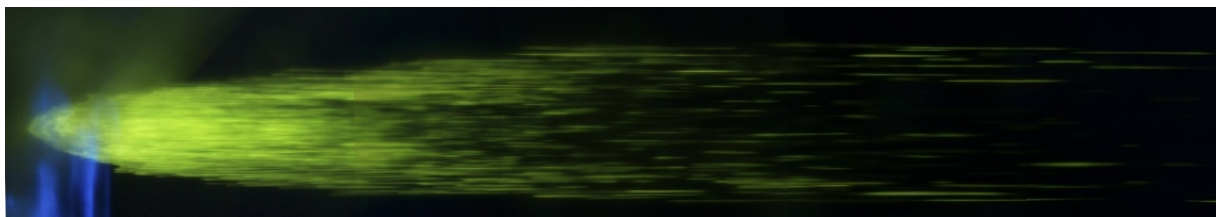


Рисунок 7 – Картина распределения интенсивности фотолюминесценции дефектов в одиночном канале, наведенном серией импульсов. Диаметр канала в области его максимума достигает  $\sim 1,8$  мм.

Спектры поглощения наведенных лазерным излучением центров окраски, измеренные спектрофотометром СФ-56 после завершения всех переходных процессов, представлены на рисунке 8. Они однозначно свидетельствуют о том, что эффективность создания дефектов выше, когда электрический вектор ориентирован под углом 45 градусов к ребру кристаллической решетки.

Важное значение в механизме лазерного дефектообразования имеют явления самофокусировки и филаментации, поскольку именно в результате этих процессов интенсивность излучения увеличивается в достаточной степени для того, чтобы обеспечить протекание высоконелинейных процессов межзонной ионизации. Рассмотрим, как зависят эти процессы от направления вектора  $E$ , определяемого углом  $\theta$ . Самофокусировка контролируется эффективной величиной восприимчивости третьего порядка. Для кубических кристаллов с решеткой типа NaCl, к которым относится фторид лития, эта величина при направлении волнового вектора по ребру куба и линейной поляризации определяется выражением:

$$\chi^{(3)}(\theta) = (2\chi_{1122}^{(3)} + \chi_{1221}^{(3)}) + (\chi_{1111}^{(3)} - 2\chi_{1122}^{(3)} - \chi_{1221}^{(3)}) (\cos^2(2\theta) + 1)/2, \quad (1)$$

где приведены компоненты тензора восприимчивости третьего порядка, а угол  $\theta$  – это угол между вектором  $\mathbf{E}$  и фиксированным ребром куба.

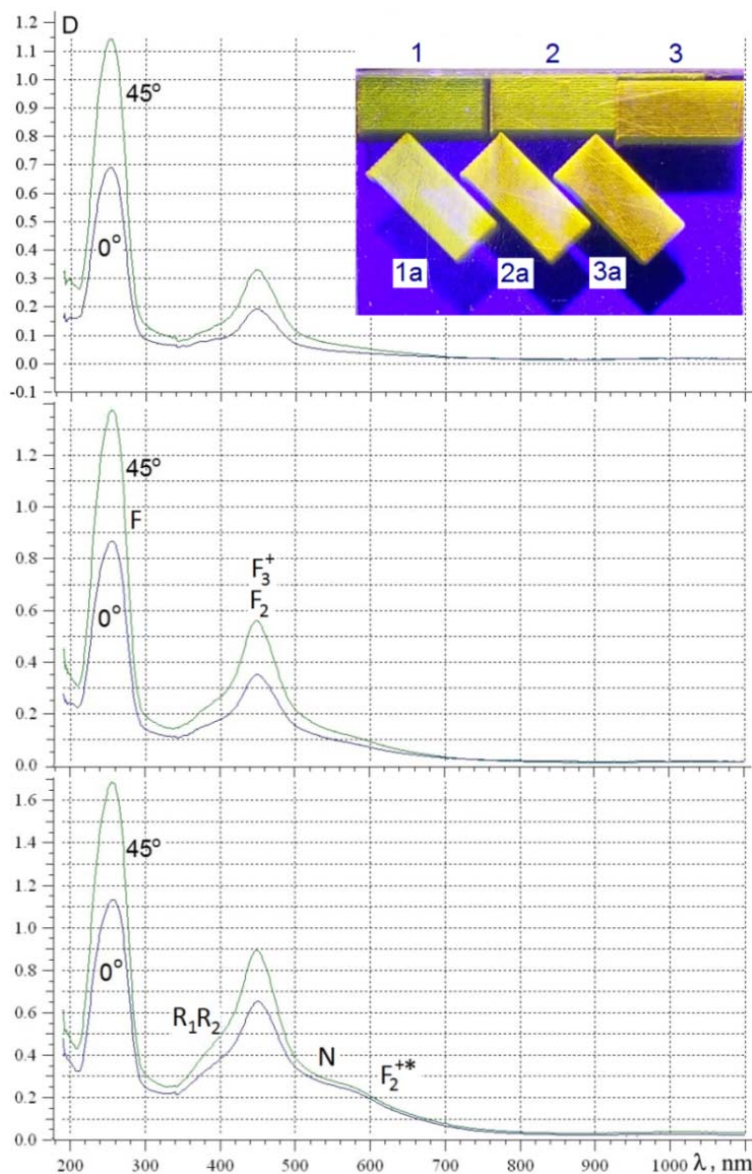


Рисунок 8 – Спектры поглощения, наведенного линейно поляризованным лазерным излучением с электрическим вектором, ориентированным под углами  $0^\circ$  и  $45^\circ$  к ребру куба. Обозначены типы образующихся центров окраски, ответственных за регистрируемые спектральные полосы, идентифицированные по спектрам поглощения, люминесценции и времени ее затухания.

Принимая во внимание, что самофокусировка преимущественно происходит в прозрачной области кристалла, еще не содержащей поглощающих центров в спектральной области одно-двухфотонных резонансов для действующего лазерного излучения, можно использовать для упрощения симметрию Клеймана:

$$\chi_{1122}^{(3)} = \chi_{1221}^{(3)}. \quad (2)$$

Тогда

$$\chi^{(3)}(\theta) = 3\chi_{1122}^{(3)} + (\chi_{1111}^{(3)} - 3\chi_{1122}^{(3)}) (\cos^2(2\theta) + 1)/2 \quad (3)$$

и, используя результаты измерений соотношения компонентов тензора  $\chi_{1122}^{(3)}/\chi_{1111}^{(3)}$  находим, что  $\chi^{(3)}(\theta)$  является периодической функцией угла  $\theta$  с периодом  $\pi/2$  и имеет максимумы при углах, равных  $n\pi/4$ , где  $n$  – целые нечетные числа (рисунок 9).

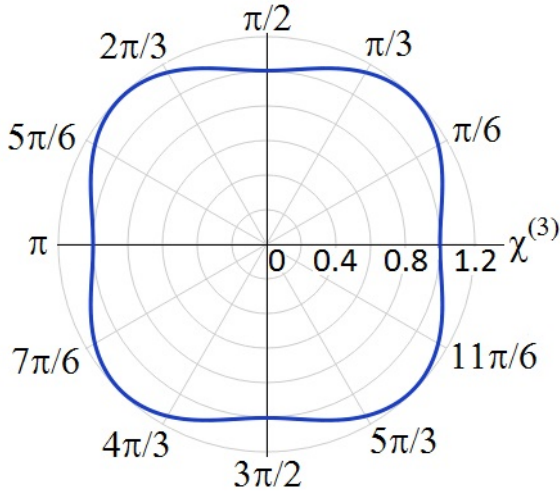


Рисунок 9 – Зависимость эффективного значения восприимчивости третьего порядка  $\chi^{(3)}(\theta)$  кристалла LiF в направлении, перпендикулярном грани куба, от угла  $\theta$ . Значения восприимчивости указаны на горизонтальной оси в величинах компонента тензора  $\chi_{1111}^{(3)}$ .

Покажем, как отражаются эти свойства на результатах эксперимента. Восприимчивость третьего порядка и связанный с ней нелинейный показатель преломления  $n_2$  определяют длину самофокусировки, критическую мощность самофокусировки и другие свойства. Из данных люминесцентного  $z$ -сканирования, частично приведенных на рисунке 10, следует, что длины самофокусировки (оцененные по положению максимумов кривых), для площадок, облученных при угле  $\theta$  равном  $45^\circ$ , меньше, чем при угле  $0^\circ$ .

Поскольку, как известно, критическая мощность самофокусировки при увеличении  $n_2$  снижается, то при одной и той же энергии импульсов, число филаментов в канале должно быть больше. Для прояснения этой ситуации люминесцентным томографированием облученного объема исследована макро- и микроструктура пространственного распределения концентраций дефектов. Эти измерения проведены с помощью конфокального сканирующего люминесцентного микроскопа с временным разрешением MicroTime 200, работающего в режиме счета одиночных фотонов. Томограммы, приведенные на рисунке 10, подтверждают, что плотность филаментов на вставке (3) рисунка выше, чем на (2). Таким образом, процессы, контролируемые компонентами тензора восприимчивости третьего порядка наиболее эффективны при ориентации электрического вектора под углом  $\theta = 45^\circ$ .

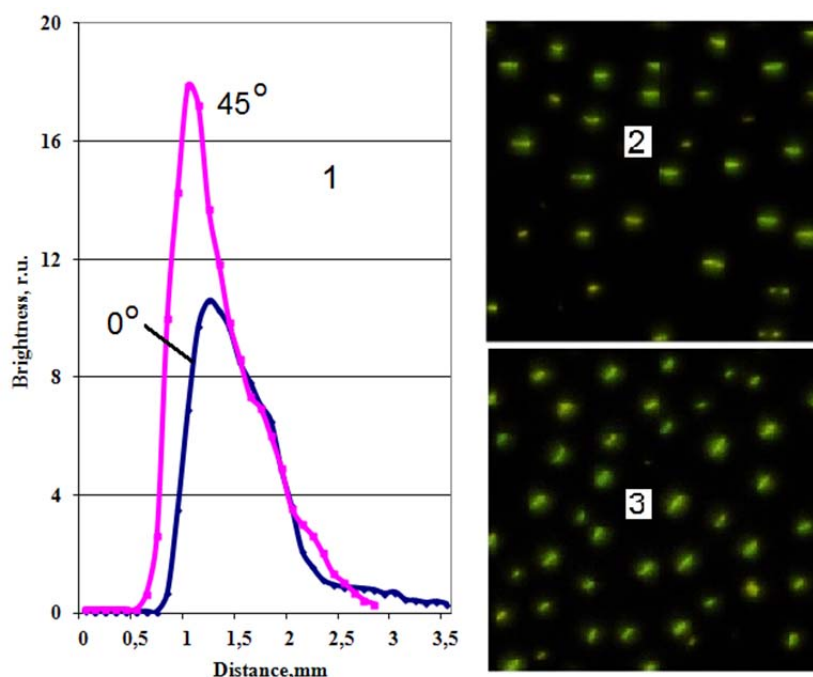


Рисунок 10 – Продольное распределение интегральной по сечению интенсивности люминесценции ( $z$ -сканы) при двух указанных значениях угла  $\theta$  (1) и люминесцентные томограммы на дистанциях, соответствующих максимумам кривых на фрагменте 1, при углах  $\theta = 0^\circ$  (2) и  $45^\circ$  (3).

Таким образом, установлено, что азимутальные зависимости эффективности межзонной высоконелинейной фотоионизации и эффективности самофокусировки находятся в противофазе. Эти два процесса, нелинейная фотоионизация и самофокусировка, управляются двумя разными тензорами: тензором эффективной массы и тензором нелинейной восприимчивости третьего порядка, соответственно. Прямой эксперимент показал, что второй тензор оказывает более сильное влияние на эффективность лазерного дефектообразования. Эффективность дефектообразования является периодической функцией азимутального угла  $\theta$ , определяющего ориентацию электрического вектора  $E$  по отношению к направлению ребра куба и имеет максимумы при углах, равных  $n\pi/4$ , где  $n$  – нечетные целые числа.

На рисунке 11 показаны картина аксиального (продольного) пространственного распределения интенсивности люминесценции в облученном кристалле  $Al_2O_3$  при возбуждении фотолюминесценции в линейном режиме фемтосекундным лазерным импульсом с пикосекундным пьедесталом и соответствующая данному распределению интерферограмма.

Представленная на рисунке 11 интерферограмма содержит две временные области – быстроспадающую высокоинтенсивную область, соответствующую длительности фемтосекундного импульса и более протяженную в пространстве пикосекундную область, связанную с пикосекундным временным пьедесталом. Представленные результаты экспериментальных исследований могут служить обоснованием методики

контроля временного пьедестала фемтосекундного лазерного излучения, основанной на регистрации пространственно-периодического распределения интенсивности фотолюминесценции. Необходимо заметить, что данный метод прост в реализации и позволяет осуществлять контроль прямо в ходе эксперимента. Для этого необходимо иметь сориентированный определенным образом анизотропный кристалл, содержащий люминесцирующие дефекты.

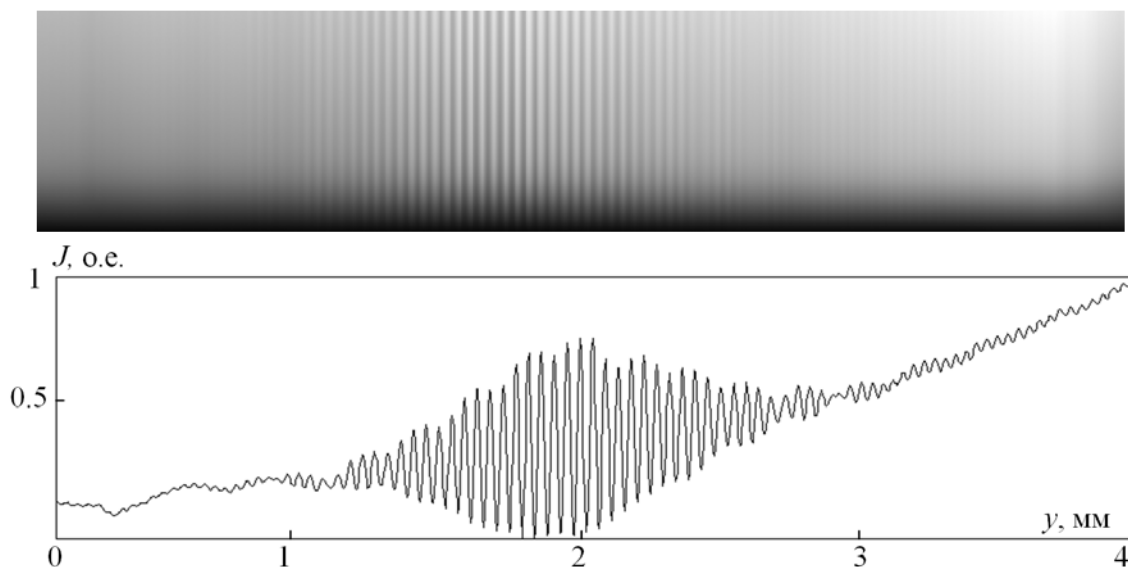


Рисунок 11 – Продольное пространственное распределение интенсивности люминесценции центров окраски в облученных нейтронами кристаллах сапфира при возбуждении фемтосекундным импульсом с пьедесталом (вверху) и соответствующая данному распределению интерферограмма (внизу).

**Четвертая глава** посвящена изучению свойств одиночных радиационных дефектов и их ансамблей, которые могут быть созданы при облучении диэлектрических кристаллов интенсивным лазерным излучением или другими видами радиации.

Впервые методом конфокальной сканирующей люминесцентной микроскопии, реализующий принцип время-коррелированного пространственно-селективного счета одиночных фотонов экспериментально исследован характер люминесценции единичных радиационных дефектов, а именно,  $F_2$  и  $F_3^+$  центров окраски в кристалле фторида лития. Наблюдение люминесценции от одиночных  $F_2$  и  $F_3^+$  центров в LiF проводилось с помощью лазерного люминесцентного конфокального сканирующего микроскопа MicroTime 200 (PicoQuant, GmbH). Для возбуждения люминесценции использовались лазеры с длиной волны 470 и 532 нм, работающие в импульсном режиме с частотой повторения импульсов 5 и 10 МГц при длительности импульса порядка 70 пс. Возбуждающее излучение имело линейную поляризацию.

На рисунке 12 представлены флуоресцентные сканированные изображения области  $6 \times 6$  мкм образца LiF при возбуждении пикосекундным лазером с длиной волны возбуждения 470 нм. Светящиеся пятна представляют собой одиночные  $F_2$  (изображение слева) и  $F_3^+$  (справа) центры окраски. После записи люминесцентного изображения прибор наводился на одно из светящихся пятен, и записывалась зависимость интенсивности люминесценции от времени (квантовые траектории фотолюминесценции).

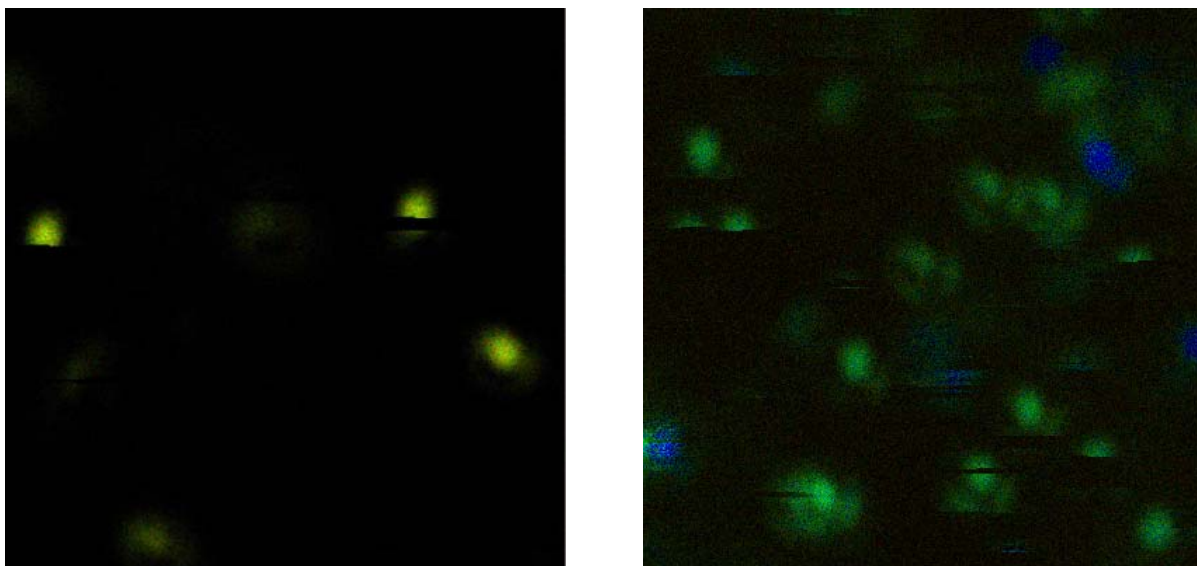


Рисунок 12 – Конфокальные люминесцентные изображения и квантовые траектории одиночных центров окраски  $F_2$  (слева) и  $F_3^+$  (справа) в кристалле LiF (область сканирования  $6 \times 6$  мкм, возбуждение 470 нм).

На рисунке 13 (справа) приведены примеры экспериментальных квантовых траекторий флуоресценции  $F_2$ . Интервалы времени, когда имеет место люминесценция принято называть *on*-интервалами, когда она отсутствует *off*-интервалами. Резкое и полное исчезновение флуоресценции («ступенька» на квантовой траектории) служит доказательством, что мы наблюдаем именно одиночный центр окраски.

Предполагается, что  $F_2$  центр окраски взаимодействует с возбуждающим лазерным излучением как трёхуровневая квантовая система (рисунок 14), способная находиться в основном синглетном состоянии  $S_0$ , первом возбуждённом синглетном состоянии  $S_1$  и первом триплетном состоянии  $T_1$ .

Данное взаимодействие описывается следующей системой уравнений для матрицы плотности [24]:

$$\begin{cases} \dot{\rho}_0 = -k\rho_0 + \gamma_f\rho_1 + \gamma_{ST}\rho_2; \\ \dot{\rho}_1 = k\rho_0 - (\gamma_f + \Gamma_{TS})\rho_1; \\ \dot{\rho}_2 = \Gamma_{TS}\rho_1 - \gamma_{ST}\rho_2. \end{cases} \quad (4)$$

Здесь  $\rho_0$ ,  $\rho_1$  и  $\rho_2$  дают вероятность пребывания центра окраски в состояниях  $S_0$ ,  $S_1$  и  $T_1$ , соответственно. Смысл остальных параметров, указанных на

рисунке 14:  $\sigma$ – сечение поглощения центра окраски,  $I$ – интенсивность возбуждающего лазерного поля,  $\tau_f$ – время затухания флуоресценции,  $\Gamma_{TS}$  – частота синглет-триплетных переходов,  $\tau_{ST}$ – среднее время жизни триплетного состояния.

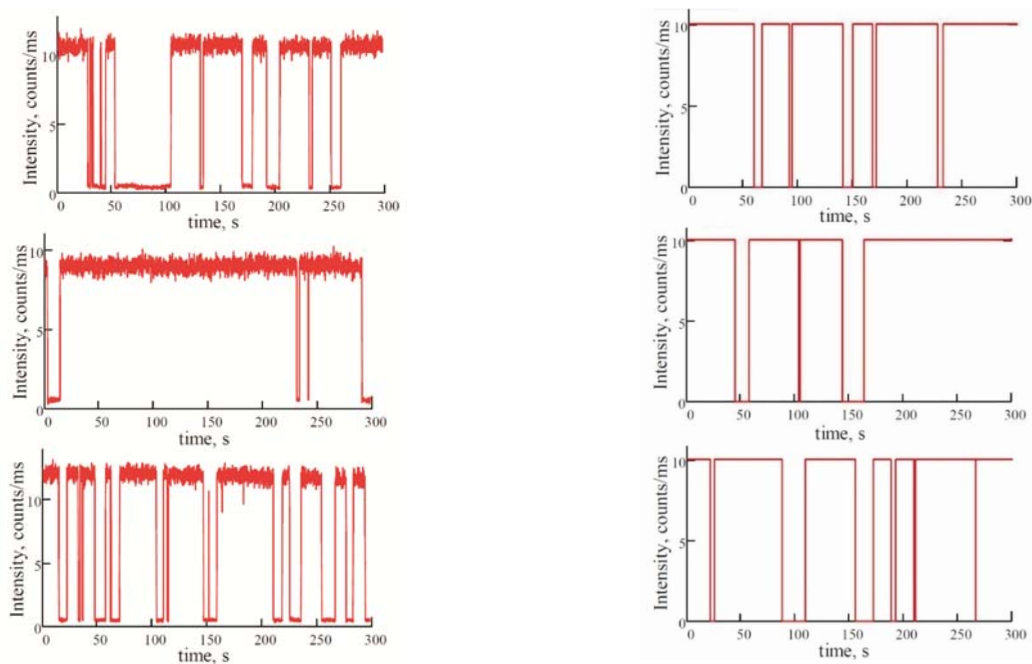


Рисунок 13 – Записанные экспериментально (слева) и рассчитанные (справа) траектории интенсивности  $F_2$  центра в кристалле LiF.

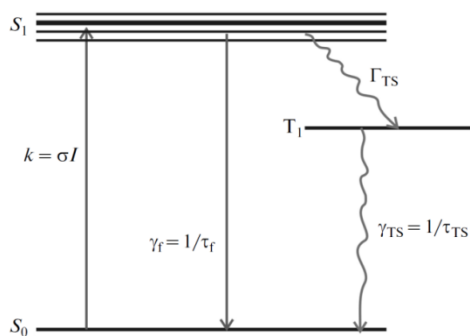


Рисунок 14 – Энергетическая модель  $F_2$  центра в кристалле LiF.

В целях оценки данных физических параметров  $F_2$  центра, мы произвели компьютерное моделирование квантовых траекторий, пользуясь системой уравнений (4), с последующим сравнением смоделированных траекторий с экспериментально записанными. Статистика *on*-интервалов получается из первых двух уравнений при отбрасывании последнего слагаемого в правой части первого уравнения, статистика *off*-интервалов – из третьего уравнения с отбрасыванием первого слагаемого в правой части.

Квантовые траектории были рассчитаны для следующих условий: импульсное возбуждение – длина волны 470 нм, длительность импульса  $\tau_p = 70$  пс, частота следования импульсов  $\nu = 10$  МГц, форма импульса предполагается П-образной;  $k = 10^5$  переходов/с,  $\tau_f = 17$  нс,  $\tau_{ST} = 10$  с. В

данном случае, время жизни триплетного состояния задано нами ориентировочно, исходя из известных данных для  $F_2$  центров в щелочно-галогидных кристаллах. Оценка частоты переходов  $S_0 \rightarrow S_1$   $k$  произведена на основе следующих данных. Интенсивность регистрируемой прибором флуоресценции составляет порядка  $10 \text{ counts/ms} = 10^4 \text{ counts/s}$ . Предполагается, что микроскопической системой регистрируется порядка 10% испускаемых центром окраски фотонов. Данное предположение даёт  $k = 10^4/0.1 = 10^5$  переходов/с. Параметр  $\Gamma_{TS}$  варьировался так, чтобы рассчитанные квантовые траектории были по своему виду максимально близки к экспериментальным. На рисунке 14 (справа) приведены рассчитанные квантовые траектории для  $\Gamma_{TS} = 2 \times 10^{-4} \times \gamma_f = 1.2 \times 10^4$  переходов/с. Сопоставление экспериментальных и рассчитанных траекторий показывает, что при данном значении параметра наблюдается удовлетворительное сходство между расчётом и экспериментом. Таким образом, мы полагаем, что  $\Gamma_{TS}$  имеет порядок  $10^4$  для данного центра окраски.

На рисунке 15 показаны люминесцентные изображения одиночных центров окраски в кристалле LiF, зарегистрированные в результате сканирования на конфокальном флуоресцентном микроскопе при возбуждении люминесценции пикосекундными импульсами с длиной волны лазерного излучения 532 нм. На этом рисунке видно, что люминесцентные изображения немного различаются по цвету. В частности, изображения центров 1 и 2 синие, а изображения центров 3 и 4 зеленые. Программное обеспечение лазерного сканирующего конфокального флуоресцентного микроскопа MicroTime 200 формирует люминесцентные изображения дефектов с селекцией по времени затухания. Следовательно, времена жизни фотолюминесценции центров двух типов, которые мы наблюдаем, различны.

Квантовые траектории и кинетические кривые затухания фотолюминесценции для двух типов исследуемых центров представлены на рисунке 16. Центры, траектории которых отображаются в верхней части рисунка 16, при пикосекундном лазерном возбуждении, в основном остаются в неизлучающем метастабильном состоянии в то время как, центры, траектории которых отображаются в нижней части рисунка 16, в основном, находятся в первом и во втором состоянии. Существенные различия в характерах квантовых траекторий позволяют явно различать два типа центров. Первым типом дефекта является  $F_2$  центр окраски. Вторым типом, исходя из литературных данных, по всей видимости, является стабилизированный примесно-вакансионный  $F_3Mg^{++}V_c^-$  – центр окраски.

Таким образом, при близких спектральных характеристиках и величинах времени затухания параметры квантовых траекторий различаются существенно. В связи с чем, возникает необходимость ввести новые спектроскопические характеристики для дифференциации различных центров по их квантовым траекториям. В качестве спектроскопических

характеристик мы предлагаем следующее:  $\tau_{em}$  – среднее время жизни излучающего состояния;  $\tau_{nem}$  – среднее время жизни неизлучающего состояния, или их комбинация:  $S_{em} = \tau_{em} / (\tau_{em} + \tau_{nem})$  – доля времени жизни в состоянии излучения;  $S_{nem} = \tau_{nem} / (\tau_{em} + \tau_{nem})$  – доля времени жизни в неизлучающем состоянии.

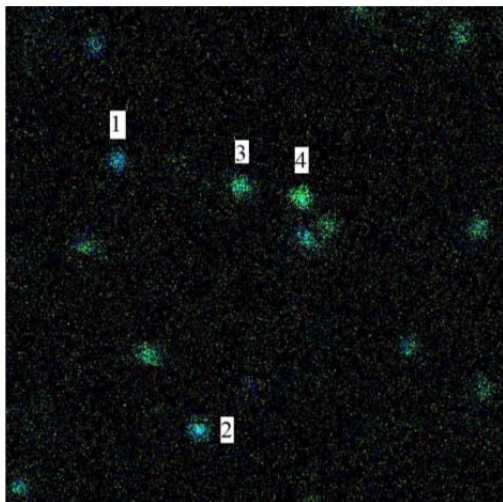


Рисунок 15 – Люминесцентные изображения одиночных центров окраски в исследуемом образце. Цвет изображений кодируется в соответствии со значением постоянной времени затухания свечения. Размер области сканирования 6x6 мкм.

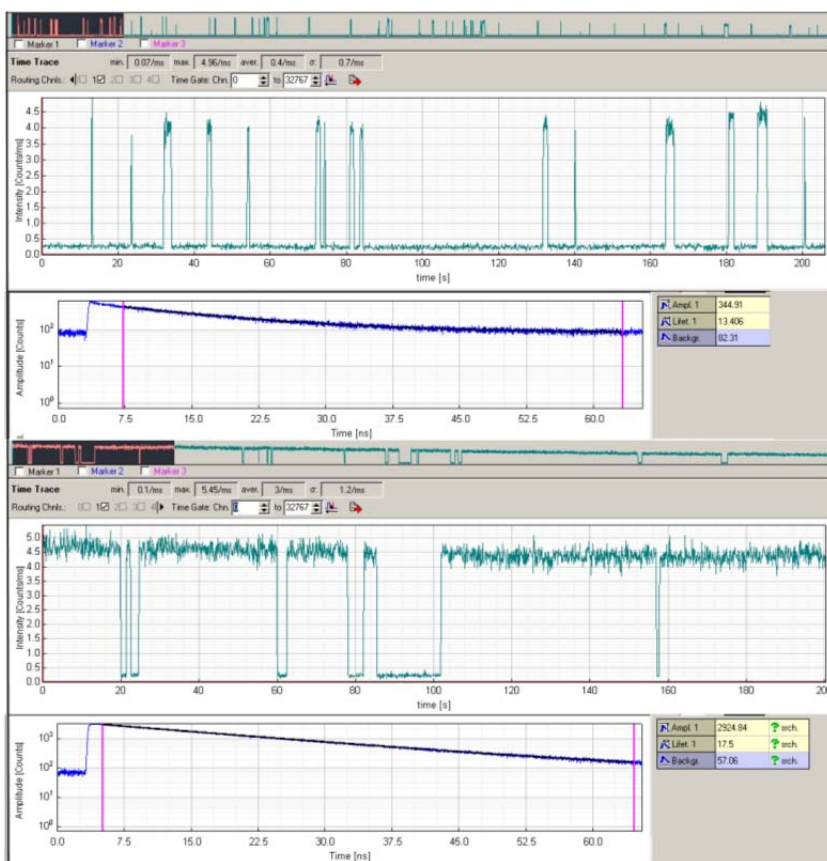


Рисунок 16 – Траектории интенсивности фотолюминесценции и кинетические кривые и для двух типов центров окраски, представленных на рисунке 15: (1-2) – верхние кривые; (3-4) – нижние кривые.

**В пятой главе** на основе совокупности полученных экспериментальных результатов сформулированы динамические модели поведения одиночных  $F_2$  и  $F_3^+$  центров окраски и представлено обоснование универсального метода определения типов и мультипольности квантовых систем в диэлектрических кристаллах, основанного на анализе поляризационных квантовых траектории интенсивности фотолюминесценции одиночных центров окраски.

В экспериментах исследовались центры с триплетными энергетическими уровнями (рисунок 14), для таких систем характерны квантовые траектории с чередованием *on* и *off*– интервалов (рисунок 13). Как будет показано ниже, на относительно простую динамику синглет-триплетных переходов в наших экспериментах накладывается динамика связанная с переориентацией центра. Допустим, что мы имеем квантовые траектории двух типов центров в кристалле LiF и предположим, что мы не знаем пока их природы и обозначим пока как **X1** и **X2**. Условия эксперимента: возбуждающее излучение имело линейную поляризацию; луч лазера был направлен по нормали к поверхности кристалла – плоскости (100); поворотом кристалла вокруг оси луча вектор поляризации возбуждающего излучения направлялся по одной из кристаллографических осей либо по [100] (ориентация "0°" – **a**), либо по [110] (ориентация "45°" – **b**). Характерные квантовые траектории центров показаны на рисунке 17.

Введем понятие характера квантовой траектории. Под характером квантовой траектории мы подразумеваем отношение интенсивностей флуктуаций и как дополнительная характеристика, отношение их средних частот появления, например «ступенька» с высотой 8 на квантовой траектории центра **X1** (рисунок 17, справа вверху) появляется в среднем в 4 раза реже, чем «ступенька» с высотой 1.

Расчет характеров квантовых траектория рассмотрим на примере центров  $6C_2$ , поглощают и излучают линейные осцилляторы  $\pi$ - $\pi$ . Для случая **a**:

$$\begin{aligned}
 P_{1,2}^{ногл} &= C_1 \left( \frac{1}{2} \right) & P_{1,2}^{изл} &= C_2 \left( \frac{1}{2} \right) & P_{1,2}^{изл, II} &= C_2 \left( \frac{1}{2} \right) & P_{1,2}^{изл, \perp} &= 0, \\
 I_{1,2} &= C_1 C_2 \left( \frac{1}{4} \right) & I_{1,2}^{II} &= C_1 C_2 \left( \frac{1}{4} \right) & I_{1,2}^{\perp} &= 0; \\
 P_{3,6}^{ногл} &= C_1 \left( \frac{1}{2} \right) & P_{3,6}^{изл} &= C_2(1), & P_{3,6}^{изл, II} &= C_2 \left( \frac{1}{2} \right) & P_{3,6}^{изл, \perp} &= C_2 \left( \frac{1}{2} \right) \\
 I_{3,6} &= C_1 C_2 \left( \frac{1}{2} \right) & I_{3,6}^{II} &= C_1 C_2 \left( \frac{1}{4} \right) & I_{3,6}^{\perp} &= C_1 C_2 \left( \frac{1}{4} \right); \\
 P_{4,5}^{ногл} &= 0, & P_{4,5}^{изл, II} &= 0, & P_{4,5}^{изл, \perp} &= 0, & I_{4,5}^{II} &= 0, & I_{4,5}^{\perp} &= 0.
 \end{aligned}$$

Для случая **a** характер (отношение интенсивностей на квантовой траектории) будет:  $I_{1,2} : I_{3,6} : I_{4,5} = 1 : 2 : 0$  и для поляризованных компонент:  $I_{1,2}^{\parallel} : I_{3,6}^{\parallel} : I_{4,5}^{\parallel} = 1 : 1 : 0$  и  $I_{1,2}^{\perp} : I_{3,6}^{\perp} : I_{4,5}^{\perp} = 0 : 1 : 0$ .

Для случая **b**:

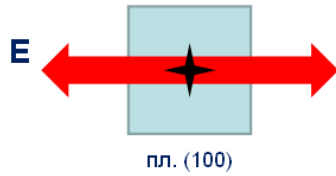
$$P_{1,2,4,5}^{ногл} = C_1 \left( \frac{1}{4} \right), \quad P_{1,2,4,5}^{изл} = C_2 \left( \frac{1}{2} \right), \quad P_{1,2,4,5}^{изл, II} = C_2 \left( \frac{1}{4} \right), \quad P_{1,2,4,5}^{изл, \perp} = C_2 \left( \frac{1}{4} \right),$$

$$I_{1,2,4,5} = C_1 C_2 \left( \frac{1}{8} \right), \quad I_{1,2,4,5}^{II} = C_1 C_2 \left( \frac{1}{16} \right), \quad I_{1,2,4,5}^{\perp} = C_1 C_2 \left( \frac{1}{16} \right);$$

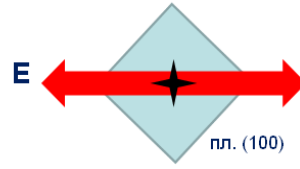
$$P_6^{ногл} = C_1(1), \quad P_6^{изл} = C_2(1), \quad P_6^{изл, II} = C_2(1), \quad P_{3,6}^{изл, \perp} = 0,$$

$$I_6 = C_1 C_2(1), \quad I_6^{II} = C_1 C_2(1), \quad I_6^{\perp} = 0;$$

$$P_3^{ногл} = 0$$

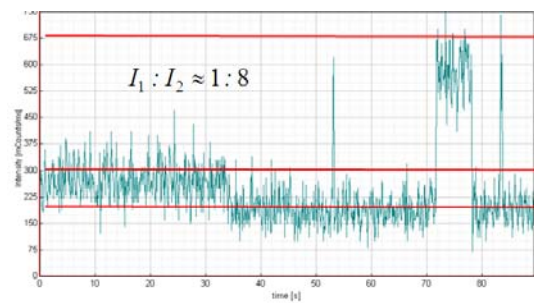
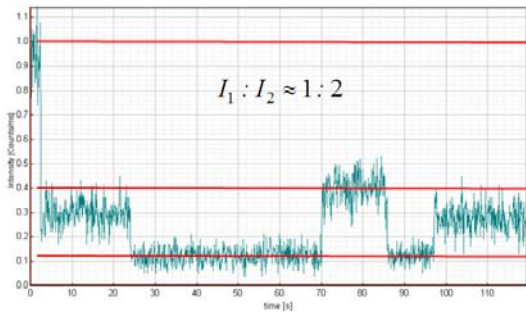


**a**



**b**

1



2

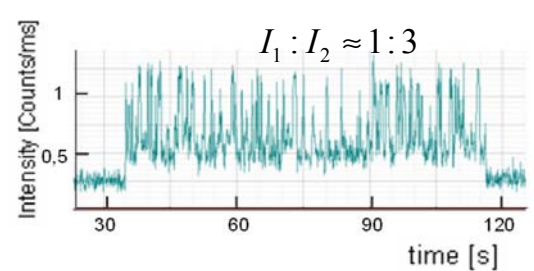
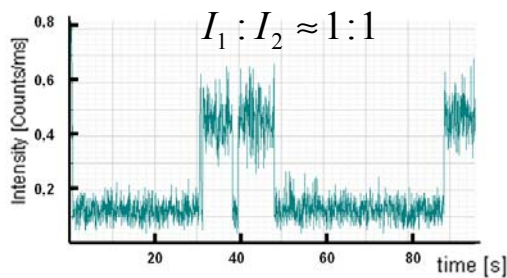


Рисунок 17 – Характерные квантовые траектории центров **X1** и **X2** при ориентациях образца **a** и **b**, соответственно, показаны отношения интенсивностей флуктуаций.

Таким образом, для случая **b** характер (отношение интенсивностей на квантовых траекториях) будет:  $I_{1,2,4,5} : I_6 : I_3 = 1 : 8 : 0$  и для поляризованных компонент:  $I_{1,2,4,5}^{\parallel} : I_6^{\parallel} : I_3^{\parallel} = 1 : 16 : 0$  и  $I_{1,2,4,5}^{\perp} : I_6^{\perp} : I_3^{\perp} = 1 : 0 : 0$ , где  $I_i^{II}$  и  $I_i^{\perp}$  – интенсивности излучения осциллятором  $i$  ориентации с поляризацией параллельной и перпендикулярной вектору **E** в направлении наблюдения.

Из эксперимента мы определили характеры квантовых траекторий для центра  $X1$ :  $a - I_1 : I_2 \approx 1:2$ ,  $b - I_1 : I_2 \approx 1:8$ ; и для центра  $X2$ :  $a - I_1 : I_2 \approx 1:1$ ,  $b - I_1 : I_2 \approx 12:4$  и  $I_1^{\parallel} : I_2^{\parallel} \approx 9:1$  (рисунок 18). Эти флуктуации обусловлены переориентацией центров в ходе эксперимента.

В кубическом кристалле возможно двенадцать типов центров люминесценции, с ориентациями поглощающих и излучающих осцилляторов представленных на рисунке 19. Для каждого типа центра люминесценции были рассчитаны характеры квантовых траекторий (таблица 2).

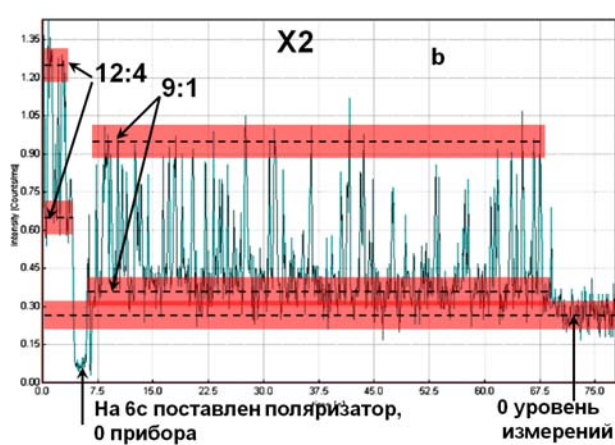


Рисунок 18 – Поляризованные квантовые траектории  $I^{\parallel}$  центра  $X2$ , в ориентации образца  $b$ .

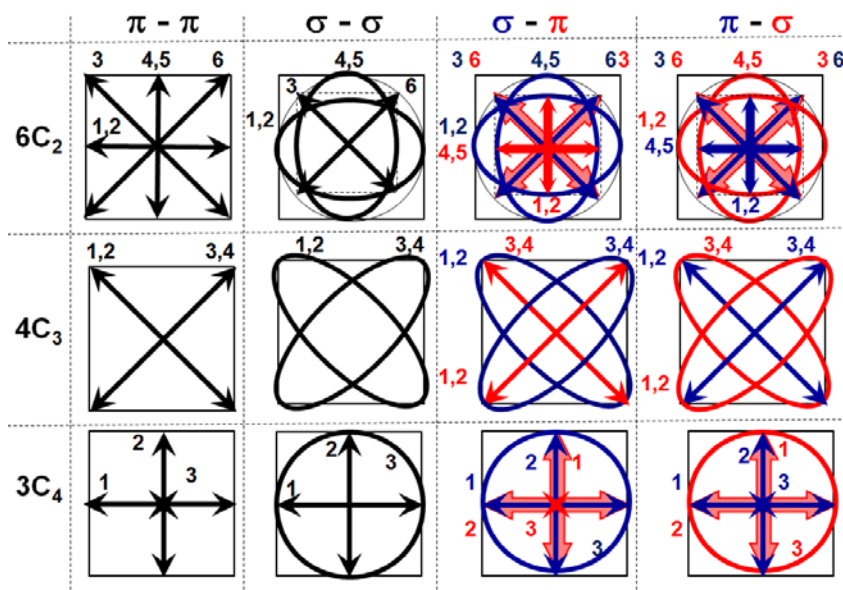


Рисунок 19 – Проекция на плоскость (100) линейных осцилляторов и «ротаторов» для всех возможных в кубическом кристалле центров.

Как видим из таблицы 2, последние две клетки не различимы (в плоскости (100)), остальные случаи вполне различаются. Также из таблицы 2 видно, что поглощение и излучение центра  $X1$  ( $a - I_1 : I_2 \approx 1:2$ ;  $b - I_1 : I_2 \approx 1:8$ ) однозначно описывается линейными осцилляторами ориентированными по одной из шести кристаллографических осей  $C_2$ . Этим данным соответствует модель  $F_2$  центра (две соседние анионные вакансии захватившие два аниона, ось такой «молекулы  $H_2$ » совпадает с осью  $C_2$  кристалла), расчет схемы

уровней центра показывает, что поглощение и испускание фотона описывается линейными осцилляторами  $\pi-\pi$ .

Аналогично, характеры квантовых траекторий центра  $X2$  (для ориентаций:  $\mathbf{a} - I_1 : I_2 \approx 1:1$ ;  $\mathbf{b} - I_1 : I_2 \approx 12:4$  и  $I_1^{\parallel} : I_2^{\parallel} \approx 9:1$ ) однозначно соответствуют ячейке таблицы –  $4C_3$ ,  $\sigma-\sigma$ . Такими характеристиками обладает  $F_3^+$  центр (три соседних анионных вакансии, захватившие два электрона, аналог молекула  $N_3^+$ ), как показывают расчеты в этой модели поглощать и испускать фотон будут «ротаторы»  $\sigma-\sigma$  ориентированные по нормали к плоскости в которой лежат анионные вакансии (111), т. е. в направлении одной из осей  $C_3$ .

Таблица 2 – Характеристики квантовых траекторий одиночных центров окраски (квантовых систем) возможных в кубическом кристалле. Возбуждающее излучение падает по нормали к плоскости (100).

	$\pi - \pi$	$\sigma - \sigma$	$\sigma - \pi$	$\pi - \sigma$
$6C_2$	$I_{1,2} : I_{3,6} : I_{4,5} = 1:2:0$ $I_{1,2}^{\parallel} : I_{3,6}^{\parallel} : I_{4,5}^{\parallel} = 1:1:0$ $I_{1,2}^{\perp} : I_{3,6}^{\perp} : I_{4,5}^{\perp} = 0:1:0$	$I_{1,2} : I_{3,6} : I_{4,5} = 6:2:3$ $I_{1,2}^{\parallel} : I_{3,6}^{\parallel} : I_{4,5}^{\parallel} = 4:1:1$ $I_{1,2}^{\perp} : I_{3,6}^{\perp} : I_{4,5}^{\perp} = 2:1:2$	$I_{1,2} : I_{3,6} : I_{4,5} = 2:2:1$ $I_{1,2}^{\parallel} : I_{3,6}^{\parallel} : I_{4,5}^{\parallel} = 0:1:1$ $I_{1,2}^{\perp} : I_{3,6}^{\perp} : I_{4,5}^{\perp} = 2:1:0$	$I_{1,2} : I_{3,6} : I_{4,5} = 0:2:3$ $I_{1,2}^{\parallel} : I_{3,6}^{\parallel} : I_{4,5}^{\parallel} = 0:1:1$ $I_{1,2}^{\perp} : I_{3,6}^{\perp} : I_{4,5}^{\perp} = 0:1:2$
	$I_6 : I_{1,2,4,5} : I_3 = 16:2:0$ $I_6^{\parallel} : I_{1,2,4,5}^{\parallel} : I_3^{\parallel} = 16:1:0$ $I_6^{\perp} : I_{1,2,4,5}^{\perp} : I_3^{\perp} = 0:1:0$	$I_6 : I_{1,2,4,5} : I_3 = 16:18:0$ $I_6^{\parallel} : I_{1,2,4,5}^{\parallel} : I_3^{\parallel} = 16:9:0$ $I_6^{\perp} : I_{1,2,4,5}^{\perp} : I_3^{\perp} = 0:9:0$	$I_6 : I_{1,2,4,5} : I_3 = 16:6:0$ $I_6^{\parallel} : I_{1,2,4,5}^{\parallel} : I_3^{\parallel} = 0:3:0$ $I_6^{\perp} : I_{1,2,4,5}^{\perp} : I_3^{\perp} = 16:3:0$	$I_6 : I_{1,2,4,5} : I_3 = 16:6:0$ $I_6^{\parallel} : I_{1,2,4,5}^{\parallel} : I_3^{\parallel} = 16:3:0$ $I_6^{\perp} : I_{1,2,4,5}^{\perp} : I_3^{\perp} = 0:3:0$
$4C_3$	$I_{1,2,3,4} = 2$ $I_{1,2,3,4}^{\parallel} = 1$ $I_{1,2,3,4}^{\perp} = 1$	$I_{1,2} : I_{3,4} = 2:2$ $I_{1,2}^{\parallel} : I_{3,4}^{\parallel} = 1:1$ $I_{1,2}^{\perp} : I_{3,4}^{\perp} = 1:1$	$I_{1,2} : I_{3,4} = 2:2$ $I_{1,2}^{\parallel} : I_{3,4}^{\parallel} = 1:1$ $I_{1,2}^{\perp} : I_{3,4}^{\perp} = 1:1$	$I_{1,2} : I_{3,4} = 2:2$ $I_{1,2}^{\parallel} : I_{3,4}^{\parallel} = 1:1$ $I_{1,2}^{\perp} : I_{3,4}^{\perp} = 1:1$
	$I_{1,2} : I_{3,4} = 0:1$ $I_{1,2}^{\parallel} : I_{3,4}^{\parallel} = 0:1$ $I_{1,2}^{\perp} : I_{3,4}^{\perp} = 0:0$	$I_{1,2} : I_{3,4} = 4:12$ $I_{1,2}^{\parallel} : I_{3,4}^{\parallel} = 1:9$ $I_{1,2}^{\perp} : I_{3,4}^{\perp} = 3:3$	$I_{1,2} : I_{3,4} = 1:3$ $I_{1,2}^{\parallel} : I_{3,4}^{\parallel} = 1:0$ $I_{1,2}^{\perp} : I_{3,4}^{\perp} = 0:3$	$I_{1,2} : I_{3,4} = 0:4$ $I_{1,2}^{\parallel} : I_{3,4}^{\parallel} = 0:1$ $I_{1,2}^{\perp} : I_{3,4}^{\perp} = 0:3$
$3C_4$	$I_1 : I_2 : I_3 = 1:0:0$ $I_1^{\parallel} : I_2^{\parallel} : I_3^{\parallel} = 1:0:0$ $I_1^{\perp} : I_2^{\perp} : I_3^{\perp} = 0:0:0$	$I_1 : I_2 : I_3 = 1:0:2$ $I_1^{\parallel} : I_2^{\parallel} : I_3^{\parallel} = 1:0:1$ $I_1^{\perp} : I_2^{\perp} : I_3^{\perp} = 0:0:1$	$I_1 : I_2 : I_3 = 1:0:0$ $I_1^{\parallel} : I_2^{\parallel} : I_3^{\parallel} = 0:0:0$ $I_1^{\perp} : I_2^{\perp} : I_3^{\perp} = 1:0:0$	$I_1 : I_2 : I_3 = 1:0:0$ $I_1^{\parallel} : I_2^{\parallel} : I_3^{\parallel} = 0:0:0$ $I_1^{\perp} : I_2^{\perp} : I_3^{\perp} = 1:0:0$
	$I_1 : I_2 : I_3 = 2:2:0$ $I_1^{\parallel} : I_2^{\parallel} : I_3^{\parallel} = 1:1:0$ $I_1^{\perp} : I_2^{\perp} : I_3^{\perp} = 1:1:0$	$I_1 : I_2 : I_3 = 2:2:8$ $I_1^{\parallel} : I_2^{\parallel} : I_3^{\parallel} = 1:1:4$ $I_1^{\perp} : I_2^{\perp} : I_3^{\perp} = 1:1:4$	$I_1 : I_2 : I_3 = 2:2:0$ $I_1^{\parallel} : I_2^{\parallel} : I_3^{\parallel} = 1:1:0$ $I_1^{\perp} : I_2^{\perp} : I_3^{\perp} = 1:1:0$	$I_1 : I_2 : I_3 = 2:2:0$ $I_1^{\parallel} : I_2^{\parallel} : I_3^{\parallel} = 1:1:0$ $I_1^{\perp} : I_2^{\perp} : I_3^{\perp} = 1:1:0$

Представленные результаты позволяют обосновать метод определения симметрии и типа осциллятора одиночного центра в кубическом кристалле, т. е. идентифицировать центр, исходя только из его измеренных поляризованных компонент квантовых траекторий. Сравнение экспериментально измеренных характеристик квантовых траекторий для двух одиночных центров  $X1$  и  $X2$  позволило надежно их идентифицировать, как  $F_2$  и  $F_3^+$  центр, соответственно. Из текста может сложиться впечатление, что

данный метод применим только к квантовым системам с триплетным уровнем, однако это не так, метод применим к любым динамическим центрам (ориентация дипольного момента перехода которого меняется в ходе измерений) и без триплетного уровня.

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

1. На основе совокупности проведенных экспериментальных и теоретических исследований обоснована физическая модель образования центров окраски в кристалле фторида лития при его облучении последовательностью фемтосекундных лазерных импульсов. Механизмы лазерного дефектообразования рассмотрены в рамках интерстициал-вакансионной модели, включающей: высоконелинейную генерацию электронно-дырочных пар в процессе многофотонно-туннельной ионизации в области прохождения световых филаментов; рекомбинацию электронов и дырок с образованием анионных экситонов, распад экситонов на френкелевские дефекты, их перезарядку с последующей миграцией подвижных компонент нейтральных и ионизованных френкелевских дефектов; ассоциацию анионных вакансий с F центрами с образованием подвижных  $F_2^+$  центров, их преобразование в процессе прыжковой диффузии в стабильные агрегатные  $F_2$  и  $F_3^+$  центры. Рекомбинация междоузельных атомов и ионов с электронными центрами окраски приводит к частичному восстановлению узлов решетки, а ассоциация междоузельных атомов и ионов ведет к образованию нестабильных  $V_F$  центров. Последние в результате ассоциации с H центрами образуют стабильные  $X_3^-$  центры дырочно-интерстициального типа.

Локальный нагрев в областях прохождения световых филаментов оказывает существенное влияние на протекание рассматриваемых процессов. Предложена методика контроля локального нагрева в местах прохождения филаментов, основанная на анализе соотношения F и M полос поглощения в спектрах облученных кристаллов.

2. При построчном двумерном пошаговом мелкомасштабном сканировании прозрачной кристаллической среды интенсивным линейно поляризованным излучением фемтосекундного лазера в ближней ИК области спектра в режиме множественной филаментации в среде образуются изолированные протяженные треки из радиационных дефектов – центров окраски, индуцированные единичными филаментами. Впервые установлено, что никакой периодичности в расположении треков, образованных этими филаментами, связанной с шагом сканирования, не наблюдается. Это означает, что неоднородности, стимулирующие филаментацию, не содержатся в самом лазерном пучке, а хаотически формируются в ходе взаимодействия среды с первыми лазерными импульсами и поддерживаются, усиливаются последующими импульсами.

Впервые установлено, что азимутальные зависимости эффективности межзонной высоконелинейной фотоионизации и эффективности

самофокусировки находятся в противофазе. Эти два процесса, нелинейная фотоионизация и самофокусировка, управляются двумя разными тензорами: тензором эффективной массы и тензором нелинейной восприимчивости третьего порядка, соответственно. В результате совместного действия этих двух факторов в схеме с нормальным падением лазерного луча на плоскость грани куба эффективность дефектообразования является периодической функцией азимутального угла, определяющего ориентацию электрического вектора  $E$  по отношению к направлению ребра куба с периодом  $\pi/2$  и имеет максимумы при углах, равных  $n\pi/4$ , где  $n = 1, 3, 5, \dots$ .

3. Разработана и экспериментально апробирована методика, основанная на исследовании поляризованной люминесценции единичных квантовых систем, представляющих собой агрегатные дефекты в диэлектрических средах, методом лазерной люминесцентной конфокальной сканирующей микроскопии с временным разрешением. Впервые экспериментально наблюдалась переориентация единичных  $F_2$  и  $F_3^+$  центров окраски в модельных кристаллах фторида лития. В отличие от  $F_2$  центра, который переориентируется только в триплетном состоянии,  $F_3^+$  центр переориентируется в основном состоянии, причем такая переориентационная диффузия не приводит к поступательной диффузии центра. Теоретически определены соотношения для интенсивностей люминесценции единичного центра окраски при его различных ориентациях, в зависимости от ориентации кристалла и направления поляризации возбуждающего света. На основе полученных данных построены динамические модели  $F_2$  и  $F_3^+$  центров в щелочно-галоидных кристаллах.

4. На примере исследования одиночных центров окраски, индуцированных в объеме кубического кристалла, показано, что регистрируемые поляризованные квантовые траектории несут в себе информацию о структуре, природе, динамике квантовой системы и ее локальном окружении. Предложен новый метод лазерной сканирующей конфокальной люминесцентной микроскопии одиночных квантовых систем, находящихся в твердой матрице (кристалл, полимер, стекло, керамика), основанный на анализе соотношения интенсивностей поляризованных квантовых траекторий (зависимостей от времени числа зарегистрированных фотонов с вертикальной и горизонтальной поляризациями за фиксированное время регистрации).

### Список цитируемой литературы

1. Мартынович, Е. Ф. Центры окраски в лазерных кристаллах / Е. Ф. Мартынович – Иркутск : ИГУ, 2004. – 227 с.
2. Кристаллы с центрами окраски для лазерной физики / В. И. Барышников, В. А. Григоров, Б. Д. Лобанов, Е. Ф. Мартынович, Э. Э. Пензина, В. М. Хулугуров, В. А. Чепурной // Известия Академии наук СССР. Серия физическая – 1990. – Т. 54, № 8. – С. 1467.

3. Патент на полезную модель RU 136225 U1, 27.12.2013. Оптический носитель информации : заяв. № 2013120646/28 от 06.05.2013 / Л. И. Брюквина, А. В. Кузнецов, Е. Ф. Мартынович ; патентообладатель ФГБУН ИЛФ СО РАН. – 3 с.

4. Монокристаллические детекторы на основе фтористого лития / А. И. Непомнящих, С. Н. Мироненко, Г. П. Афонин, А. И. Селявко // Атомная энергия – 1985. – Т. 58. – С. 257–259.

5. Лущик, Ч. Б. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах / Ч. Б. Лущик, А. Ч. Лущик – Москва : Наука, 1989. – 264 с.

6. Creation of nanosize defects in LiF crystals under 5 and 10 MeV Au ion irradiation at room temperature / A. Lushchik, C. Lushchik, K. Schwartz, E. Vasil'chenko, R. Papaleo // Physical Review B. – 2007. – Vol. 76, N 5. – P. 054114.

7. Высоконелинейные фундаментальные механизмы возбуждения и окрашивания широкозонных кристаллов интенсивными фемтосекундными лазерными импульсами / Е. Ф. Мартынович, Д. С. Глазунов, А. А. Григорова [и др.] // Оптика и спектроскопия – 2008. – Т. 105. – С. 380–384.

8. Osellame, R. Femtosecond laser micromachining: photonic and microfluidic devices in transparent materials / R. Osellame, G. Cerullo, R. Ramponi. – Springer Science & Business Media, Topics in Applied Physics, 2012. – Vol. 123. – 482 с.

9. Talanov, V. I. Self Focusing of Wave Beams in Nonlinear Media / V. I. Talanov // JETP Lett. – 1965. – Vol. 2. – P. 138–141.

10. Marburger, J. H. Self-focusing and pulse sharpening mechanism / J. H. Marburger, W. G. Wagner // IEEE J. Quant Electron. – 1967. – Vol. QE–3. – P. 415–416.

11. Color center production by femtosecond pulse laser irradiation in LiF crystals / L. C. Courrol, R. E. Samad, L. Gomes, I. M. Ranirri, S. L. Baldochi, A. Z. de Ftias, N. D. Vieira Jr. // Optics Express. – 2004. – Vol. 12, N 2. – P. 288–293.

12. Study of color centers created by high-intensity ultra-short pulse laser interaction in solids / L. C. Courrol, R. E. Samad, A. Z. de Ftias, I. M. Ranirri, S. L. Baldochi, L. Gomes, N. D. Vieira Jr. // Annal of Optics. – 2006. – XXIX Encontro Nacional de Fisica da Materia Condensada, Sao Lourenco, MG. Optics Technical Digest.

13. Determination of a dose-like curve for active colour centres produced in LiF single crystals by ultrashort high intensity laser pulses and a preliminary investigation of their spectral and spatial properties by confocal and atomic microscopies / L. C. Courrol, R. E. Samad, O. E. Martinez, L. Gomes, I. M. Ranieri, S. L. Baldochi, A. Z. de Freitas, N. D. Vieira Jr. // Journal of Optics. A. Pure and Applied Optics. – 2008. – Vol. 10, N 10. – P. 104023.

14. Simulation of filamentation of single femtosecond laser pulses in LiF / E. F. Martynovich, V. P. Dresviansky, A. V. Kuznetsov, A. S. Kuzakov,

A. A. Popov, S. V. Alekseev, V. F. Losev, A. N. Ratakhin, S. N. Bagayev // *Laser Physics*. – 2014. – Vol. 24, N 7. – P. 074001.

15. Окрашивание широкощелевых кристаллов интенсивным лазерным излучением / Е. Ф. Мартынович, Д. В. Балюнов, А. В. Кузнецов, А. В. Кирпичников, В. И. Трунов, Е. В. Пестряков, С. Н. Багаев // *Известия вузов. Физика*. – 2009. – Т. 52, № 12/3. – С. 191–198.

16. Кузнецов, А. В. Механизм филаментации фемтосекундного лазерного излучения в широкозонных диэлектриках при образовании центров окраски / А. В. Кузнецов, Е. Ф. Мартынович // *Известия вузов. Физика*. – 2009. – Т. 52, № 12/3. – С. 180–182.

17. Динамика световых пуль в однородных диэлектриках (к 50-летию Института спектроскопии РАН) / С. В. Чекалин, В. О. Компанец, А. Е. Дормидонов, В. П. Кандидов // *Успехи физических наук*. – 2019. – Т. 189, № 3. – С. 299–305.

18. Келдыш, Л. В. Ионизация в поле сильной электромагнитной волны / Л. В. Келдыш // *ЖЭТФ*. – 1964. – Т. 47. – С. 1945.

19. Fabrication of microstructures in LiF crystal / Z. Quang-Zhong, Q. Jang-Rong, Y. Lu-Yun, J. Xiong-Wei, Z.C. Yun-Jun, Z. Cong-Shan // *Chin. Phys. Lett.* – 2003. – Vol. 20, N 10. – P. 1858–1860.

20. Simultaneous fabrication of laser-active centers and permanent microgratings in lithium fluoride by a single femtosecond pulse / T. Kurobori, K. Kawamura, M. Hirano, H. Hosono // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2003. – Vol. 15. – P. L399–L405.

21. Keldysh, L. V. Behavior of non-metallic crystals in strong electric fields / L. V. Keldysh // *JETP*. – 1957. – Vol. 33. – P. 994.

22. Orientation-dependent multiphoton ionization in wide band gap crystals / M. Gertsvolf, H. Jean-Ruel, P. P. Rajeev, D. Klug, D. M. Rayner, P. B. Corkum // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – Vol. 101. – P. 243001.

23. Dachraoui, H. Femtosecond crystallographic experiment in wide-bandgap LiF crystal / H. Dachraoui, C. Oberer, U. Heinzmann // *Optics Express*. – 2011. – Vol. 19. – P. 2797–2804.

24. Осадько, И. С. Флуктуирующая флуоресценция одиночных молекул и полупроводниковых нанокристаллов / И. С. Осадько // *Успехи физических наук*. – 2006. – Т. 176. – С. 23–57.

### Список основных публикаций по теме диссертации

1. Laser recording of color voxels in lithium fluoride / E. F. Martynovich, E. O. Chernova, **V. P. Dresvyanskiy**, A. E. Bugrov, P. V. Kostyukov, A. V. Konyashchenko // *Optics and Laser Technology*. – 2020. – Vol. 131. – P. 106430.

2. Fabrication of metal-dielectric nanocomposites using a table-top ion implanter / O. I. Shipilova, S. P. Gorbunov, V. L. Paperny, A. A. Chernykh,

**V. P. Dresvyanskiy**, E. F. Martynovich, A. L. Rakevich // *Surface & Coatings Technology*. – 2020. – Vol. 393. – P. 125742.

3. Контроль нагрева материала в процессе лазерного дефектообразования / **В. П. Дресвянский**, А. В. Кузнецов, С. Энхбат, Е. Ф. Мартынович // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2020. – Т. 84, № 7. – С. 982–986.

4. Creating of luminescent defects in crystalline media by a scanning laser beam / E. F. Martynovich, **V. P. Dresvyanskiy**, A. L. Rakevich, N. L. Lazareva, M. A. Arsentieva, A. A. Tyutrin, O. Bukhtsoozh, S. Enkhbat, P. V. Kostryukov, B. E. Perminov, A. V. Konyashchenko // *Appl. Phys. Lett.* – 2019. – Vol. 114. – P. 121901.

5. Comment on “Features of propagation of the high-intensity femtosecond laser pulses in magnesium and sodium fluoride crystals” by L. Bryukvina, *Journal of luminescence*, 162 (2015) 145–148 / E. F. Martynovich, S. A. Zilov, **V. P. Dresvianskiy**, A. V. Kuznetsov, S. V. Boichenko, A. L. Rakevich, A. A. Popov, A. V. Konyashchenko, P. V. Kostryukov, B. E. Perminov // *Journal of Luminescence*. – 2016. – Vol. 171. – P. 259–264.

6. Квантовые траектории фотолюминесценции  $F_2$  центров в кристалле LiF / **В. П. Дресвянский**, С. В. Бойченко, С. А. Зиллов [и др.] // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2016. – Т. 80, № 1. – С. 97–99.

7. Переориентация одиночных  $F_2$  центров в кристалле LiF / С. А. Зиллов, А. П. Войтович, С. В. Бойченко, А. В. Кузнецов, **В. П. Дресвянский**, Е. Ф. Мартынович и др. // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2016. – Т. 80, № 1. – С. 89–92.

8. Преобразование микроструктуры и люминесцентных характеристик пленок LiF в процессе отжига / Н. Л. Лазарева, **В. П. Дресвянский**, В. Л. Паперный [и др.] // *Физика твердого тела*. – 2016. – Т. 58, № 9. – С. 1714–1718.

9. Запасание энергии в кристаллах фторида лития под действием фемтосекундных лазерных импульсов / **В. П. Дресвянский**, М. А. Моисеева, А. В. Кузнецов, Д. С. Глазунов, Е. Ф. Мартынович // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2016. – Т. 80, № 1. – С. 93–97.

10. Дефектообразование в керамике фторида лития под действием фемтосекундных лазерных импульсов / М. А. Моисеева, **В. П. Дресвянский**, С. В. Алексеев, В. Ф. Лосев, Е. Ф. Мартынович // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2016. – Т. 80, № 1. – С. 67–70.

11. Highly sensitive nonlinear luminescent ceramics for volumetric and multilayer data carriers / E. F. Martynovich, **V. P. Dresvyanskiy**, A. P. Voitovich, S. N. Bagayev // *Quantum Electronics*. – 2015. – Vol. 45. – P. 953–958.

12. Differentiation of types of single radiation defects in crystals through the properties of their fluorescence intensity trajectories / E. F. Martynovich, **V. P. Dresvyanskiy**, S. A. Zilov, A. L. Rakevich, S. V. Boychenko, S. N. Bagayev. – *Optical Sensors, Sensors 2015*; Omni Parker House Boston; United States; 27 June 2015 through 1 July 2015. – 316 p.

13. Simulation of filamentation of single femtosecond laser pulses in LiF / E. F. Martynovich, **V. P. Dresvyanskiy**, A. V. Kuznetsov, A.S. Kuzakov, A. A. Popov, S. V. Alekseev, V. F. Losev, A. N. Ratakhin, S. N. Bagayev // *Laser Physics*. – 2014. – Vol. 24, N 7. – P. 074001.
14. Thermostimulated luminescence of LiF:Mg,Ti, irradiated with femtosecond laser pulses in filamentation mode / D. S. Glazunov, **V. P. Dresvyanskiy**, B. Chadraa [et al.] // *Russian Physics Journal*. – 2012. – Vol. 55, N 11/3. – P. 47–49.
15. Удвоение частоты модуляции в аксиально-периодической зависимости люминесценции  $F_3^+$  центров в кристаллах LiF / Е. Ф. Мартынович, **В. П. Дресвянский**, С. А. Зилов, Н. А. Бронникова, Н. Т. Максимова, А. А. Старченко // *Оптика и спектроскопия*. – 2006. – Т. 101, № 1. – С. 113–118.
16. Spatially periodical structures under femtosecond pulsed excitation of crystals / E. F. Martynovich, G. Petite, **V. P. Dresvyanskiy**, A. A. Starchenko // *Applied Physics Letters*. – 2004. – Vol. 84, N 22. – P. 4550–4552.
17. Метод исследования мультипольности и ориентации элементарных осцилляторов центров окраски в кубических кристаллах, основанный на аксиально-периодической зависимости интенсивности люминесценции / Е. Ф. Мартынович, **В. П. Дресвянский**, С. А. Зилов, Н. Т. Максимова, А. А. Старченко // *Оптика и спектроскопия*. – 2004. – Т. 96, № 6. – С. 933–937.
18. Martynovich, E. F. The piezomodulation method for investigating the multipolarity of elementary oscillators in cubic crystals / E. F. Martynovich, **V. P. Dresvyanskiy** // *Optics Communications*. – 2003. – Vol. 65, N 6. – P. 154–157.
19. Мартынович, Е. Ф. Влияние дисперсионного расплывания ультракороткого импульса на результаты измерений в фемтосекундном кристаллическом интерферометре / Е. Ф. Мартынович, Г. В. Руденко, **В. П. Дресвянский** // *Оптика и спектроскопия*. – 2003. – Т. 95, № 5. – С. 819–823.
20. Мартынович, Е. Ф. Фемтосекундный кристаллический автокоррелометр / Е. Ф. Мартынович, **В. П. Дресвянский** // *Приборы и техника эксперимента*. – 2003. – Т. 46, № 6. – С. 123–127.
21. Патент на полезную модель RU 27950 U1. Автоматизированный интерферометр, 27.02.2003 : заявка № 2002115906/20 от 13.06.2002 / Е. Ф. Мартынович, Д. А. Башков, **В. П. Дресвянский** ; заявитель Иркут. гос. ун-т. – 7 с.
22. Патент на изобретение RU 2653575 C1. Способ записи полноцветных люминесцентных изображений в объеме оптического носителя, 11.05.2018 : заявка № 2017122783 от 27.06.2017 / Е. Ф. Мартынович, Е. О. Чернова, **В. П. Дресвянский** ; патентообладатель ФГБОУ ВО «ИГУ». – 13 с.

*Научное издание*

**Дресвянский Владимир Петрович**

**ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ФЕМТОСЕКУНДНОМ  
ЛАЗЕРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ И СВОЙСТВА  
ИНДУЦИРОВАННЫХ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ  
В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ**

**АВТОРЕФЕРАТ**

---

Подписано в печать 22.12.2020. Формат 60×90 1/16  
Усл. печ. л. 2,5 Тираж 100 экз. Заказ 337

---

Отпечатано с готового оригинал-макета  
в типографии Издательства ИГУ  
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 124