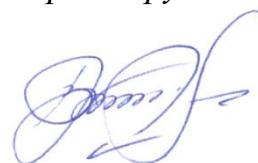


**Иркутский филиал  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института лазерной физики Сибирского отделения  
Российской академии наук  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Иркутский государственный университет»**

*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

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

Научный консультант –  
доктор физико-математических наук,  
профессор Мартынович Евгений Федорович

Иркутск - 2020

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение . . . . .	5
Глава 1 Радиационное дефектообразование и нелинейные фотофизические процессы в широкозонных диэлектрических кристаллах . . . . .	32
1.1 Механизмы образования радиационных дефектов в диэлектрических кристаллах . . . . .	32
1.1.1 Общие замечания . . . . .	32
1.1.2 Зонная структура кристаллов фторида лития и фторида магния . . . . .	35
1.1.3 Образование и свойства первичных радиационных дефектов. . . . .	43
1.1.4 Образование и свойства агрегатных центров окраски . . . . .	56
1.2 Межзонная нелинейная ионизация широкозонных кристаллов . . . . .	68
1.2.1 Лазерно-индуцированное первичное дефектообразование в ЦГК . . . . .	68
1.2.2 Механизмы межзонной нелинейной ионизации кристаллических сред . . . . .	75
1.3 Пространственное распределение центров окраски, индуцированных в кристалле фторида лития фемтосекундным лазерным излучением . . . . .	90
Глава 2 Лазерное дефектообразование в кристаллах фторида лития . . . . .	102
2.1 Общие методы исследования и экспериментальное оборудование . . . . .	102
2.2 Спектрально-кинетические характеристики центров окраски, образующихся при фемтосекундном лазерном возбуждении в кристаллах фторида лития . . . . .	111
2.3 Термостимулированная люминесценция кристаллов фторида лития, облученных интенсивными фемтосекундными импульсами . . . . .	117

2.4	Пространственно-селективная термолюминесцентная спектроскопия дефектов, индуцированных фемтосекундным лазерным излучением в кристаллах фторида лития . . . . .	124
2.5	Физическая модель образования центров окраски в кристалле фторида лития при его облучении последовательностью фемтосекундных лазерных импульсов . . . . .	138
2.6	Влияние локального нагрева вещества на процессы агрегации и коагуляции при лазерном дефектообразовании в условиях филаментации возбуждающего излучения . . . . .	143
2.7	Фемтосекундная лазерная запись полноцветных объемных изображений в кристаллах фторида лития . . . . .	158
Глава 3 Анизотропия лазерного дефектообразования . . . . .		168
3.1	Аксиальное пространственное распределение интенсивности люминесценции в анизотропных кристаллах в линейном режиме взаимодействия с фемтосекундным лазерным излучением . . . . .	168
3.2	Лазерное дефектообразование в оптически анизотропных кристаллах фторида магния . . . . .	182
3.3	Анизотропия лазерного дефектообразования в оптически изотропных кристаллах фторида лития . . . . .	194
3.4	Обоснование методик контроля пьедестала фемтосекундных лазерных импульсов . . . . .	202
Глава 4 Лазерная люминесцентная конфокальная сканирующая микроскопия одиночных центров окраски . . . . .		214
4.1	Общие замечания . . . . .	214
4.2	Квантовые траектории интенсивности фотолюминесценции одиночных $F_2$ центров окраски в кристаллах фторида лития . . . . .	218
4.3	Квантовые траектории интенсивности фотолюминесценции одиночных $F_3^+$ центров окраски в кристаллах фторида лития . . . . .	225

4.4 Моделирование мерцающих изображений одиночных центров окраски . . . . .	228
4.5 Дифференциация типов радиационных дефектов по характеристикам квантовых траекторий интенсивности их фотолюминесценции . . . . .	231
4.6 Фотофизические процессы в кристаллах фторида лития . . . . .	238
Глава 5 Поляризационная лазерная люминесцентная конфокальная сканирующая микроскопия одиночных центров окраски . . . . .	248
5.1 Методы определения типов и мультипольности квантовых систем в диэлектрических кристаллах . . . . .	248
5.2 Динамические модели квантовых траекторий одиночных $F_2$ и $F_3^+$ центров окраски . . . . .	255
5.3 Поляризационные квантовые траектории интенсивности фотолюминесценции одиночных центров окраски и универсальный метод определения типов и мультипольности квантовых систем в диэлектрических кристаллах . . . . .	266
5.4 Лазерная люминесцентная поляризационная микроскопия дефектов индуцированных фемтосекундными импульсами в кристаллах фторида лития . . . . .	274
Заключение . . . . .	281
Благодарности . . . . .	290
Приложение А Основные физические и оптические свойства кристаллов фторида лития и фторида магния . . . . .	292
Приложение Б Основные характеристики первичных дефектов и агрегатных центров окраски в кристаллах фторида лития и фторида магния . . . . .	298
Список литературы . . . . .	305

## ВВЕДЕНИЕ

### **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 [1-11]. Центры окраски являются рабочими квантовыми системами в насыщающихся поглощающих оптических затворах [1, 12-13], люминесцентных материалах и запоминающих средах [14-16]. Радиационные механизмы образования дефектов лежат в основе твердотельной индивидуальной дозиметрии [17-19].

Для щелочно-галогидных 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-Лушика-Херша-Пули является начальным радиационно-физическим процессом образования дефектов, запускаемым при создании анионных экситонов или электронно-дырочных пар любым видом радиации [20]. Установлена аналогия конечных фотохимических продуктов в классических фоточувствительных галогидно-серебрянных средах и щелочно-галогидных кристаллах. В обоих случаях

конечным продуктом являются наночастицы коллоидного металла [21]. 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 [22].

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 [23]. 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 [24-26], множественной филаментации [27-28], генерации суперконтинуума [29], что радикально меняет характеристики поля в веществе и делает их плохо предсказуемыми. Это, в свою очередь, мешает исследованию и интерпретации первичных ионизационных механизмов.

Кроме перечисленных выше базовых механизмов предложены и изучаются следующие новые гибридные механизмы: холодная многофотонная ионизация, облегченная полем электронно-дырочной пары [30]; многофотонная ионизация, облегченная полем дырки [31]; ударно-

облегченная многофотонная лавинная ионизация [32]; холодная многофотонная лавинная ионизация, с понижением туннельного барьера полем световой волны [33]. Предложена перколяционная теория «лесного пожара» [34]. Рассматривается экситон-поляритонный механизм взаимодействия света и вещества [35]. Привлекаются новые методы и методики. Таким образом, 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 и Л. Куррол. 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. Однако с их интерпретацией некоторых экспериментальных данных нельзя согласиться.

В работах научного коллектива Л. Куррол [36-37] 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 окрашивания [38].

В публикации [39] той же научной группы, авторы наблюдали мелкомасштабную структуру облученных объемов кристалла от  $\sim 100$  нм до 1 мкм, которая была объяснена филаментацией лазерного излучения. Мы полагаем, что данная структура не связана с филаментацией, т.к. размер 100 нм намного меньше дифракционного оптического предела. Кроме этого, в эксперименте кристалл постоянно двигался во время облучения, поэтому следы от воздействия филаментов должны были бы вытягиваться в направлении движения, и в целом картина должна была бы быть смазанной, усредненной. Поэтому остается задача определения природы этой мелкомасштабной неоднородности. Можно предположить, что это, скорее всего, самоорганизованные коллоидные скопления щелочного металла, выпавшего в ходе преобразования агрегатных центров окраски, что никак не связано с пространственной структурой светового поля. В этой же работе авторы облучили кристалл LiF разными дозами лазерного излучения, измерили спектры люминесценции образовавшихся центров окраски, построили зависимость интегральной по спектрам интенсивности свечения от дозы, получили кривую с насыщением и сделали вывод, что достигнута предельная концентрация центров окраски (порядка  $2,3 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ). Мы полагаем, что здесь допущена методическая ошибка – считалось, что интенсивность свечения пропорциональна концентрации центров. Однако на самом деле это реализуется только в приближении низких концентраций, когда возбуждающий люминесценцию свет ослабляется незначительно. Это условие в данном исследовании не выполнялось. Так или иначе, проблему предельно достижимых концентраций центров окраски и нахождения принципиальных причин ее ограничивающих, необходимо тщательно исследовать.

В течение нескольких последних лет нашей научной группой успешно проводятся исследования процессов взаимодействия интенсивного фемтосекундного лазерного излучения с широкозонными кристаллами [40-44]. В диссертационной работе члена нашего научного коллектива

А.В. Кузнецова были представлены результаты исследований пространственного распределения центров окраски в LiF, сформированных под воздействием импульсов фемтосекундного титан-сапфирового лазера. Было показано, что образование шпуров (следов филаментов) при филаментации единичного фемтосекундного лазерного импульса в кристалле LiF качественно объясняется в рамках известной модели движущихся фокусов. Был раскрыт механизм отображения поперечных сечений шпуров, сформированных в LiF большим числом импульсов, в форме колец при возбуждении люминесценции индуцированных в кристалле центров окраски [43-44]. 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 [45].

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 [46], получившей дальнейшее развитие в работах В.С. Попова [47, 197-198], Н.Б. Делоне [48, 194, 196, 202], А.М. Жёлтикова [49], П.Б. Коркума [50] и многих других авторов [195, 199-201], в которых данная теория была существенно дополнена и расширена. 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 [46]. Тем не менее, первичные механизмы высоконелинейной ионизации вещества в процессе лазерного дефектообразования являются предметом научной дискуссии.

Так в работе [51], авторы предполагают, что процесс возбуждения развивается вследствие девятифотонной межзонной ионизации, затем идет лавинная ионизация. По-видимому, здесь под лавинной ионизацией имеется в виду ускорение образовавшихся носителей электрическим полем световой волны до энергий, достаточных для ударной ионизации атомов кристаллического вещества и создания новых носителей, которые в свою очередь также ускоряются, образуя в совокупности лавину. Лавинная ионизация, по мнению авторов, создает «высокопоглощающую плотную плазму», обеспечивающую перенос энергии лазерного излучения в кристалл. Однако если электронно-дырочная плазма сформирована, то никакого дополнительного поглощения лазерного излучения этой плазмой уже не требуется, поскольку рекомбинация носителей плазмы сама по себе приведет к образованию центров окраски через экситоны и френкелевские дефекты. Плазменное поглощение лазерного излучения способно только направить его энергию на возбуждение плазменных колебаний, что приведет к непродуктивным потерям лазерного излучения. В работе [52] кроме обычной многофотонной, а также лавинной ионизации, предполагается дополнительно возможность туннельной межзонной ионизации. Типичным недостатком

этих и многих других опубликованных работ является недопонимание 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 фонованого 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 [53]. 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» [54]. Фактически это новое научное направление и включает ряд новых методов исследования высоконелинейной анизотропии кристаллов при их взаимодействии с излучением. В частности, в работе [54] 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 [55]. В данной работе исследовалось влияние анизотропии эффективных масс носителей заряда на

процессы межзонной ионизации и их эффективность, а также развитие на основе полученных результатов методов расшифровки механизмов ионизационных процессов. В отличие от работы М. Герцвольф [54] с соавторами здесь использован метод «накачки-зондирования» («pump-probe»). Электроны и дырки создавались сфокусированным линейно поляризованным фемтосекундным излучением титан-сапфирового лазера с длиной волны 804 нм. Зондирование производилось третьей гармоникой этого же лазера (266 нм), которое фокусировалось внутри сфокусированного канала накачки. Направление электрического вектора накачки последовательно изменялось от 0 до 360 градусов по отношению к направлению ребра кубической решетки входной поверхности кристалла LiF. В экспериментах при указанном вращении электрического вектора была обнаружена модуляция интенсивности прошедшего зондирующего излучения с периодом 90 градусов. Кроме того, была исследована кинетика поглощения зондирующих импульсов при использовании перестраиваемой по времени задержки зондирования. Получено, что сигнал поглощения имеет характерное время порядка 300 фс. Авторами были сделаны следующие выводы. Модуляция поглощения обусловлена анизотропией эффективной массы электронов. Основным процессом фотоионизации является лавинный процесс. Многофотонная ионизация обеспечивает поставку лишь затравочных электронов для формирования лавин. Авторы данной публикации полагают, что зондирующее излучение в их экспериментах контролировало концентрацию свободных носителей заряда, индуцированных импульсами накачки. Представляется, что исследователи недооценили роль экситонов в данных экспериментах. Авторы работы предполагают, что полученные ими данные не зависят от образования экситонов [30], так как, во-первых - в кристалле LiF экситонные состояния не доступны для зондирующих фотонов с длиной волны 266 нм, они поглощают в более высокоэнергетической области, и во-вторых - у них очень малое время жизни (<3 фс) по данным [56]. Данные утверждения представляются верными, однако упущен из

внимания этап быстрого превращения экситона в нейтральную тесную нестабильную анионную френкелевскую пару, компонент которой, F центр, поглощает свет как раз на длине волны зондирующего излучения. По-видимому, зондируя возбуждаемый канал на данной длине волны 266 нм, авторы работы регистрировали не свободные носители заряда, а названный выше компонент тесных пар френкелевских дефектов. При этом наблюдаемая в эксперименте кинетика наведенного поглощения, возможно, отражала создание и разрушение этого компонента. Кроме этого, использованный в работе режим облучения исследуемого образца (7 мДж, 50 фс, 50 Гц) однозначно приводит к образованию значительного стационарного поглощения в области F-полосы, за счет формирования стабильных разделенных компонентов френкелевских пар, как мы неоднократно наблюдали в наших экспериментах [41-42]. Это однозначно исказит экспериментальные данные. В любом случае данные эксперименты в выше цитированной работе и сделанные выводы требуют проверки, повторения и переоценки.

В рассматриваемой работе [55] сделана ссылка на работу П. Аббамонте с соавторами [56], которая имеет большое значение. Впервые в этой работе была исследована пространственно-временная динамика экситонов в щелочно-галогидном кристалле с выдающимся пространственным 0,533 ангстрем и временным 20,67 ас разрешением. В этой работе измерено время жизни анионного экситона, которое оказалось равным 3 фс. Из прежних работ по радиационной физике ионных кристаллов известно, что экситоны распадаются на френкелевские пары. Понятно, что за столь малое время разделенные френкелевские пары образоваться не могут. Значит, образуются короткоживущие тесные пары, обратное воссоединение компонентов которых восстанавливает регулярную решетку, а наблюдаемая в работе Хатема Дахрауи с соавторами [55] кинетика отражает время жизни тесных френкелевских пар.

Анализ представленных работ свидетельствует о том, 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.

Научное направление люминесцентной спектроскопии высокого разрешения интенсивно развивается в ведущих лабораториях мира, благодаря многим практическим приложениям в физике, химии, геномике и протеомике, медицине и других науках о жизни, нанодиагностике, в технических науках и т.д. Примерами приложений, где актуальна проблема люминесцентной визуализации одиночных квантовых систем, могут служить химия полимеров [57], биомедицинские исследования протекающих в живой клетке процессов посредством спектромикроскопии одиночных молекул [58-61] и другие [62-65].

В России значительный вклад в развитие теории мерцающей люминесценции одиночных молекул и других квантовых излучателей внесли профессор И.С. Осадько и А.В. Наумов (ИСАН), авторы монографий [62] и обзорных статей [63] по данной тематике. Успешные исследования также проводятся в лаборатории профессора А.Г. Витухновского (ФИАН) [65] и других научных учреждениях. 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 течении 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 высоконелинейной 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. Предложена пространственная статистическая модель распределения в профиле поперечного сечения трека агрегатных центров и других конечных продуктов реакций после прохождения фемтосекундного лазерного импульса в кристалле фторида лития. Показано, что концентрация различных типов дефектов изменяется по мере приближения к центру трека, сформированного в результате филаментации лазерного излучения. А именно, на периферии трека находятся преимущественно стабильные F центры, затем область преимущественно с F<sub>2</sub> центрами окраски, с ростом концентрации анионных вакансий по мере приближения к центру следа филамента преобладают F<sub>3</sub><sup>+</sup> центры. В центре находится поврежденная область решетки, содержащая коллоидные частицы лития. Данная модель подтверждена экспериментально методом лазерной поляризационной люминесцентной конфокальной сканирующей микроскопии и данными атомно-силовой микроскопии.

5. 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<sub>2</sub> и F<sub>3</sub><sup>+</sup> 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<sub>2</sub> центров окраски определена в эксперименте как 10<sup>4</sup> с<sup>-1</sup>.

6. При исследовании фотофизических процессов в одиночных центрах окраски показано, что фоторазрушение F<sub>2</sub> центров окраски

происходит в результате протекания двух процессов. Первый процесс - это фотодиссоциация  $F_2$  центров из возбужденного состояния с образованием пары  $F$  центров. Этот механизм реализуется более часто. Второй – процесс электронной фотоионизации, с образованием пары электрон и  $F_2^+$  центр. Вероятность второго – составляет до 10 %.

7. 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.

8. 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-галогидных 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. Основными объектами исследования являются широкозонные кристаллы фторида лития и фторида магния. 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 и работах В.С. Попова. Процессы лазерного дефектообразования рассматриваются в рамках интерстициал-вакансионной модели.

Для экспериментального изучения процессов лазерного дефектообразования в кристаллической среде применялась совокупность методик лазерной люминесцентной спектроскопии. Люминесцентные методы позволяют изучать механизмы и динамику образования дефектов при взаимодействии интенсивного лазерного излучения с веществом, а также трансформацию первичных радиационных дефектов в процессе релаксации после окончания облучения. Основные дефекты, возникающие в кристаллах

при рекомбинации электронно-дырочных пар и распаде экситонов, а также вторичные дефекты, возникающие в результате перезарядки и агрегации первичных дефектов, в основном люминесцируют. Это позволяет, регистрируя люминесценцию, наблюдать процессы образования и трансформации дефектов. Особый интерес представляет возможность регистрации пространственных, спектральных, временных и других характеристик люминесценции, как при воздействии интенсивного лазерного излучения, которое индуцирует новые квантовые системы и одновременно возбуждает их, так и после облучения, когда созданные квантовые системы возбуждаются вспомогательными лазерами, светодиодами или другими источниками света.

Для визуализации продольного и поперечного пространственных распределений концентраций центров окраски в местах прохождения филаментов, индуцируемых лазерным излучением использовался метод люминесцентной томографии и люминесцентного Z-сканирования. Пространственное распределение концентраций центров окраски отображает 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.

Явление спектральной и пространственной селекции люминесценции при взаимодействии интенсивного лазерного излучения с веществом, позволяет реализовать методы пространственно-селективного возбуждения люминесценции отдельных типов центров из набора центров, содержащихся в среде.

В большинстве своем индуцируемые в кристаллах под действием интенсивного фемтосекундного лазерного излучения центры окраски представляют собой сложные агрегатные квантовые системы, симметрия которых отличается от симметрии узлов кристаллической решетки.

Процессы взаимодействия оптического излучения с подобными системами исследуются достаточно давно в рамках теории поляризованной люминесценции и, как правило, для ансамблей этих дефектов. Однако из характеристик ансамбля не всегда можно получить свойства составляющих его частиц. Применение современных методов исследования, в частности, люминесцентной лазерной сканирующей конфокальной микроскопии, позволяющей исследовать отдельные единичные центры свечения, дает новую информацию о природе и свойствах центров. 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 Международная школа-семинар «Люминесценция и лазерная физика» (Иркутск, Россия, 2002 г.); IX Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых. (Красноярск, Россия, 2003 г.); Вторая интеграционная междисциплинарная конференция молодых ученых СО РАН и высшей школы (Иркутск, Россия, 2003 г.); IV International Symposium on Modern problems of laser physics (Novosibirsk, Russia, 2004); IX Международная школа-семинар «Люминесценция и лазерная физика» (Иркутск, Россия, 2004 г.); X Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых: ВНКСФ-10 (Москва, Россия, 2004 г.); Третья интеграционная междисциплинарная конференция молодых ученых СО РАН и высшей школы (Иркутск, Россия, 2005 г.); Международная конференция: VUVS-2005 (Иркутск, Россия, 2005 г.); XI Международная школа-семинар по люминесценции и лазерной физике (Иркутск, Россия, 2008 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.); Научно-практическая конференция «Инновации РАН-2009» (Томск, Россия, 2009 г.); XII Международная школа-семинар по люминесценции и лазерной физике (пос. Хужир, Иркутская обл., Россия, 2010 г.); Imaging and Applied Optics: OSA Optics and Photonics Congress (Toronto, Canada, 2011); XIII Международная молодежная конференция по люминесценции и лазерной физике (Иркутск, Россия, 2012 г.); 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 Simposium on Modern problems of laser physics: MPLP-2013 (Novosibirsk, Russia, 2013); Фотоника и оптические технологии (Новосибирск, Россия, 2014 г.); XIV Международная молодежная конференция по люминесценции и лазерной физике (Иркутск, Россия, 2014 г.); International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects: EFRE-2014 (Tomsk, Russia, 2014); 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); Международная Байкальская молодежная научная школа по фундаментальной физике и XIV Конференция молодых ученых "Взаимодействие полей и излучения с веществом" (Иркутск, Россия, 2015 г.); II Байкальский материаловедческий форум (Улан-Удэ, Россия, 2015 г.); 12<sup>th</sup> International Conference «Atomic and molecular pulsed lasers» (Tomsk, Russia, 2015); XV Международная молодежная конференция по люминесценции и лазерной физике (Иркутск, Россия, 2016 г.); VII International Symposium Modern problems of laser physics: MPLP-2016 (Новосибирск, Россия, 2016 г.); Международная молодежная научно-практическая конференция Россия – Монголия (Иркутск, Россия, 2016 г.); 5<sup>th</sup> International congress on energy fluxes and radiation effects: EFRE-2016 (Tomsk, Russia, 2016); 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); XVI Международная молодежная конференция по люминесценции и лазерной физике, посвященная 100-летию Иркутского государственного университета (пос. Аршан, Россия, 2018 г.); VIII International Symposium Modern problems of laser physics: MPLP-2018 (Новосибирск, Россия, 2018 г.); 20th International

Symposium on High-Current Electronics: ISHCE-2018 (Томск, Россия, 2018 г.); International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE 2018): 18<sup>th</sup> International Conference on Radiation Physics and Chemistry of Condensed Matter (Томск, Россия, 2018 г.); Юбилейная международная молодежная конференция по люминесценции и лазерной физике, посвященная 50-летию первой школы по люминесценции в Иркутске (Иркутск, Россия, 2019); XIV International Conference Pulsed Lasers and Laser Applications: AMPL-2019 (Томск, Россия, 2019 г.); 14th 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 запасания 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.

**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. Представлены результаты исследований спектрально-кинетических характеристик центров окраски, образующихся при фемтосекундном лазерном возбуждении в кристаллах фторида лития, а также данные исследований термостимулированной люминесценции (ТСЛ) и пространственно-селективной термолюминесцентной спектроскопии дефектов, индуцированных фемтосекундным лазерным излучением в кристаллах фторида лития. На основе полученных результатов обоснована физическая модель образования центров окраски в кристалле фторида лития при его облучении последовательностью фемтосекундных лазерных импульсов. Исследовано влияние локального нагрева вещества на процессы агрегации и коагуляции при лазерном дефектообразовании в условиях филаментации возбуждающего излучения. По результатам проведенных исследований обоснована методика фемтосекундной лазерной записи трехцветных объемных изображений в кристаллах фторида лития.

**Третья глава** посвящена изучению механизмов взаимодействия интенсивного фемтосекундного лазерного излучения с веществом по характеристикам дефектообразования, реализующегося в диэлектрических средах различной структурной симметрии (кристаллах высшей и средней категорий) с учетом поляризации возбуждающего светового поля. Показано, что основным механизмом высоконелинейной генерации электронно-дырочных пар в условиях наших экспериментов является процесс многофотонно-туннельной ионизации. Установлено, что азимутальные зависимости эффективности межзонной высоконелинейной фотоионизации и эффективности самофокусировки, применительно к кристаллам фторида лития, находятся в противофазе. Экспериментально показано, что в

анизотропных кристаллах, содержащих центры свечения, аксиальное пространственное распределение интенсивности люминесценции возбуждаемой фемтосекундными лазерными импульсами в линейном режиме взаимодействия носит периодический характер. На основе полученных результатов предложена новая оригинальная люминесцентная методика контроля пьедестала фемтосекундных лазерных импульсов.

**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. Представлены результаты исследований фотофизических процессов на одиночных центрах окраски в кристаллах фторида лития. На основе полученных экспериментальных результатов обоснованы новые спектроскопические методы дифференциации типов радиационных дефектов по характеристикам квантовых траекторий интенсивности их фотолюминесценции.

**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 траекторий интенсивности фотолюминесценции одиночных центров окраски. Представлены результаты лазерной люминесцентной поляризационной микроскопии дефектов индуцированных фемтосекундными импульсами в кристаллах фторида лития. На основе полученных данных обоснована пространственная статистическая модель

распределения агрегатных центров и других конечных продуктов реакций в профиле поперечного сечения единичного трека, индуцированного фемтосекундным лазерным излучением в кристалле фторида лития.

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

Диссертация содержит 346 страниц, иллюстрируется 118 рисунками, включает 13 таблиц и 366 библиографические ссылки.

# ГЛАВА 1 РАДИАЦИОННОЕ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ И НЕЛИНЕЙНЫЕ ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ШИРОКОЗОННЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

## 1.1 Механизмы образования радиационных дефектов в диэлектрических кристаллах

### 1.1.1 Общие замечания

Первые результаты наблюдений воздействия ионизирующего излучения на диэлектрические кристаллы были известны еще в конце XIX. При изучении радиоактивности французский физик Антуан Анри Беккерель обнаружил, что при облучении катодными лучами кристаллов NaCl они приобретают характерную окраску [20]. Позже, В.К. Рентгеном и А.Ф. Иоффе были проведены исследования фотопроводимости окрашенных под действием рентгеновских лучей щелочно-галогидных кристаллов [20]. В 30-х годах прошлого столетия Р.В. Полем была предложена модель F-центра (*от нем. Farbenzentren*) [20], экспериментально подтвержденная де Буром [66] и позже теоретически рассчитанная С.И. Пекаром [67].

Основой теории образования дефектов послужило сделанное Я. Френкелем предположение о том, что оптическое возбуждение приводит к образованию в диэлектрических кристаллах экситонов [68]. Им же была предложена модель существования в кристаллах пары дефектов: междоузельных атомов - интерстициалов и вакансий – пустых узлов кристаллической решетки, получивших название пары «френкелевских дефектов». В 1954 году Дж. Варли [69] предложил механизм двукратной ионизации ионов галоида. Данная гипотеза позволила интерпретировать полученные к тому времени экспериментальные результаты, однако дальнейшие исследования показали низкую эффективность реализации механизма Дж. Варли [20].

К началу 60-х годов было накоплено достаточно большое количество теоретических и экспериментальных исследований процессов дефектообразования в ионных кристаллах под действием ионизирующих излучений, что послужило основой для развития новой области научных знаний - радиационной физики твердого тела. Сформировались целые научные школы, наибольшую известность из которых на постсоветском пространстве получили: тартуская, рижская, московская (ФИАН), иркутская, томская, екатеринбургская (свердловская) и другие. Описание всех значимых результатов, полученных в области радиационной физики твердого тела, ввиду их большого числа, не представляется возможным и выходит за рамки данной работы. Ниже будут изложены отдельные аспекты теории радиационного дефектообразования в диэлектрических кристаллах, устоявшихся в рамках современных представлений и необходимых для понимания изучаемых в работе процессов и явлений.

К настоящему времени сформировано достаточно полное представление о механизмах радиационного дефектообразования в диэлектрических кристаллах при воздействии на них различных видов ионизирующих излучений. Существует два основных варианта реализации процесса образования радиационных дефектов, либо через ударный механизм [70], либо через распад электронных возбуждений, т.е. экситонный механизм [20]. Проявление того или иного механизма определяется как свойствами кристаллической среды, так и видом ионизирующего излучения. Например, в кристаллах лейкосапфира  $Al_2O_3$  реализуется только ударный механизм образования радиационных дефектов. Поэтому, для окрашивания данного типа кристаллов, как правило, используют нейтронное излучение ядерных реакторов [71-72].

Рассматриваемые в данной работе, в качестве модельных объектов, кристаллы фторида лития и фторида магния относятся к группе твердых тел с преимущественно экситонным механизмом дефектообразования. При этом в случае воздействия на данные кристаллы пучками ускоренных частиц

(электронов, ионов, альфа-частиц) в них также возможна реализация ударного механизма образования радиационных дефектов [73]. Поскольку в дальнейшем при изучении процессов образования дефектов в кристаллах LiF и MgF<sub>2</sub> под действием фемтосекундного лазерного излучения будут рассматриваться процессы, связанные с распадом электронных возбуждений здесь необходимо сделать одно важное замечание. При реализации ударных механизмов дефектообразования в исследуемых нами кристаллах процесс генерации первичных дефектов может сопровождаться созданием «горячих» электронов и дырок с энергией достаточной для образования лавины, связанной с рождением вторичных электронно-дырочных пар. В качестве основного критерия размножения электронно-дырочных пар Д.И. Вайсбурд ввел понятие пассивной области ионизации (электронно-дырочная пассивная область) [74-75]. Согласно заключению Д.И. Вайсбурда, под пассивной областью ионизации понимается участок зоны проводимости, который простирается от дна зоны  $E_c = 0$  вверх приблизительно до энергии  $E_{\Delta} = (1,5 \div 2)E_g$ , где  $E_g$  – ширина запрещенной зоны [75]. Ниже  $E_{\Delta}$  электрон быстро утрачивает способность ионизовать среду и создавать электронные возбуждения, темп релаксации его энергии быстро падает в  $10^3 \div 10^6$  раз, он отдает энергию решетке в результате спонтанного испускания фононов [75]. Таким образом, для ионизации кристалла «горячим» электроном он должен обладать энергией не меньше  $1,5 \div 2E_g$ , т.е. для реализации режима лавинной генерации электронно-дырочных пар в кристаллах фторида лития, имеющих ширину запрещенной зоны порядка 14 эВ, первичные электроны должны обладать энергией 21÷28 эВ, сопоставимой и даже превышающей энергию плазмонного возбуждения в данном типе кристаллов – 24,8 эВ [20]. Данное обстоятельство важно с точки зрения вопроса о возможности развития лавины в процессе дефектообразования при фемтосекундном лазерном возбуждении в диэлектрических кристаллах, более подробное обсуждение которого, будет приведено в третьей главе.

Радиационные процессы в монокристаллах щелочно-галогидной группы исследованы сравнительно хорошо. Первичным процессом дефектообразования в данных кристаллах является распад экситона на нейтральную френкелевскую пару – F и H центры. Существенную роль в понимании рассматриваемых процессов сыграли работы И.К. Витола, Ч.Б. Лушика [76], Г.Н. Херша [77], Д.Ф. Пули [78]. В общем случае механизм образования первичных френкелевских дефектов при распаде автолокализованных экситонов (АЛЭ) в щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК) схож и не зависит от способа создания экситона, будь то  $\gamma$ -облучение, рентген, вакуумный ультрафиолет (ВУФ) или как в нашем случае облучение фемтосекундными лазерными импульсами.

### **1.1.2 Зонная структура кристаллов фторида лития и фторида магния**

Как уже было замечено выше, основными объектами исследования в данной работе являются кристаллы  $\text{LiF}$  и  $\text{MgF}_2$  с преимущественно ионным типом химической связи и имеющие наибольшую ширину запрещенной зоны среди диэлектриков. Основные физические и оптические свойства кристаллов фторида лития и фторида магния представлены в таблицах А.1 и А.2 приложения А, соответственно. Несмотря на существенные различия кристаллографического строения и физических свойств в данных кристаллах реализуется экситонный механизм радиационного создания дефектов.

При изучении процессов создания радиационных дефектов необходимо иметь четкое представление о зонной структуре кристаллов фторида лития и фторида магния. Интерпретация основных научных результатов представленных в настоящей работе получена на основе данных экспериментальных исследований, проведенных на кристаллах фторида лития. В дальнейшем при рассмотрении совокупности изучаемых вопросов в данной работе основное внимание будет уделено именно данному типу кристаллов.

Кристаллы фторида лития имеют простую гранецентрированную кубическую решетку типа NaCl, точечная группа симметрии  $m\bar{3}m$ . Для данного типа соединений максимум валентной зоны расположен в центре первой зоны Бриллюэна, в  $\Gamma$ - точке (см. рисунок 1.1.).

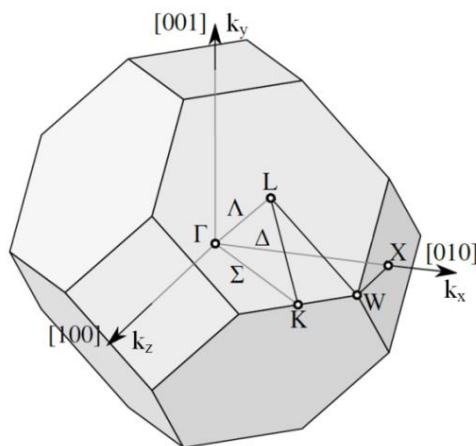


Рисунок 1.1 – Первая зона Бриллюэна для гранецентрированной кубической ячейки с обозначенными буквами точками и линиями высокой симметрии [80].

Волновые функции электронов валентной зоны имеют в значительной степени характер  $p$ -состояния галоида [79]. Валентная зона в результате спин-орбитального взаимодействия дырки в  $p$ -состоянии в  $\Gamma$ - точке расщепляется на две неперекрывающиеся компоненты (см. рисунок 1.2.). Для состояния образующего нижнюю валентную зону орбитальный и спиновый моменты  $p$ -дырки антипараллельны и  $j^+ = 1/2$ . Для верхней компоненты валентной зоны орбитальный и спиновый моменты  $p$ -дырки параллельны и  $j^+ = 3/2$ . в  $\Gamma$ - точке верхняя компонента может быть вырождена [20]. В  $X$  и  $L$  – точках зоны Бриллюэна верхняя валентная зона расщепляется кристаллическим полем на подзоны, величина этого расщепления для кристаллов фторида лития составляет несколько десятых эВ [79].

Зоны проводимости ЩГК возникают из незаполненных электронных уровней щелочного металла и галоида [20]. Дно зоны проводимости

расположено в  $\Gamma$ - точке первой зоны Бриллюэна, ему соответствует  $s$ -состояние электрона проводимости. В  $X$ - точке нижайшим является  $d$ -состояние электрона. Различие между  $s$  и  $d$ -состояниями зоны проводимости для кристаллов фторида лития составляет 9 эВ [20].

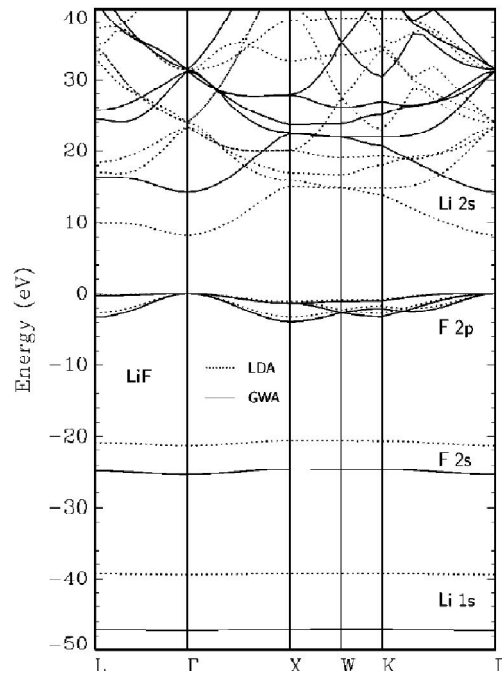


Рисунок 1.2 – Зонная структура кристалла LiF, рассчитанная в рамках теории функционала плотности. Пунктирная кривая - в приближении локальной плотности (LDA), сплошная кривая с применением GW-аппроксимации (GWA) [85].

Основные результаты теоретических и экспериментальных исследований зонной структуры кристаллов фторида лития приведены на рисунках 1.2 - 1.4 [85,88-89]. Для определения параметров зонной структуры ЩГК наряду с экспериментальными методами, основанными на измерении спектров оптического поглощения и отражения при облучении кристаллов вакуумным ультрафиолетом и рентгеновским излучением, широко применялась совокупность теоретических методик. Описание экспериментальных методов и теоретических подходов исследования характеристик зонной структуры кристаллов LiF можно найти в монографии

[79] и обзорах [81-82]. В работе Д.Ф. Пули [82] представлен анализ, результатов теоретических расчетов энергетических зон для ЦГК, в котором в качестве основы для критического сравнения теории и наблюдений использованы, имеющиеся на тот момент, экспериментальные данные, обобщенные в работе [81]. Было показано, что наилучшее согласие с экспериментом получено в расчетах, проведенных методами линейной комбинации локализованных базисных функций (ЛКЛБФ) и присоединенных плоских волн (ППВ) [83-84], с учетом эффектов электронных корреляций.

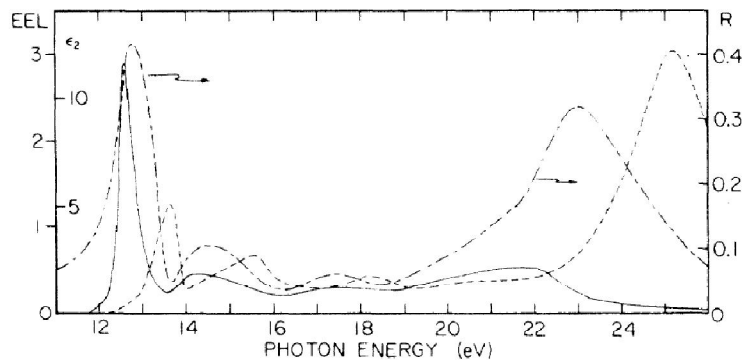


Рисунок 1.3 – Спектр отражения  $R(h\nu)$  (штрих–точка), зависимость мнимой части диэлектрической функции от энергии фотона  $\epsilon_2(h\nu)$  (сплошная линия) и функция потерь энергии электронов EEL (штриховая линия) для кристаллов LiF [88].

В последнее время для расчетов энергетической структуры диэлектрических кристаллов, в частности для LiF, широко применяются методы расчетов из первых принципов (*ab initio*), основанные на теории функционала плотности (density-functional theory DFT), применении приближения локальной плотности (local-density approximation LDA) и GW-аппроксимации, выполненной для вычисления собственной энергии многоэлементной системы электронов в терминах функции Грина [86-87]. Растущие возможности современной вычислительной техники позволяют в

рамках перечисленных подходов получать результаты, имеющие хорошее согласие с общепринятыми экспериментальными данными [88-89].

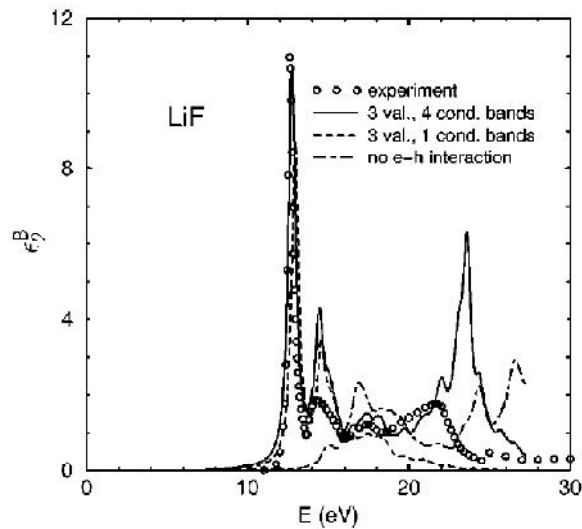


Рисунок 1.4 – Рассчитанный в рамках теории функционала плотности спектр оптического поглощения кристалла LiF, полученный из двух различных подмножеств занятых и пустых полос [85]. Пунктирная кривая указывает свободный межзонный спектр, то есть при отсутствии электронно-дырочного взаимодействия. Экспериментальные данные представлены согласно работе [89].

В целом анализ литературных данных показывает, что, несмотря на имеющееся значительное количество работ, совокупность применяемых экспериментальных и теоретических методик, с однозначной достоверностью характеристики зонной структуры фторида лития до настоящего времени не определены и являются предметом дальнейших научных исследований. В большинстве работ, в частности [1,20,70,79], принято считать, что в кристаллах фторида лития значение ширины запрещенной зоны  $E_g$  имеет значения 13,6 и 14,2 эВ при температурах 4 К и 295 К, соответственно (см. таблицу А.1). Энергия создания низкоэнергетических анионных экситонов  $E_{ex}$  - 13,08 эВ при температурах 78÷80 К и 12,9 эВ при температуре 295 К [20]. Ширина валентной зоны  $E_v$

составляет 6,1 эВ [1]. Отсутствует достоверная информация об энергии сродства электрона к кристаллу  $\chi$ . В ряде работ полагают, что она близка к нулю, например в [79].

Предметом научной дискуссии также является величина эффективной массы зонного электрона  $m_e^*$  в кристалле LiF. В работе [90] энергетические полосы в LiF, были рассчитаны с использованием метода присоединенных плоских волн и с учетом аппроксимации свободного электронного обмена Слейтера, чтобы соответствовать экспериментальным данным о запрещенной зоне. Используя численное дифференцирование, была рассчитана эффективная масса электрона в нижней части зоны проводимости. Полученное авторами работы значение эффективной массы зонного электрона для LiF составило  $1,17m_e$  ( $m_e$  – масса свободного электрона). Данная величина не согласуется со значением эффективной массы, полученной из первых принципов на основании расчетов в рамках функционала плотности представленных в работе [91]. Полученное авторами работы [91] значение эффективной массы  $m_e^*$  равно  $2,16m_e$ , что существенно отличается от величины, полученной в расчетах Л. Пейджа. Интерес представляет, полученное в этой же работе, значение для эффективной массы дырки  $m_h^*$  равное  $8,6m_e$ . Ранее какой-либо достоверной информации о величине  $m_h^*$  для кристаллов фторида лития не было. Величины эффективных масс дырки и зонного электрона имеют важное значение при изучении процессов межзонной ионизации, механизмов формирования дефектов и при интерпретации результатов исследований в рамках введенного П.Б. Коркумом понятия кристаллографического эксперимента [54]. Соответствующие оценки о роли этих параметров будут приведены в третьей главе при изучении анизотропии лазерного дефектообразования в кристаллах фторида лития.

В отличие от фторида лития кристаллы фторида магния являются анизотропными широкозонными диэлектриками, имеющими структуру рутила. Симметрия решетки описывается пространственной группой

$P4_2/mnm$ , параметры решетки приведены в таблице А.2. Примитивная ячейка тетрагональной системы, представляющая собой правильную призму с квадратом в основании [92] и соответствующая ей первая зона Бриллюэна с точками высшей симметрии показаны на рисунке 1.5 [93].

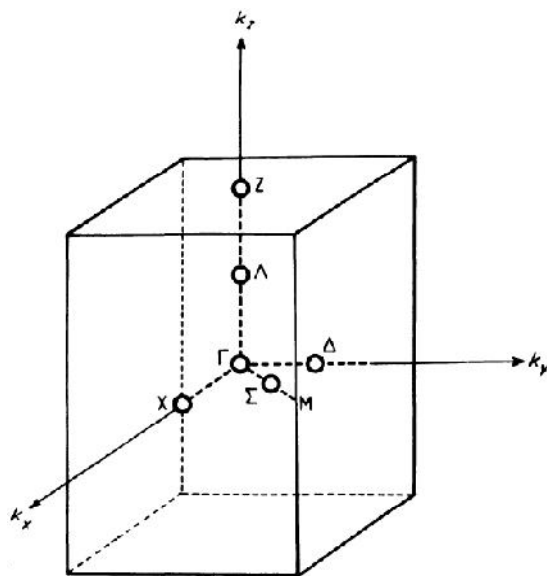


Рисунок 1.5 – Примитивная ячейка с точками высшей симметрии зоны Бриллюэна кристалла  $MgF_2$  [93].

Зонная структура кристаллов фторида магния изучена в меньшей степени, по сравнению с кристаллами фторида лития, количество публикаций незначительно. Известны работы, посвященные экспериментальному исследованию оптических свойств [94] и оптической анизотропии  $MgF_2$  [95] в области вакуумного ультрафиолета.

Результаты теоретических работ [93,96] по расчету параметров зонной структуры  $MgF_2$ , как правило, сопоставляются с экспериментальными данными полученными М. Вильямсом [94] и Дж. Томасом [95]. На рисунках 1.6 – 1.7 показаны обобщенные результаты теоретических исследований зонной структуры фторида магния, полученные на основе теории функционала плотности и применении GW-аппроксимации в сопоставлении

с данными экспериментов М. Вильямса [94]. Значения основных параметров зонной структуры  $\text{MgF}_2$  приведены в таблице А.2.

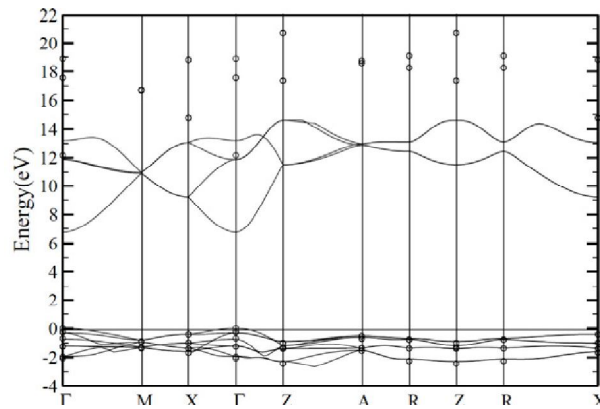


Рисунок 1.6 – Зонная структура  $\text{MgF}_2$  вдоль направления высокой симметрии (вдоль оптической оси), рассчитанная на основе теории функционала плотности (сплошные линии) и применении GW-аппроксимации (кружки представляют результаты  $G_0W_0$  аппроксимации) [96].

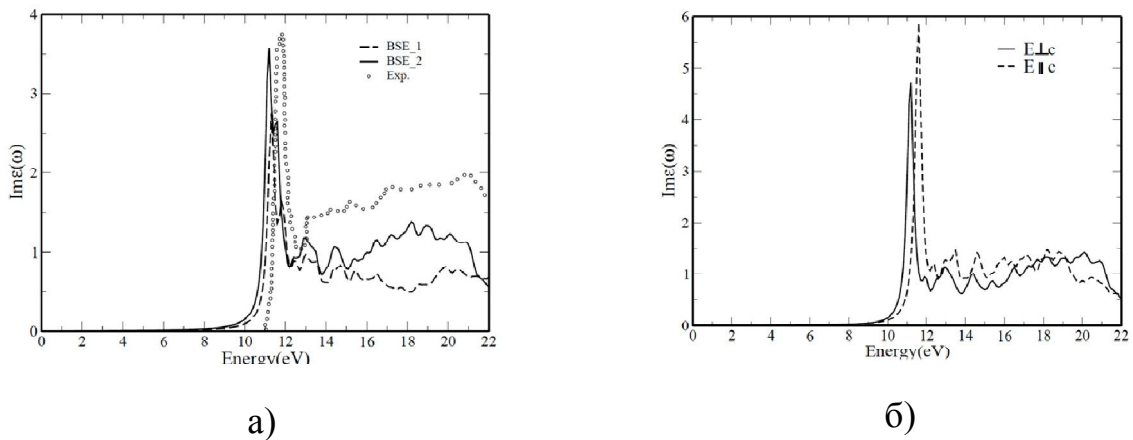


Рисунок 1.7 – Спектры поглощения кристалла  $\text{MgF}_2$  [96]:

а) – пунктирная линия - расчетная диэлектрическая функция на основе уравнения Бете – Солпитера, сплошная линия - расчетная диэлектрическая функция по уравнению Бете – Солпитера, открытые круги - экспериментальные результаты по [94];

б) – пунктирная линия - направление поляризации падающего излучения параллельно оптической оси  $c$ , сплошная линия - направление поляризации перпендикулярно оси  $c$ .

При дальнейшем анализе процессов образования первичных радиационных дефектов в кристаллах LiF и MgF<sub>2</sub> будет показано, что несмотря на общий тип химической связи, близкие по значению энергии ширины запрещенной зоны и минимальной энергии образования анионных экситонов, имеется ряд существенных отличий в протекании изучаемых явлений, обусловленных различием кристаллохимической структуры данных кристаллов.

### 1.1.3 Образование и свойства первичных радиационных дефектов

Распад электронных возбуждений на нейтральные френкелевские пары дефектов по механизму Витола-Лушика-Херша-Пули является начальным радиационно-физическим процессом образования дефектов, запускаемым при создании анионных экситонов или электронно-дырочных пар любым видом радиации [20]. Для образования первичных радиационных дефектов достаточно возбудить электронную подсистему кристалла фотонами с энергией сопоставимой с минимальной энергией создания низкоэнергетического анионного экситона (см. таблицу А.1.). В этом случае, начальным механизмом формирования пары френкелевских дефектов, является образование одногалоидного экситона  $e^0 (X^0e^-)$ . Исследования направленные на изучение процессов создания дефектов в ЩГК при селективном возбуждении экситонов успешно проводятся уже несколько десятков лет. Значительный вклад в исследование этих процессов внесли эстонские физики, представители тартуской научной школы. Этому вопросу посвящено значительное количество статей, обзоров и монографий, в частности [20,76,103-106].

В более общем случае, при воздействии на кристалл высокоэнергетическими фотонами происходит межзонная ионизация, количество генерируемых электронно-дырочных пар может значительно превышать число созданных экситонов [79]. Энергия необходимая для

создания одной электронно-дырочной пары  $E_{eh}$  оценивается выражением [70]:

$$E_{eh} = 0,5E_v + E_g + 0,5E_c, \quad (1.1)$$

где:  $E_v$  – ширина валентной зоны кристалла;  $E_g$  – ширина запрещенной зоны;  $E_c$  – ширина зоны проводимости.

Во всех ШКГ межзонная ионизация сопровождается отрывом валентного электрона от аниона и образованием одногалоидной дырки  $X^0$ , которая в процессе последующей релаксации в результате электрон-фононного взаимодействия и трансляционного смещения в направлении [110], образует с соседним анионом молекулярный ион  $X_2^-$ , т.е. автолокализованную двухгалоидную дырку или  $V_k$  центр [20,79]. Существование  $V_k$  центров в кристаллах фторида лития экспериментально подтверждено методами ЭПР [107]. О наличии трансляционного смещения свидетельствует то, что расстояние между анионами, образующими  $V_k$  – центр в кристалле LiF на 29% меньше, чем между анионами в узлах регулярной решетки [1]. При температуре 113 К в кристаллах LiF возможна переориентация  $V_k$  – центров, вследствие прыжковой диффузии на углы  $60^0$  или  $90^0$ . Исходя из того, что переориентация на угол  $90^0$  связана с распадом  $V_k$  – центра Э.Д. Алукером проведена оценка вероятностей поворота на соответствующие углы [79]. Вероятность переориентации  $V_k$  центра в кристаллах LiF при температуре 113 К на угол  $60^0$  составляет 81%, а на угол  $90^0$  – 19% [79]. При повышении температуры до 125 К происходит делокализация  $V_k$  – центра. Оценки времени жизни  $V_k$  центра при различных значениях температуры неоднозначны. Так, например, для температуры 295 К известно два значения времени жизни  $V_k$  центра в кристаллах LiF – 0,1 и 0,003 мс [79]. Э.Д. Алукер с коллегами, провели исследования релаксации спектра поглощения в области поглощения  $V_k$  центров в интервале температур 100÷400 К при облучении кристалла LiF импульсом электронов от линейного ускорителя (5 МэВ, 0,5 А, 2 мкс) [79]. Был сделан вывод, что в

данном интервале температур, экспериментально определенное время разрушения  $V_k$  – центров значительно превышает 2 мкс [79].

Зонный электрон, находящийся в зоне проводимости быстро релаксирует, опускаясь ко дну зоны, и в результате последующего взаимодействия с кристаллической решеткой образует полярон, движение которого обычно рассматривают как движение электрона с некоторой эффективной массой  $m_e^*$  [70]. В случае локализации электрона в поле автолокализованной двухгалоидной дырки происходит формирование автолокализованного экситона (АЛЭ) – STE (self-trapped exciton).

В ЩГК возможно формирование трех типов экситонов (см. рисунок 1.9): одногалоидного ( $X^0e^-$ ) (в терминологии Ч.Б. Луцика – атомарный экситон [20]), и двух типов двухгалоидных экситонов ( $X_2^-e^-$ ) – центральносимметричного *on*-STE и нецентральносимметричного *off*-STE (в терминологии Р. Вильямса и К. Сонга [113]).

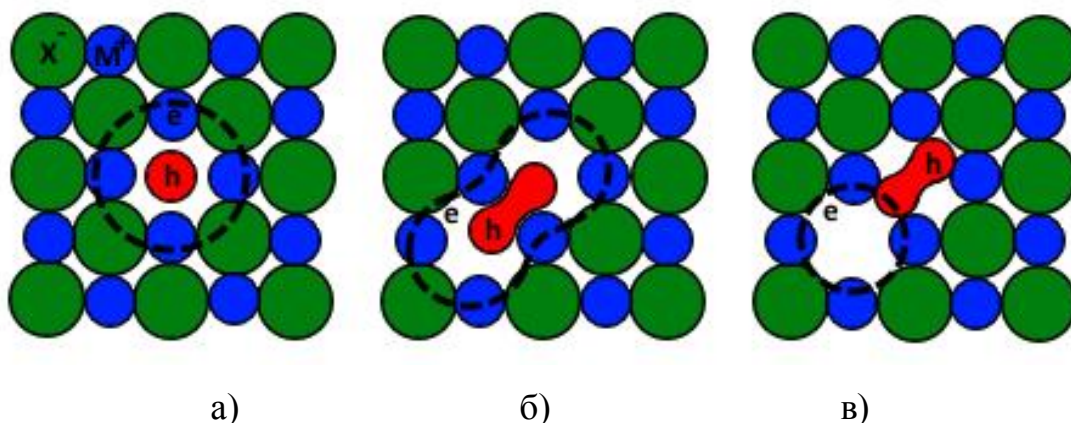


Рисунок 1.9 – Конфигурация трех типов экситонов в ЩГК:

а) – одногалоидный экситон ( $X^0e^-$ ); б) – двухгалоидный экситон ( $X_2^-e^-$ ), центральносимметричный *on*-STE; в) – двухгалоидный экситон ( $X_2^-e^-$ ), нецентральносимметричный *off*-STE [113].

Долгое время считалось, что одногалоидный экситон ( $X^0e^-$ ) в ЩГК существует только в свободном состоянии, экспериментально

подтвержденных данных об автолокализации одногалоидной дырки не было. Одно из первых экспериментальных подтверждений существования одногалоидного автолокализованного экситона ( $X^0e^-$ ) было представлено в работе [108]. А.Ч. Лущик с коллегами, при облучении импульсами электронов наносекундной длительности кристаллов RbCl, RbBr и KBr, наблюдал слабую и быструю (с временем затухания  $\tau < 2$  нс) люминесценцию при 6,9 эВ в RbCl и 5,6-6,0 эВ в RbBr, KBr, что было интерпретировано, как люминесценция метастабильных автолокализованных моногалогенидных экситонов [108].

Т. Сугияма и К. Танимура при проведении спектроскопических исследований процессов автолокализации дырок и электронно-дырочных пар в кристаллах KBr и RbBr с фемтосекундным временным разрешением истолковали состояние автолокализованного экситона, как «электрон в поле релаксирующей дырки» ( $V+e^-$  - состояние), которому соответствует V-полоса поглощения [109]. В работе [109] они наблюдали быстрый, в течение времени 6 пс, рост и распад V-полосы, который сопровождается ростом F и STE-полос поглощения. По утверждению авторов, исследование выявило новый прямой канал генерации F, H пар за счет взаимодействия «электронов с релаксирующими дырками», а существование этого канала свидетельствует о присутствии динамических электронно-решеточного и дырочно-решеточного взаимодействий, вызывающих локальные перестройки решетки [109]. При этом реального механизма такого взаимодействия и объяснение причин быстрого роста F-полосы предложено не было.

Представление о существовании двух типов *on*-STE и *off*-STE двухгалоидных автолокализованных экситонов ( $X_2^-e^-$ ) в ЩГК было получено не сразу. Исходя из молекулярной природы автолокализованных дырок и их ориентации в кристаллической решетке вдоль оси [110], первоначально, для описания энергетических состояний и квантовых переходов АЛЭ была разработана модель, соответствующая группе симметрии  $D_{2h}$  [20]. Данная модель соответствует центральносимметричному *on*-STE (см. рис. 1.9б).

Энергетические диаграммы квантовых переходов для свободной молекулы и АЛЭ представлены на рисунке 1.10. Модель соответствующая центральносимметричному расположению АЛЭ в ЩГК была проанализирована теоретически [110] и многократно проверена экспериментально [20], в том числе методами оптического детектирования магнитного резонанса [111] и ЭПР [112]. В рамках данной модели для многих ЩГК достаточно хорошо описываются квантовые переходы АЛЭ, ответственные за люминесценцию с малым наносекундным временем жизни  $\sigma$ -полос и с большим миллисекундным временем жизни  $\pi$ -полос (см. рисунок 1.10). В ходе последующих экспериментов выяснилось, что в некоторых кристаллах, в частности KI, излучательные переходы из метастабильного состояния имеют независимую от температуры вероятность, значительно больше, чем можно было ожидать в рамках  $D_{2h}$  – модели [20].

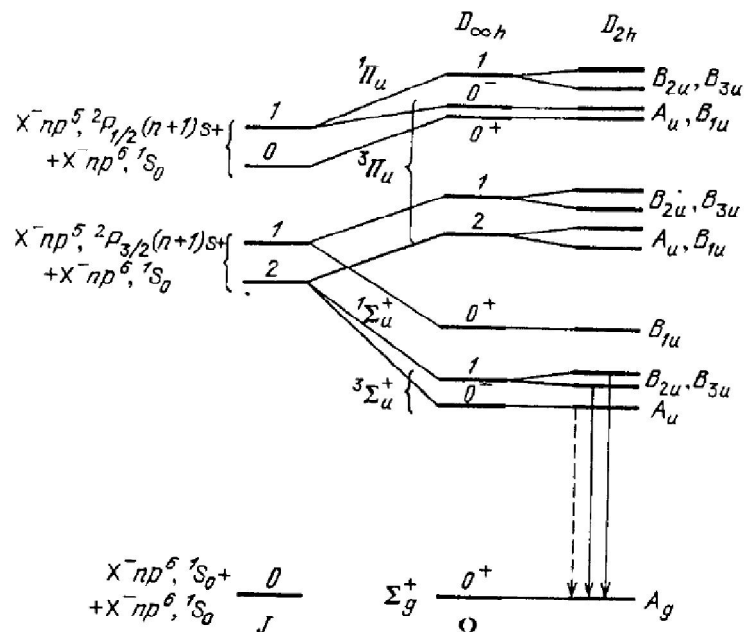


Рисунок 1.10 – Энергетические диаграммы автолокализованных экситонов в ЩГК [20]. Слева на рисунке представлены энергетические состояния одногалоидного экситона ( $X^0 e^-$ ), из которого формируется двухгалоидный АЛЭ ( $X_2^- e^-$ ).

Дальнейшее развитие представлений о модели АЛЭ было связано с предложенной К. Сонгом  $C_{2v}$  – модели нецентральносимметричного экситона *off*-STE [110]. Теоретический анализ в рамках данной модели выполненный Р. Вильямсом и К. Сонгом [113] предполагает смещение двухгалоидной дырки в направлении [110], при этом равновесное значение трансляционной координаты для кристаллов KCl оказывается достаточно большим и имеет значение 4 ат.ед. [1]. В более поздних работах К. Сонг при теоретическом анализе из первых принципов  $C_{2v}$  -модели применительно к кристаллам NaF, NaCl и NaBr связывал данное смещение с локализацией электрона в поле зарождающейся вакансии, т.е. по сути, речь идет о неразделенной F, H паре френкелевских дефектов, находящихся на минимальном расстоянии [114-115]. Экспериментальное подтверждение  $C_{2v}$  –модель АЛЭ нашла в работах Н. Ито и К. Танимуры [116].

К. Танимура на основании проведенных исследований с фемтосекундным временным разрешением, представленных в упомянутой выше работе [109], на примере кристаллов KBr и RbBr предложил обобщенную модель формирования пар френкелевских дефектов в ЩГК (см. рисунок 1.11).

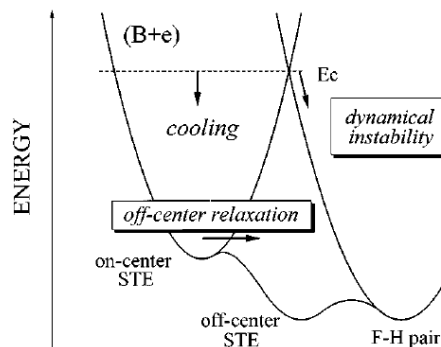


Рисунок 1.11 – Схематическая конфигурационно-координатная диаграмма, показывающая модель путей релаксации электронно-дырочных пар (e-h) в кристаллах KBr и RbBr [109]. Стрелки показывают возможные пути релаксации.

В рамках данной модели комплекс, включающий электрон и релаксирующую дырку, обозначенный  $(B+e)$ , рассматривается как «колебательно возбужденное состояние STE» [109]. Вибрационная релаксация комплекса в конечном итоге приводит к формированию центральносимметричного *on*-STE. Предусматривается прямое преобразование в конфигурацию френкелевской F, H пары из-за динамической неустойчивости, как возможный путь релаксации комплекса  $(B+e)$ . Модель включает в себя два предположения. Первое состоит в том, что динамическая неустойчивость имеет место в определенном возбужденном состоянии  $(B+e)$  с избыточной энергией  $E_c$ , а второе - в наличии барьера между *on*-STE и *off*-STE состояниями [109]. Данная модель была теоретически подтверждена К. Канно в работе [117].

По сути, модель К. Танимуры [109] объединяет в себе все возможные стадии хорошо известных процессов формирования F, H пар френкелевских дефектов в ЩГК, при этом механизмы динамических электронно-решеточного и дырочно-решеточного взаимодействий, вызывающие локальные перестройки решетки требуют дальнейшего изучения.

Представленная модель, может быть применима при рассмотрении процессов образования первичных дефектов в кристаллах фторида лития. Томская научная группа профессора В.М. Лисицына при исследовании короткоживущих первичных радиационных дефектов в кристаллах LiF методами импульсной спектроскопии с наносекундным временным разрешением на основании полученных результатов пришла к выводу, что распад АЛЭ на френкелевские дефекты в интервале температур 70-120 К происходит из триплетного состояния *off*-STE, но этому процессу предшествует образование при температуре 11 К центральносимметричного АЛЭ с симметрией  $D_{2h}$  [118]. Активируемое температурой преобразование сопровождается изменением спектрального положения триплет-синглетного излучательного перехода [118]. Ориентация H центров в кристаллах фторида лития в направлении оси [111] подтверждена методом ЭПР [119-122]. С

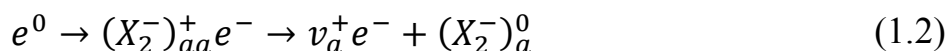
учетом ориентации интерстициала механизм образования пары френкелевских дефектов из  $C_{2v}$  – состояния АЛЭ в кристалле LiF является более предпочтительным, из конфигурации  $D_{2h}$ , а предложенная В.М Лисицыным модель представляется вполне рабочей.

Для образования разделенных пар френкелевских дефектов при распаде автолокализованного экситона должна высвободиться энергия достаточная для движения Н центров. В кристаллах фторида лития LiF F центры стабильны до температур 300 К, температура делокализации Н центров 60 К [1], следовательно, при более низких температурах энергия, необходимая для движения Н центров черпается из запаса колебательной энергии молекулярного комплекса ( $X_2^-e^-$ ). Ю. Тойодзава исследовал электронно-колебательную нестабильность, связанную со смещением  $X_2^-$  из двух узлов в один [123]. Н. Ито [124] и К.С. Сонг [125] в рамках представлений о псевдоэффекте Яна-Теллера теоретически проанализировали вибранный механизм распада АЛЭ и подтвердили возможность его реализации. Наличие сильного колебательно-решеточного взаимодействия и понижение симметрии АЛЭ с  $D_{2h}$  на  $C_{2v}$  действительно указывают на возможность реализации данного механизма.

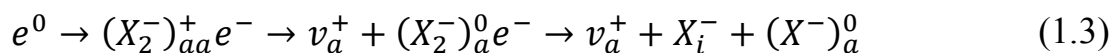
В.М. Лисицын в работе [70] провел оценки реализации механизма пространственного разделения френкелевских пар посредством фокусирующихся соударений. Анализ показал низкую эффективность данного механизма в ЩГК, а для кристаллов  $MgF_2$  данный процесс оказался маловероятен [70].

Ч.Б. Лущик, И.К. Витол и М.А. Эланго предложили простую модель распада двухгалоидного АЛЭ с рождением F, Н пар [76]. В результате смещения молекулы  $X_2^-$  в один анионный узел возникает Н центр, а электронная компонента экситона локализуется на образующейся при этом вакансии  $v_a^+$  [20]. Механизмы излучательного и безызлучательного распада АЛЭ в щелочно-галоидных кристаллах (ЩГК) в интерпретации Ч.Б. Лущика показаны на рисунке 1.12 [20]. В рамках рассматриваемой модели F, Н пара

образуется в результате трансляционного смещения при реакции  $2 \rightarrow 5 \rightarrow 6$  [20]:



Переходы  $5 \rightarrow 7 \rightarrow 8$  на рисунке 1.12 показывают еще один возможный путь распада АЛЭ с последующим образованием  $\alpha, I$ -пары по реакции:



Реализация данного механизма в ЩГК приводит к формированию междоузельного интерстициала в краудионной конфигурации. Как было сказано выше, Н центры в кристаллах фторида лития не имеют краудионной конфигурации. Этим объясняется низкая эффективность образования  $I$ -краудиона по реакции 1.3 в этих кристаллах [1]. Образование  $\alpha, I$ -пары в кристалле LiF происходит в результате хорошо известного процесса туннельной перезарядки F, H пары френкелевских дефектов в ЩГК [20].

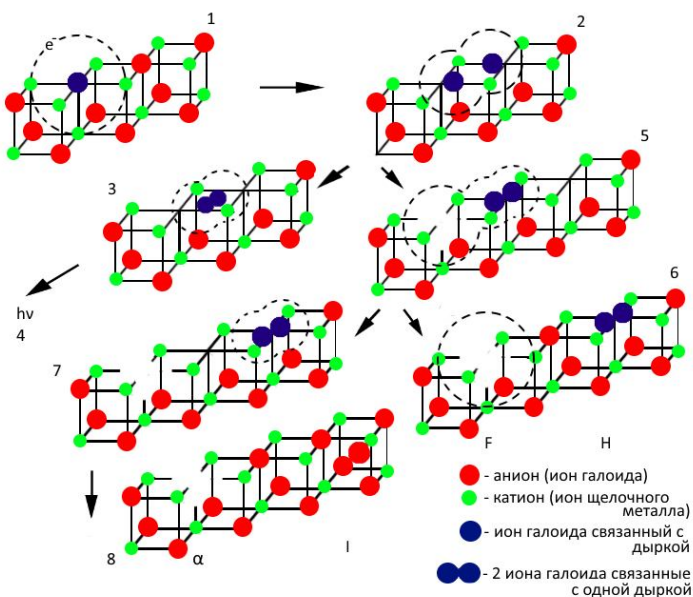


Рисунок 1.12 – Модели излучательного и безызлучательного распада автолокализованного экситона в ЩГК [20].

В случае облучения кристаллов при температурах выше температур делокализации Н центров основным механизмом пространственного разделения первичных пар является термоактивационная диффузия

подвижного компонента [70]. К. Сонг в работе [126] провел теоретические исследования молекулярной динамики экситонной релаксации. Была предпринята попытка поиска быстрого канала переноса тепловой энергии в кристаллах NaBr, KBr и NaCl в области температур  $10 \div 100$  К. Показано, что максимальная релаксация в данном интервале температур достигается в течение времени  $1 \div 2$  пс [126]. В какой-то мере, данные оценки теряют свою актуальность при рассмотрении результатов работы [56]. П. Аббамонте исследовал динамику экситона в кристалле LiF при неупругом рентгеновском рассеянии (IXS) с временным разрешением  $\Delta t = 20.67$  ас и пространственным –  $\Delta x = 0.533$  Å. Полученные П. Аббамонте результаты показывают, что экситон имеет модулированную внутреннюю структуру и когерентно делокализован над двумя единичными ячейками кристалла LiF ( $\approx 8$  Å), что однозначно определяет ее как экситон Френкеля [56]. В течении времени жизни эта структура изменяется незначительно, распад экситона происходит за время  $\approx 5$  фс [56]. Полученные в данной работе результаты были теоретически подтверждены М. Гатти в рамках расчета из первых принципов (*ab initio*) [127] и в работе [128]. С одной стороны, представленные в работе [56], данные полностью меняют существующие представления о скорости процессов, протекающих в кристаллах при образовании первичных радиационных дефектов. По сути, речь идет об аттосекундной электронной динамике в кристаллической среде. С другой стороны, из представленного анализа прежних работ понятно, что за столь малое время разделенные френкелевские пары образоваться не могут. Значит, образуются короткоживущие тесные пары, обратное воссоединение компонентов которых восстанавливает регулярную решетку. Это подтверждается выводами, сделанными в самой работе [56] о наблюдении устойчивой структуры экситона, что соответствует представлениям об устойчивости *off*-STE в конфигурации  $C_{2v}$ , по сравнению с  $D_{2h}$  – моделью [113].

F центры в щелочно-галогидных кристаллах достаточно просто определяются с помощью методов оптической спектроскопии. Практически для всех ЩГК полосы поглощения F центров однозначно установлены. Между параметрами кристаллической решетки кристалла и положением максимума F-полосы поглощения имеется взаимосвязь, определяемая хорошо известным соотношением Мольво-Айве [70]:

$$a_0^2 \nu = const, \quad (1.3)$$

где  $a_0$  – параметр решетки,  $\nu$  – частота электромагнитного излучения, соответствующая максимуму полосы поглощения.

Эффективность образования F центров в ЩГК зависит от ряда факторов. Г. Рабин и К. Клик [129] обнаружили, что эффективность создания F центров рентгеновским излучением при температуре жидкого гелия в первую очередь зависит от параметров решетки ЩГК. Было установлено, что поглощенная энергия для образования F, H пары изменяется обратно пропорционально размеру пространства, доступному для расположения междоузельного иона. Впоследствии данная зависимость, получившая название диаграммы Рабина-Клика (см. рисунок 1.13), была детально проанализирована П. Таунсендом [130], Л. Боси [131] и использовалась при обсуждении своих результатов Н. Ито и К. Танимурой [132]. Современная интерпретация диаграммы Рабина-Клика представлена в работе А.И. Попова [133].

Э.Д. Алукер с коллегами, провел исследования температурной зависимости эффективности генерации F и  $V_k$  центров при облучении кристалла LiF импульсом электронов от линейного ускорителя (5 МэВ, 0,5 А, 2 мкс) [79]. Результаты, представленные на рисунке 1.14, свидетельствуют о том, что наряду с процессом релаксации дырки, ведущим к образованию  $V_k$  центров, протекает какой-то конкурирующий процесс, вероятность которого растет с температурой и при высоких температурах может заметно превосходить вероятность автолокализации дырки [79]. Температурная зависимость эффективности генерации F центров (см. рисунок 1.14 б) в

кристалле LiF показывает, что именно этот процесс и является, по всей видимости, процессом, конкурирующим с автолокализацией дырок [79]. Во второй главе будет показано, что это не единственный конкурирующий процесс, протекающий при дефектообразовании в кристаллах фторида лития и зависящий от температуры.

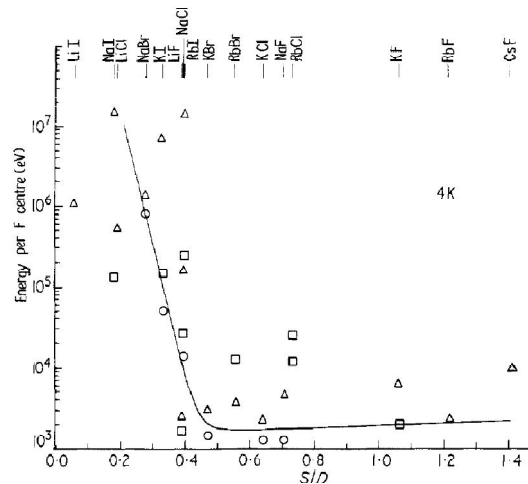


Рисунок 1.13 – Диаграмма Рабина-Клика показывающая энергию фотонов рентгеновского излучения, необходимую для формирования F-центров в ЩГК при температуре 4 К [130].

Здесь:  $S = \frac{a}{\sqrt{2}} - d$ , где  $a$  – параметр решетки,  $d$  – диаметр аниона;  $D$  – диаметр атома галогена.

В кристаллах фторида магния также реализуется преимущественно экситонный механизм формирования первичных дефектов. Детально процессы радиационного окрашивания данного типа кристаллов изучали представители томской научной группы В.И. Корепанов, В.М. Лисицын, Л.А. Лисицына, совместно с коллегами из Латвии и Казахстана [70,100,143-146]. Исследованию данного вопроса посвящены работы О. Фаси [147], В.Н. Колобанова [148], Ю. Уеды [149] и К. Танимуры [150]. На данный момент отсутствуют сведения об экспериментальном обнаружении автолокализованных дырок в кристалле  $MgF_2$  [70]. По мнению К. Танимуры

[150] это не имеет принципиального значения, поскольку механизмы формирования первичных дефектов в целом аналогичны описанным выше процессам для ЩГК и связаны с распадом АЛЭ. При рассмотрении вопроса агрегации дефектов будет показано, что это мнение не учитывает одного важного обстоятельства, связанного с перестройкой катионной подсистемы, ведущей к установлению баланса по числу созданных в кристалле электронных и дырочных центров.

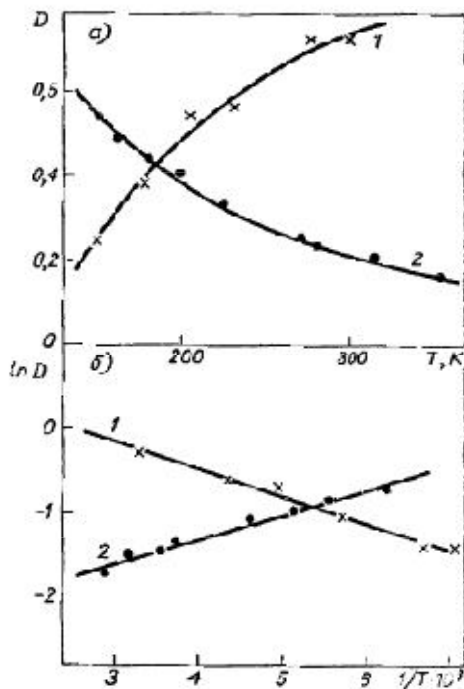


Рисунок 1.14 – Температурная зависимость эффективности генерации F (1) и  $V_k$  (2) центров в LiF импульсами электронов [79]:

a) – зависимость оптической плотности в момент окончания импульса ускорителя от температуры облучения;  
б) – то же в координатах  $\ln D$  от  $1/T$ .

Крестики – оптическая плотность в максимуме F-полосы, кружки – оптическая плотность в максимуме  $V_k$ -полосы.

Пространственная группа симметрии кристалла  $MgF_2$   $P4_2/mnm$  предполагает существование двух возможных конфигураций Н-центров, ориентированных вдоль кристаллографических направлений (001) и (110) [146]. Данные предположения опираются на результаты исследований первичных дефектов в кристалле  $MgF_2$ , полученные в рамках применения методов оптической спектроскопии [151,154], ЭПР [152-153] и подтверждены теоретическими расчетами [143,146]. Еще одна из особенностей заключается в том, что фторид магния в отличие от LiF является оптически анизотропным одноосным кристаллом. Это

обуславливает оптическую анизотропию поглощения F центров в  $\text{MgF}_2$  [70]. Основные данные о свойствах и характеристиках первичных дефектов в кристаллах LiF и  $\text{MgF}_2$  представлены в таблице Б.1 (приложение Б).

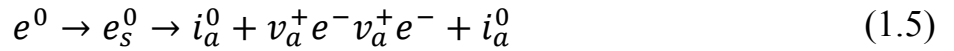
Представленный выше анализ литературных данных является далеко не полным и дает только общие представления о механизмах формирования первичных радиационных дефектов в диэлектрических кристаллах. Описываемые физические явления сложны по своей природе и существенно зависят, как от характера и условий радиационного воздействия, так и от свойств кристаллической среды. В условиях протекания одного и того же процесса генерации первичных дефектов возможна реализация нескольких механизмов [20], что не позволяет описать его полно в рамках одной модели. Исследования, направленные на дальнейшее изучение вопросов образования первичных радиационных дефектов и расшифровку существующих противоречий активно продолжаются.

#### 1.1.4 Образование и свойства агрегатных центров окраски

По мере увеличения концентрации первичных дефектов, в случае длительного облучения, при температурах выше температуры подвижности анионных вакансий, в кристаллах начинают протекать процессы агрегации. Первым элементарным актом в этом процессе является ассоциация F центров и анионных вакансий с образованием  $F_2^+$  центра окраски (ЦО):



В основе данной реакции лежит хорошо известная гипотеза Люти о подвижности анионных вакансий. Данная гипотеза была неоднократно проверена экспериментально. Ю.М. Александров и Ч.Б. Лущик при облучении кристаллов LiF синхротронным излучением предприняли попытку обнаружить создание  $F_2$  центров при селективном возбуждении свободных экситонов фотонами с энергией  $10 \div 15$  эВ и последующем распаде АЛЭ в результате протекания реакции [160]:



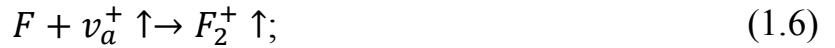
Несмотря на теоретическую возможность реализации данной реакции, зарегистрировать образование  $F_2$  центров при распаде АЛЭ не удалось. Образование  $F_2$  центров происходит в результате протекания нескольких процессов, связанных с взаимодействием кинетических частиц, возникающих в ходе облучения, в то время как распад АЛЭ приводит к рождению F и H пар [160, 169].

Первыми публикациями, посвященными исследованию процессов агрегации с образованием  $F_2^+$  центров в кристаллах фторида лития были работы Ю. Фарже [161-162] и Дж. Наума [163-165]. В своих исследованиях Ю. Фарже исходил из предположения о том, что образование  $M^+$  центров связано с кулоновским взаимодействием между F и  $\alpha$  центрами. Он показал, что процесс образования  $F_2^+$  центров описывается кинетикой первого порядка с энергией активации  $E_a = 0,67$  эВ и  $1/\tau_0 = 2,0 \times 10^9$  с<sup>-1</sup>. Позже Дж. Наум в работе [239] при изучении процессов образования  $M^+$  центров в кристаллах NaF и LiF подтвердил, что процесс образования  $F_2^+$  центров в кристаллах фторида лития происходит по кинетике первого порядка, но получил незначительно отличающиеся от данных Ю. Фарже оценки энергии активации  $E_a = 0,74$  эВ и  $1/\tau_0 = 1,1 \times 10^{10}$  с<sup>-1</sup>. Полученные Ю. Фарже и Дж. Наумом оценки энергии активации создания  $F_2^+$  центров, несколько ниже, чем энергия активации движения анионной вакансии в кристаллах фторида лития (1,1 эВ) [19].

Предположение о том, что  $F_2^+$  центры сами являются кинетическими частицами, участвующими в процессе агрегации центров окраски было сделано Дж. Наумом в работе [163]. И уже в следующей работе [164] им были предложены механизмы образования  $F_2$  и  $F_3^+$  центров и представлены результаты спектральных исследований полос поглощения и люминесценции  $F_2^+$ ,  $F_2$  и  $F_3^+$  центров окраски в кристаллах фторида лития.

Применительно к кристаллам фторида лития, в случае их длительного облучения при температуре выше 200 К, в условиях когда процессы

ассоциации дефектов протекают в присутствии сформированных F центров, анионных вакансий и потока электронов, агрегация центров окраски происходит по реакциям (здесь и далее стрелка  $\uparrow$  указывает на подвижность дефекта):



Представленные выше реакции описывают процессы, протекающие в кристалле непосредственно при возбуждении в условиях длительного воздействия ионизирующего излучения. Долгое время противоречия вызывал процесс, протекающий после снятия возбуждения. В экспериментах наблюдался (см. рисунок 1.15) практически полный спад в течение нескольких часов полосы поглощения  $F_2^+$  центров и рост M полосы (композиционная полоса поглощения  $F_2$  и  $F_3^+$  центров окраски). Ряд исследователей [166-167] склонялись к предложенному Дж. Наумом механизму ассоциации F и  $F_2^+$  центров с образованием  $F_3^+$  ЦО [164]:



Данный механизм действительно представляется наиболее очевидным в условиях, когда отсутствует поток электронов, необходимый для осуществления реакции 1.7. при образовании  $F_2$  центров.

Исследования, проведенные Е.Ф. Мартыновичем [1] показали, что в результате релаксационных процессов, связанных со спадом полосы поглощения  $F_2^+$  центров, рост M полосы происходит не только вследствие увеличения концентрации  $F_3^+$  центров, но и по причине роста концентрации  $F_2$  – ЦО. Возникло новое противоречие. Для его разрешения был предложен следующий механизм протекания релаксационного процесса [1]:





Для реализации данного механизма, во-первых, в кристалле при температуре выше 300 К должны существовать  $F^-$  центры в концентрации превышающей суммарную концентрацию образующихся  $F_2$  и  $F_3^+$  центров окраски [1]. Во-вторых, в ходе релаксации должен наблюдаться рост  $F^-$  полосы поглощения [1].

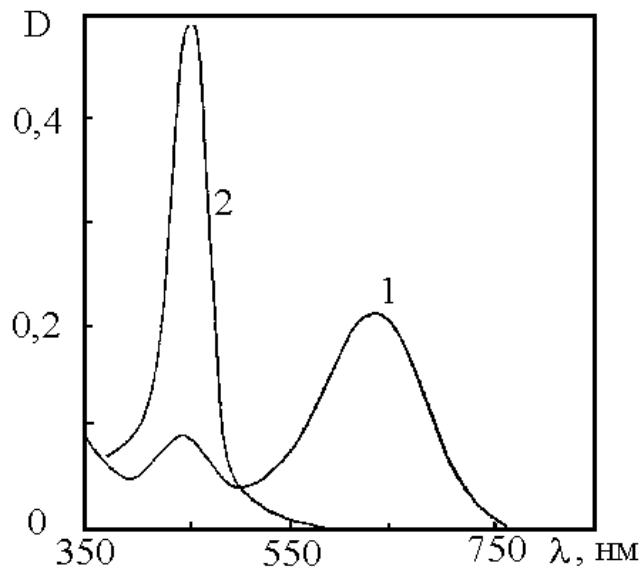


Рисунок 1.15 – Спектры поглощения образца LiF после нагрева до комнатной температуры [1]: 1 – измерено через 5 мин.; 2 – измерено через 19 час.

Дискуссия о существовании  $F^-$  центров в кристаллах фторида лития ведется давно. В 2014 году, в рамках проведения в Иркутске XIV Международной молодежной конференции по люминесценции и лазерной физике, после пленарного доклада академика А.П. Войтовича развернулась бурная, длительная дискуссия о существовании  $F^-$  центров в кристаллах фторида лития, в ходе которой докладчик и представители иркутской научной школы Л.И. Щепина и Н.Т. Максимова, так и не пришли к единому мнению.

В работе [168] при исследовании спектральных полос поглощения одновакантных дефектов полоса с максимумом при 150 нм в кристаллах

фторида лития была ассоциирована с  $F^-$  центрами. Позже, А.Ч. Лущик и С. Наконечный с коллегами [103] провели исследования термостимулированной люминесценции (ТСЛ) в интервале температур 6-200 К при облучении кристаллов LiF пучком электронов (1,5-30 кэВ) и рентгеновским излучением (~50 кэВ). Регистрируемый в эксперименте пик ТСЛ при ~ 160 К авторами был связан с термической ионизацией  $F^-$  центров [103]. Результаты представленных выше работ не противоречат предположению о существовании  $F^-$  центров в кристаллах фторида лития, но данные работы [103] свидетельствуют о том, что при температуре выше 160 К происходит их термический отжиг. Следовательно в процессе релаксации при температуре выше 300 К  $F^-$  центры не могут принимать участие.

Проверка второго предположения, связанного с ростом F-полосы поглощения, была сделана Е.Ф. Мартыновичем [1]. Оказалось, что в ходе исследования процесса пострadiационной релаксации никакого роста F-полосы поглощения не наблюдается. Происходит снижение концентрации F-центров, что свидетельствует о том, что они расходятся в ходе образования более крупных  $F_2$  и  $F_3^+$  агрегатных ЦО (см. рисунок 1.16).

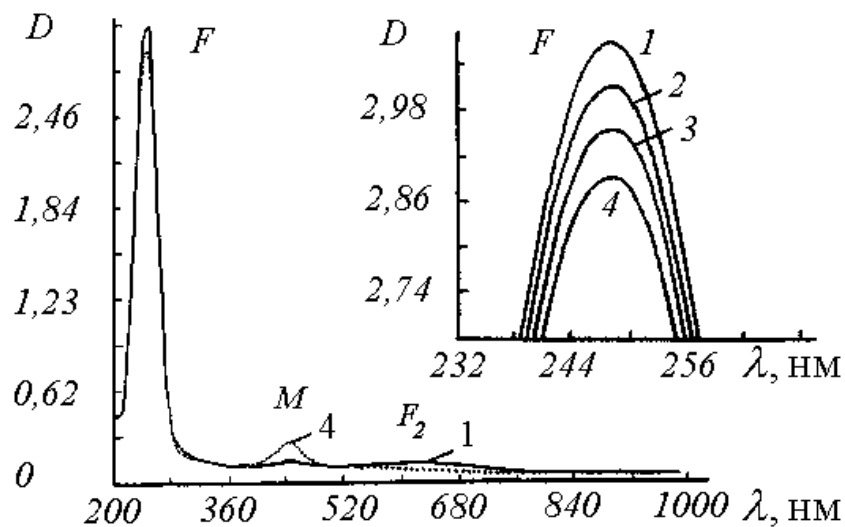


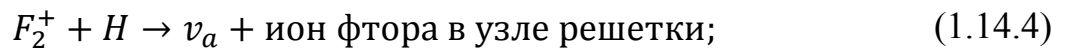
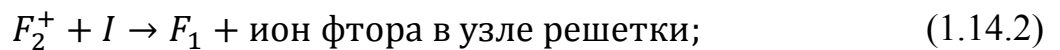
Рисунок 1.16 – Спектры поглощения в ходе релаксации [1]:

1 – через 10 мин после облучения; 2 – 40 мин.; 3 – 100 мин.; 4 – 1200 мин.

На вставке – фрагменты спектров в области максимума F-полосы.

В совместной работе А.П. Войтовича, Е.Ф. Мартыновича, Р.М. Монтереали и Дж. Балдакини с соавторами [170] детально рассмотрены процессы формирования агрегатных центров окраски в кристаллах фторида лития после радиационного облучения. В данной работе экспериментально определены зависимости времени жизни анионных вакансий и  $F_2^+$  центров от температуры. Представленные зависимости имеют значительную практическую ценность для последующего рассмотрения нами во второй главе вопроса о роли температуры в процессе лазерного дефектообразования. Предложенные авторами работы реакции, описывающие процесс агрегации центров, требуют более детального анализа.

В работе [170] исследуемые образцы облучались  $\gamma$ -квантами от источника  $^{60}\text{Co}$  при температуре жидкого азота  $T_{обл} = 77$  К. Время перехода от температуры  $T_{обл}$  до температур измерения (отжига) составляло  $1,0 \div 1,5$  мин, так что к началу измерений  $V_k$  центров и свободных электронов в кристаллах не оставалось. Температуры отжига варьировались в диапазоне  $283 \div 313$  К [170]. По мнению авторов работы агрегатные ЦО в пострadiационный период могут формироваться в результате следующих реакций [170]:



Все представленные в работе [170] реакции действительно могут протекать в ходе процессов агрегации центров окраски. Реакции 1.14.3 и

1.14.6 - 1.14.8 соответствуют представленным выше хорошо известным процессам 1.6-1.9. Реакции 1.14.5 и 1.14.10 требуют наличия  $F^-$  центров, отжиг которых, как было сказано выше, происходит при температуре 160 К и они не могут принимать участия в последующем процессе релаксации при более высоких температурах. Это же относится и к реакциям 1.14.2, 1.14.4 и 1.14.9 с участием междоузельных интерстициалов и Н центров. В работе [169] показано, что пики ТСЛ при 20-30 К и 50-65 К обусловлены диффузией междоузельных I и Н центров соответственно, что свидетельствует о начале отжига данных дефектов еще на стадии облучения кристаллов при температуре жидкого азота  $T_{обл} = 77$  К. Кроме этого, необходимо отметить одно важное обстоятельство, которое не учитывается в большинстве работ, посвященных исследованию процессов агрегации центров окраски. Как правило, в этих работах рассматриваются явления, связанные с перестройкой анионной системы кристалла и при этом не учитываются процессы, протекающие в катионной подсистеме.

Известно, что конечным продуктом ассоциации дырочных центров в процессе радиационного создания дефектов в кристалле фторида лития является образование  $V_3$  центров (трехгалоидный ион фтора, занимающий два анионных и один катионный узел в кристаллической решетке  $(X_3)^0_{аса}$ ), стабильных до температур отжига 413-573 К [159]. Достоверных экспериментальных данных об обнаружении катионных пар френкелевских дефектов вследствие прямого распада катионных экситонов на сегодняшний день нет [104]. Во многом это объясняется тем, что энергия возбуждения катионных экситонов (61,9 эВ в LiF) в несколько раз превышает энергию создания анионных экситонов ( $\sim 13$  эВ). Следовательно, попытка селективно создать катионные экситоны в кристалле будет сопровождаться явлениями образования анионных экситонов, генерацией электронов и дырок в результате межзонной ионизации и размножением электронных возбуждений с созданием вторичных экситонов [104]. Кроме того, оптические полосы

поглощения элементарных катионных френкелевских дефектов (КФД) могут находиться в области фундаментального поглощения кристалла [104].

Многочисленные исследования, представленные в монографии [20] показывают, что образование КФД может происходить через распад собственных электронных возбуждений. Исходя из того, что равновесные энергии создания катионных френкелевских дефектов в ЩГК меньше, чем энергии создания анионных экситонов или электронно-дырочных пар Ч.Б. Лушик, И.К. Витол и М.А. Эланго предположили, что распад АЛЭ может приводить к образованию КФД [76] в результате реакций:



В работе [171] показана возможность создания КФД в результате парной ассоциации Н центров:



Последующий теоретический анализ показал, что данная реакция эндотермична [20]. В случае реализации реакций 1.15 и 1.16 последующая агрегация дырочных центров может протекать через ассоциацию  $V_F (v_c^- e^+)$  и Н центров:



где  $v_c^- e^+ i_a^0 = X_3^-$ . Структура  $V_F$  - центра в кристаллах фторида лития была исследована методом ЭПР [172], в таблице Б.1 приведены его основные характеристики. Механизм образования  $X_3^-$  в результате ассоциации  $V_F$  и Н центров по предложенным выше реакциям 1.18-1.19 представляется наиболее вероятным.

Проведенный А.Ч. Лушиком анализ показал [171], что в чистых кристаллах число образовавшихся электронных F центров должно совпадать с количеством созданных дырочных  $X_3^-$  центров. Следовательно, реализация в процессе агрегации F центров реакций 1.14.2, 1.14.4 и 1.14.9, представленных в работе [170], с участием междуузельных интерстициалов и

Н центров представляется маловероятной, поскольку они сами расходуются на формирование  $X_3^-$  центров.

Для разрешения противоречия, связанного с отсутствием электронов в процессе пострадиационной релаксации, Е.Ф. Мартыновичем была предложена гипотеза о протекании реакций диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинации с участием стабильных F и подвижных  $F_2^+$  центров [1]. Данное предположение в полной мере объясняет наблюдаемый спад полос поглощения F и  $F_2^+$  центров и увеличение концентрации  $F_2$  и  $F_3^+$  агрегатных ЦО.

При длительном радиационном облучении, по мере роста концентрации сложных агрегатов  $F_2$ ,  $F_3$ ,  $F_4$ , процессы дальнейшей ассоциации F центров приводят к давно известному и хорошо изученному в ЩКГ явлению образования коллоидных металлических частиц [173]. Процессы образования коллоидных центров в кристаллах фторида лития в результате радиационного воздействия детально изучались К.К. Шварцем и Ю.А. Эксманисом [173-174]. Была предложена модель квазимолекулярного укрупнения агрегатных центров [173-174].

Для исследования оптических характеристик агрегатных центров окраски в ЩКГ, как правило, применяется совокупность спектроскопических методик. Характерные спектры оптического поглощения кристаллов фторида лития, облученных пучком ускоренных электронов, приведены на рисунке 1.17. Представление о расположении спектральных полос поглощения и люминесценции центров окраски в LiF можно получить из данных представленных на рисунке 1.18. Обобщенные данные о спектрально-кинетических характеристиках и свойствах основных типов центров окраски в кристалле фторида лития представлены в таблице Б.2 (приложение Б). Структура и типы квантовых переходов  $F_2^+$ ,  $F_2$  и  $F_3^+$  центров окраски в LiF будут подробно рассмотрены в четвертой главе.

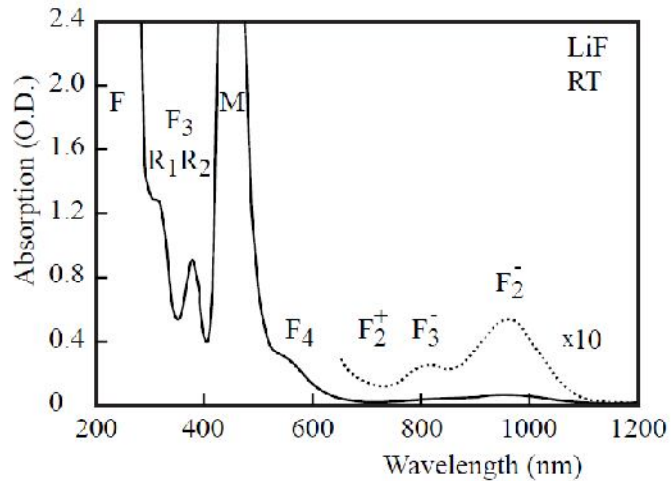


Рисунок 1.17 – Спектр поглощения кристалла LiF толщиной 0,5 мм, окрашенного при комнатной температуре ускоренными электронами с энергией 3 МэВ [175].

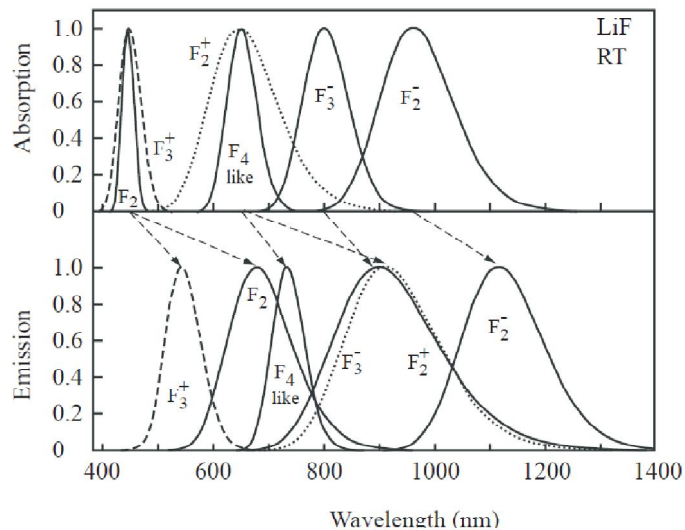


Рисунок 1.18 – Аппроксимированные в виде гауссовых кривых полосы поглощения и излучения центров окраски при комнатной температуре в облученном кристалле LiF [175].

Наличие сильного электрон-фононного взаимодействия в ЩГК обуславливает однородное уширение спектральных линий, превращающихся в широкие перекрывающиеся полосы. Кроме этого имеется сильная зависимость спектрального положения максимумов полос поглощения и свечения центров окраски, а также кинетических характеристик

люминесценции от температуры. Вследствие чего, существует проблема спектроскопической дифференциации дефектов, созданных радиацией, которая не решена полностью ни для одного кристалла. Это относится и к кристаллам фторида лития, в которых, как показывает выше приведенный анализ, имеется сложная и недостаточно исследованная цепь промежуточных превращений первичных френкелевских дефектов в агрегатные центры окраски и далее в коллоидные частицы.

В кристаллах фторида магния под действием ионизирующих излучений также образуются агрегатные центры окраски. Процессы агрегации применительно к данному типу кристаллов изучены в меньшей степени. Достоверно установлено образование  $F_2$  центров окраски, которые в кристалле  $MgF_2$  могут существовать в четырех пространственных конфигурациях  $C_1$ ,  $C_{2h}$ ,  $D_{2h}$  и  $C_{2v}$  (см. рисунок 1.19), обусловленных симметрией кристаллической решетки [70]. Спектры поглощения  $F_2$  центров окраски различной конфигурации в кристаллах  $MgF_2$  показаны на рисунке 1.20.

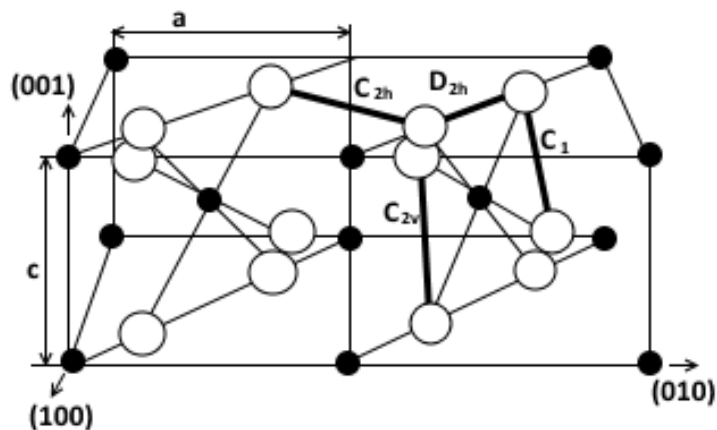


Рисунок 1.19 – Решетка  $MgF_2$  с четырьмя возможными типами  $F_2$  центров окраски разной симметрии [70].

Фототермическое воздействие на кристалл, содержащий  $F_2$  ЦО, приводит к преобразованию центров одной симметрии в другую, при этом суммарная концентрация  $F_2$  центров окраски разных пространственных

конфигураций остается постоянной [70]. Кроме этого, в результате фототермического воздействия не происходит образование сложных заряженных агрегатных центров окраски [70]. Данные о спектральных характеристиках  $F_2$  центров окраски в кристалле  $MgF_2$  представлены в таблице Б.3 (приложение Б).

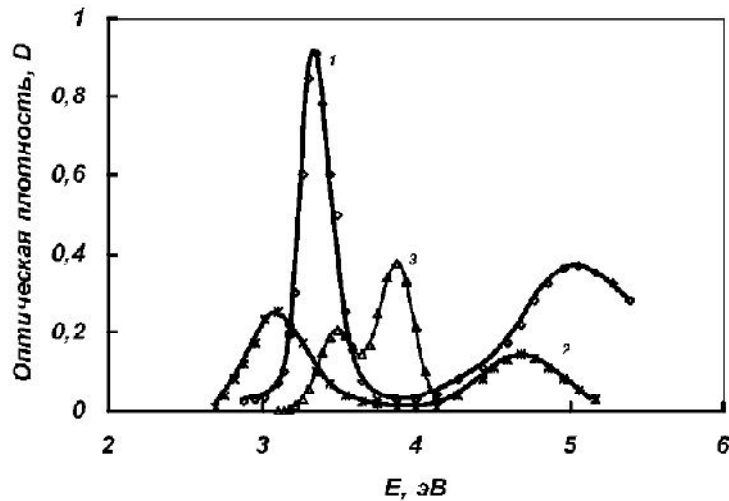


Рисунок 1.20 – Спектры поглощения  $F_2$  – ЦО в кристалле  $MgF_2$  [70]:

1 – симметрия  $C_{2h}$ ; 2 – симметрия  $C_1$ ; 3 – симметрия  $D_{2h}$ .

В отличие от ЩГК, равновесная энергия создания катионных френкелевских дефектов в  $MgF_2$  существенно больше, чем энергия создания анионных френкелевских дефектов. Поэтому описанные выше механизмы агрегации дырочных центров через создание КФД в кристаллах фторида магния не реализуются, а сами процессы преобразования дырочных компонент в данном типе кристаллов являются предметом научных исследований. По мнению В.М Лисицына, устойчивые дырочные центры в кристаллах  $MgF_2$  представляют собой молекулы фтора в междоузлиях [70]. Более подробную информацию о процессах радиационного дефектообразования в кристаллах фторида магния можно найти в публикациях [143-154] и монографии [70].

## 1.2 Межзонная нелинейная ионизация широкозонных кристаллов

### 1.2.1 Лазерно-индуцированное первичное дефектообразование в ЩГК

Открытие лазерной генерации имело огромное значение для последующего развития практически всех сфер научной и технической деятельности. В первую очередь это обусловлено возможностью получения оптических полей с высокой плотностью мощности – сверхсильных световых полей. Современные лазерные установки обеспечивают высокий уровень энергии и мощности генерируемого лазерного излучения. Они позволяют при взаимодействии с мишенями разного рода изучать эффекты релятивистской оптики, генерацию ускоренных электронов, ионов, пучков рентгеновского излучения и нейтронов, стимулировать и исследовать ядерные реакции. Источники лазерного излучения способны вызвать полную деструкцию диэлектрических кристаллов, являющихся объектом исследования в данной работе. Количество публикаций, в которых исследуются механизмы разрушающих, катастрофических воздействий света на такие материалы непрерывно растет. Интенсивно изучаются механизмы оптического пробоя прозрачных сред, абляции, генерации газовой лазерной плазмы на мишенях, лазерно-химического травления, лазерно-термического синтеза неорганических соединений и многие другие [176-180]. Вместе с тем, значительный научный и практический интерес представляет изучение физических явлений в условиях неразрушающего взаимодействия света и вещества, включая прозрачные диэлектрические среды.

Одной из первых работ, посвященных исследованию процессов многофотонного поглощения в ЩГК, является работа М.Л. Каца с коллегами [181]. В работе исследовалась фотопроводимость кристаллов NaCl, KCl, KBr, NaBr и KI, возникающая, по мнению авторов, в результате многофотонного поглощения излучения рубинового и неодимового лазеров, генерирующих импульсы с энергией  $0,1 \div 10$  Дж и длительностью  $0,5 \div 2$  мс в режиме

свободной генерации. К сожалению, в работе не представлено детальное описание оптической схемы эксперимента, отсутствует информация о наблюдаемых сопутствующих явлениях, нет оценок интенсивности лазерного воздействия для реализации процесса многофотонного поглощения. По мнению авторов, генерация носителей заряда, определяющих протекание фототока, осуществлялась в результате 4-6 фотонной межзонной ионизации, в зависимости от типа кристалла и длины волны лазерного излучения [181]. Необходимо отметить, что характерные значения интенсивностей лазерного излучения при которых реализуются механизмы многофотонного поглощения (с порядком выше 3) в данных типах ЩГК находятся в диапазоне  $10^8 \div 10^9$  Вт/см<sup>2</sup> [182-183]. Не сложные оценки показывают, что для достижения интенсивности  $10^8$  Вт/см<sup>2</sup> при длительности импульса 0,5 мс и энергии 10 Дж необходимо сфокусировать лазерный луч в пятно с поперечным сечением 0,8 мкм, что сопоставимо с величиной дифракционного предела для длины волны излучения как неодимового (1,064 мкм), так и рубинового (0,694 мкм) лазеров. В экспериментах [181] использовались кристаллы, выращенные из расплава методом Киропулоса. Как правило, такие кристаллы содержат значительное число примесей. По всей видимости, в работе [181] авторы наблюдали изменение примесной фотопроводимости. На это указывает и линейный характер, полученных авторами работы зависимостей фототока от интенсивности лазерного излучения.

Позже, по мере развития методов синхронизации мод и получения генерации коротких (длительностью несколько десятков пикосекунд) лазерных импульсов существенно расширились возможности использования лазерного излучения применительно к исследованиям механизмов образования дефектов в ЩГК. Р. Вильямс, с использованием импульсов длительностью 30 пс, в работе [184] провел исследования эффективности образования F центров в кристаллах KCl, NaCl и NaBr при двухфотонном лазерном возбуждении ( $\lambda = 266$  нм). В работе были определены временные

характеристики (с разрешением 10 пс) и эффективность образования при комнатной температуре автолокализованных экситонов в самом низшем триплетном состоянии в NaCl. Экспериментально установлено, что верхние пределы времени захвата электрона дыркой в данных кристаллах составляют несколько пикосекунд.

Японские физики для исследования процессов лазерного образования первичных дефектов широко применяли газовые и эксимерные лазеры. К. Кано и Ю. Накаи [185] провели исследования при температуре жидкого азота спектров поглощения F центров, индуцированных в кристалле KBr излучением N<sub>2</sub> лазера при двухфотонном возбуждении. В еще одной работе этих же авторов [186] с помощью поляризованного излучения KrF эксимерного лазера ( $\lambda = 248,5$  нм) исследовался дихроизм поглощения H центров, индуцированных при двухфотонном возбуждении кристаллов KBr. Подобного рода исследования проводили и тартуские физики. В работе [187] изучалась кинетика образования первичных дефектов при комнатной температуре в кристаллах KCl, KBr, KI и NaCl при двухфотонном воздействии излучения эксимерного лазера XeCl ( $h\nu = 4,02$  эВ).

Процессы многофотонного поглощения и возбуждения неравновесных носителей заряда в ЩГК под действием лазерного излучения подробно изучались С.В. Гарновым [188]. В работе [188] исследована фотопроводимость широкозонных кристаллов KCl, NaCl, KBr и KI, возбуждаемых пикосекундными импульсами четвертой, третьей и второй гармоник YAG: Nd-лазера. В проведенных С.В. Гарновым исследованиях процессы многофотонного возбуждения неравновесных носителей были идентифицированы вплоть до четвертого порядка включительно и проведены измерения соответствующих коэффициентов многофотонного поглощения [188]. Оценка численных значений коэффициентов многофотонного поглощения представленных в работе выполнена с учетом протекающих процессов образования первичных дефектов в исследуемых ЩГК. При этом сами процессы дефектообразования оказывали негативное влияние

применительно к изучаемым в работе явлениям многофотонной проводимости. Детального исследования механизмов дефектообразования в работе [188] не проводилось, а само окрашивание фиксировалось визуально по изменению цвета кристалла в процессе лазерного возбуждения. Представленные в работе [188] результаты раскрывают ряд закономерностей, определяющих особенности многофотонного поглощения интенсивного лазерного излучения щелочно-галогидными кристаллами. Показано, что по мере увеличения степени нелинейности процесса многофотонного поглощения, от двухфотонного до четырехфотонного, величина коэффициента поглощения снижается. Вследствие этого, для реализации процесса многофотонного поглощения более высокого порядка необходимо использовать на порядок более высокие интенсивности возбуждающего лазерного излучения [188].

Кроме этого, в работе приведен один интересный факт. При возбуждении кристаллов NaCl импульсами лазерного излучения пикосекундной длительности в режиме двухфотонного ( $\tau_u = 40$  пс) и трехфотонного ( $\tau_u = 35$  пс) поглощения кристаллы приобретали окраску, характерную для радиационного окрашивания. Попытка окрасить эти же кристаллы второй гармоникой неодимового лазера ( $\lambda = 532$  нм) при четырехфотонном поглощении оказалась безуспешной. Реализация четырехфотонного поглощения требовала увеличения интенсивности лазерного излучения до близких к пороговым значениям оптического пробоя ( $I_{пор} = (1 \div 3) \cdot 10^{11}$  Вт/см<sup>2</sup>) [188]. В данных условиях концентрация неравновесных носителей заряда, образующихся в зоне проводимости, достигала величины сопоставимой со значениями, при которых в случае трехфотонных процессов регистрировалось образование F центров [188]. Отсутствие визуально регистрируемого окрашивания кристаллов наблюдалось не только в случае четырехфотонного поглощения лазерного излучения в NaCl и KCl, но и при трехфотонном возбуждении в KВг. Высказанное в работе [188] предположение об эффективном

фотостимулированном разрушении образующихся центров было поставлено под сомнение самим автором, поскольку процессы, связанные с дефектообразованием, длительные по времени и протекают после снятия лазерного возбуждения. Следовательно, причины отсутствия процессов образования стабильных F центров связаны непосредственно с механизмами формирования первичных френкелевских дефектов.

Эффективное образование радиационных дефектов через распад электронных возбуждений предусматривает выполнение ряда критериев [104], которые были рассмотрены в предыдущем параграфе. Энергетический критерий предусматривает, что энергия электронного возбуждения должна превышать энергию создания пары френкелевских дефектов. При комнатной температуре он выполняется для всех ЩГК и теряет свою актуальность только в случае реализации ударных механизмов дефектообразования. Временной критерий определяет, что время жизни электронного возбуждения должно быть больше периода колебаний кристаллической решетки. В этом случае успевают произойти инерционные процессы смещения тяжелых ионов или атомов, образующих кристаллическую решетку [104]. Ориентационный критерий обусловлен существованием в ЩГК плотноупакованных цепочек ионов, вдоль которых возможно достаточно большое по сравнению с величиной постоянной решетки смещение краудинной конфигурации интерстициала. Данное условие наиболее актуально для образования заряженных дефектов,  $\alpha$  и I пар [104]. Теплозащитный критерий (критерий колебательной релаксации) предполагает, что частоты колебаний для предраспадного электронного возбуждения должны быть больше предельных частот кристаллических колебаний ( $\omega_l > \omega_{LO}$ ) [20].

Выше было отмечено, что по мере увеличения степени нелинейности для реализации многофотонного процесса поглощения необходимо использовать интенсивности близкие к пороговым значениям оптического пробоя. В этих условиях существенное влияние начинают оказывать

предпробойные явления. Как правило, развитие предпробойных явлений связано с локальным нагревом кристалла в области взаимодействия с лазерным излучением. Предполагается, что для импульсов длиннее нескольких десятков пикосекунд ( $>50$  пс), основным механизмом лазерного разрушения является лазерный разогрев электронов, находящихся в зоне проводимости (режим нагрева свободных электронов) и передача этой энергии кристаллической решетке в квазиравновесном стационарном режиме в течение действия лазерного импульса, в результате электрон-фононного взаимодействия [189-190]. Разрушение кристалла происходит вследствие повышения температуры («термического взрыва»), приводящее к фазовому превращению диэлектрического материала [189-190].

Кристаллы NaCl, KCl и KBr имеют малые значения характеристической температуры Дебая, 295, 246 и 196 К, соответственно [101]. При облучении данных кристаллов при комнатной температуре уже имеет место достижение максимального числа колебательных мод и предельных значений частот продольных колебаний кристаллической решетки. Для кристаллов NaCl и KBr при характеристической температуре Дебая соотношения между частотами локальных и продольных колебаний решетки имеют вид:  $\omega_{LO} > \omega_l$  и  $\omega_l \approx \omega_{LO}$ , соответственно [20]. Это свидетельствует о том, что критерий колебательной релаксации не выполняется. Для указанных типов кристаллов, при радиационном окрашивании, характерна сильная зависимость выхода стабильных F центров от температуры [20, 70, 191]. По мере увеличения температуры облучения растет вероятность спонтанной аннигиляции первичных дефектов с восстановлением кристаллической решетки, при этом, эффективность образования стабильных френкелевских пар резко снижается [70]. По всей видимости, увеличение температуры кристалла в области взаимодействия с лазерным излучением и как следствие снижение эффективности образования первичных дефектов, является причиной отсутствия регистрации стабильных F центров, которое наблюдалось в работе [188].

Ситуация, связанная с несостоятельностью процессов лазерного дефектообразования наблюдалась в экспериментах и нашей научной группы, но по совершенно иным причинам. Предпринятая Е.Ф. Мартыновичем и А.М. Ражевым попытка окрасить кристаллы фторида лития под действием наносекундных импульсов ( $\tau_u \approx 5$  нс, энергия в импульсе варьировалась от 2 до 46 мДж) эксимерных ArF ( $\lambda = 193$  нм) и KrF ( $\lambda = 248$  нм) лазеров в режиме двухфотонного поглощения оказалась безуспешной. В экспериментах постепенно увеличивали интенсивность лазерного излучения вплоть до оптического пробоя, однако зафиксировать рождение дефектов с образованием центров окраски не удалось. Дефектообразование в данном случае не наблюдалось по причине отсутствия условий для реализации процесса многофотонного поглощения. В гомологическом ряду ЩГК коэффициенты многофотонного, в частности двухфотонного, поглощения уменьшаются при увеличении ширины запрещенной зоны кристаллов [192-193]. Так, кристаллы фторида лития, обладающие наибольшей шириной запрещенной зоны среди ЩГК, имеют наименьший коэффициент двухфотонного поглощения  $< 10^{-12}$  см/Вт [193]. Для реализации эффективного двухфотонного поглощения в данном типе кристаллов требуются достаточно большие значения интенсивностей лазерного излучения, достижение которых в наносекундном временном диапазоне длительностей импульсов представляет собой достаточно сложную задачу.

Приведенные выше рассуждения показывают, что процесс лазерного дефектообразования, состоит из совокупности взаимосвязанных стадий, представляющих собой сложные физические явления, протекание которых зависит от ряда факторов и условий. Диэлектрические кристаллы имеют широкую спектральную область прозрачности и не поглощают свет в видимом и ближнем ИК диапазоне, здесь они прозрачны. Однако, эксперименты показали, что интенсивное лазерное излучение активно взаимодействует с прозрачными средами. Есть полное согласие всех авторов в одном вопросе: начальным процессом взаимодействия является генерация

электронно-дырочных пар в результате межзонных переходов. Как правило, в работах обсуждаются три основных механизма этого процесса (см. рисунок 1.21): многофотонная ионизация, туннельная ионизация в поле световой волны и лавинная ионизация [23].

### 1.2.2 Механизмы межзонной нелинейной ионизации кристаллических сред

Основы теории нелинейной ионизации атомов в поле сильной электромагнитной волны были заложены Л.В. Келдышем в его знаменитой работе [46], опубликованной в 1964 г. В рамках формализма Л.В. Келдыша многофотонная и туннельная ионизации рассматриваются как два предельных случая одного и того же физического явления (см. рисунок 1.21 а, б) – ионизации в переменном поле электромагнитного излучения [49].

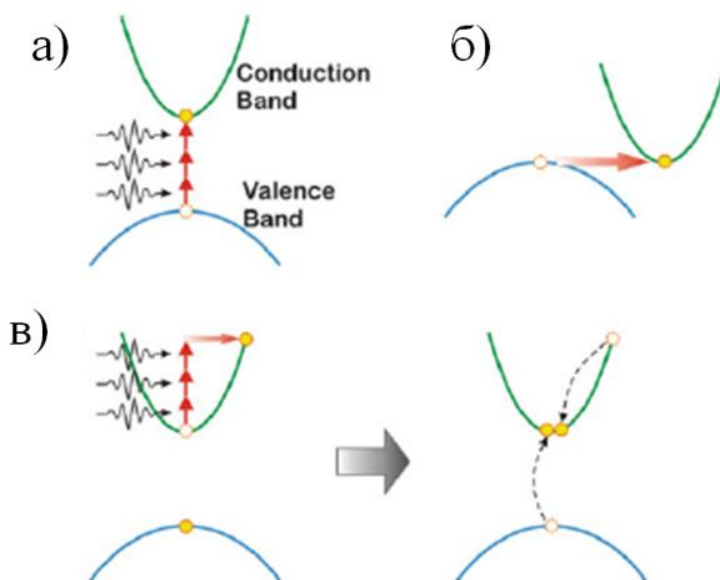


Рисунок 1.21 – Иллюстрация основных механизмов процесса нелинейной ионизации диэлектриков в поле световой волны [23]:

а) – многофотонная ионизация; б) – туннельная ионизация; в) – лавинная ионизация.

Характер взаимодействия электромагнитного поля с веществом определяется параметром адиабатичности  $\gamma$ , известным, как параметр Келдыша, представляющий собой отношение частоты лазерного излучения  $\omega$  к частоте  $\omega_t$  туннелирования через потенциальный барьер [47]:

$$\gamma = \frac{\omega}{\omega_t} = \frac{\omega\sqrt{2mI_0}}{e\varepsilon_0} = \frac{1}{2K_0F}, \quad (1.20)$$

где  $I_0 = k^2 m e^4 / 2\hbar^2$  – потенциал ионизации атомного уровня;  $\varepsilon_0$  – амплитуда электрического поля волны,  $F = \varepsilon_0 / k^3 \varepsilon_a$  – приведенное поле;  $\varepsilon_a = m^2 e^5 / \hbar^4 = 5,14 \times 10^9$  В/см – атомная единица напряженности электрического поля (при  $k=1$  и  $F \equiv \varepsilon_0$  для основного состояния атома водорода);  $K_0 = I_0 / \hbar \omega$  – параметр многоквантовости (степень нелинейности) процесса, т.е. минимальное число фотонов необходимое для ионизации.

Полученная в рамках решения задачи о многофотонной ионизации атома в поле электромагнитного излучения формула Келдыша для скорости фотоионизации имеет вид [49]:

$$\omega_k = Q(\gamma, I_0, \omega) \exp[-\xi(\gamma, I_0, \omega)], \quad (1.21)$$

где:  $Q(\gamma, I_0, \omega)$  – предэкспоненциальный фактор;

$$\xi(\gamma, I_0, \omega) = \frac{2}{\hbar\omega} I_0 \left(1 + \frac{1}{2\gamma^2}\right) \left[ \sinh^{-1}\gamma - \gamma \frac{(1 + \gamma^2)^{1/2}}{1 + 2\gamma^2} \right] \quad (1.22)$$

Формула Келдыша одновременно описывает явления туннельной и многофотонной ионизации. В пределе  $\gamma \gg 1$  формулы (1.21) и (1.22) устанавливают характерную для процесса многофотонной ионизации степенную зависимость скорости ионизации от интенсивности поля  $J$  [194]:

$$\omega_k \propto J^k. \quad (1.23)$$

В противоположном пределе,  $\gamma \ll 1$ , выражения (1.21) и (1.22) приводят к туннельной экспоненциальной зависимости, которая в случае линейно поляризованного поля имеет вид [49]:

$$\omega_k \propto \exp \left[ -\frac{4}{3} (2m)^{1/2} I_0^{3/2} (e\hbar E \varepsilon_0)^{-1} \left(1 - \frac{\gamma^2}{10}\right) \right] \quad (1.24)$$

Параметр Келдыша  $\gamma$  выступает как фундаментальная характеристика процесса, определяющая режим взаимодействия светового поля с веществом. Этот параметр определяет границу между режимами сильного и слабого поля и одновременно является мерой адиабатичности процесса ионизации [49].

Дальнейшее развитие, применительно к решению задач взаимодействия интенсивного лазерного излучения с веществом, теория Келдыша получила в работах А.И. Никишова, В.И. Ритуса [195], Ф. Фейсала [199-200], Г. Рисса [201], В.С. Попова, А.М. Переломова, В.М. Терентьева [47, 197-198], М.В. Амосова, Н.Б. Делоне и В.П. Крайнова [48, 194, 202]. В научной литературе формализм теории туннельной и многофотонной ионизации атомов и ионов в сильном лазерном поле, развитый в работах В.С. Попова, А.М. Переломова, В.М. Терентьева известен как «РРТ – теория», в то же время подходы М.В. Амосова, Н.Б. Делоне и В.П. Крайнова известны, как «ADK – теория». В указанных выше работах были получены аналитические выражения для энергетического и импульсного спектров фотоэлектронов и точный вид предэкспоненциального множителя в формуле Келдыша для скорости ионизации [195-202].

Одной из первых работ, в которой даны теоретические оценки многофотонной ионизации атомов с учетом поляризации возбуждающего поля, является работа Ф. Фейсала [200]. Ф. Фейсал, ориентируясь на данные экспериментов Р. Фокса и Р. Когана [203], из которых следует, что циркулярно поляризованный свет примерно в два раза эффективнее при трехфотонной ионизации атомов Cs, чем линейно поляризованный, получил достаточно простую формулу для оценки соотношения скоростей ионизации для двух состояний поляризации света [200]:

$$\max \left( \frac{W_C^N}{W_I^N} \right) = \frac{|B_N^{(N)}|^2}{2^N |A_N^{(N)}|^2} = \frac{(2N-1)!!}{N!}, \quad (1.25)$$

где  $N$  – количество фотонов необходимое для процесса ионизации. Из (1.25) видно, что максимальное отношение равно единице для  $N = 1$ , но быстро увеличивается с ростом  $N$ . По мнению Ф. Фейсала, преимущество

оптического излучения с круговой поляризацией в процессе фотоионизации является характерным для многофотонных переходов [200].

Достаточно простые, по мнению авторов работы, выражения для скорости туннельной фотоионизации в зависимости от состояния поляризации оптического поля получены в рамках формализма М.В. Амосова, Н.Б. Делоне и В.П. Крайнова [202]. Для случая линейно поляризованного поля формула ADK имеет вид [202]:

$$w_{ADK} = \sqrt{\frac{3n^{*3}F}{\pi Z^3}} \frac{FD^2}{8\pi Z} \exp\left(-\frac{2Z^3}{3n^{*3}F}\right), \quad (1.26)$$

где:  $Z$  – заряд атомного остова;  $n^*$  – главное квантовое число

$$n^* \equiv Z\sqrt{2E_i}; \quad (1.27)$$

$$D \equiv \left(\frac{4eZ^3}{Fn^{*4}}\right)^{n^*}. \quad (1.28)$$

В случае поля циркулярной поляризации вероятность ионизации в единицу времени определяется выражением [202]:

$$w_{ADK} = \frac{FD^2}{8\pi Z} \exp\left(-\frac{2Z^3}{3n^{*3}F}\right) \quad (1.29)$$

По словам авторов рассматриваемой работы, данные выражения имеют ограничения применимости, обусловленные необходимостью учета штарковского понижения энергии основного состояния, что приводит к уменьшению оценок вероятности ионизации [202]. Позже, представленные выше выражения (1.26) и (1.29), были подвергнуты существенной критике со стороны В.С. Попова [47]. В частности указывается на то, что результаты «ADK – теории» могут быть применимы только для случая туннельной ионизации, когда выполняется условие  $\gamma \ll 1$ . Кроме этого, зависимость главного (экспоненциального) фактора от заряда атомного остова  $Z$  неочевидна при переходе к случаю  $Z=0$  (например, ионизация отрицательных ионов) [47]. Тем не менее, полученные в рамках «ADK – теории» аналитические выражения для скорости ионизации достаточно широко

применяются экспериментаторами для оценки своих результатов, в частности в работах [204-205].

В упомянутой выше работе В.С. Попова, приведено аналитическое выражение для скорости многофотонной ионизации с учетом поляризации возбуждающего поля, полученное в рамках адиабатического приближения, которое с экспоненциальной точностью имеет вид [47]:

$$w(F, \omega) \propto \begin{cases} \exp\left\{-\frac{2}{3F}\left[1 - \frac{1}{10}\left(1 - \frac{1}{3}\xi^2\right)\gamma^2\right]\right\}, & \gamma \ll 1, \\ (K_0 F)^{2K_0} \sim J^{K_0}, & \gamma \gg 1, \end{cases} \quad (1.30)$$

где  $J = (c/8\pi)(1 + \xi^2)\varepsilon^2$  – интенсивность лазерного излучения и  $\xi$  – его эллиптичность.

Экспоненциальный фактор в формуле для скорости фотоионизации для случая эллиптической поляризации определяется как [47]:

$$w \propto \exp\left[-\frac{2}{3F}g(\gamma, \xi)\right] \quad (1.31)$$

Из выражения 1.31 ясно, что величина экспоненциального фактора для скорости фотоионизации зависит от значения  $g$ -функции, переменными которой являются параметр Келдыша и эллиптичность возбуждающего светового поля. Зависимости значений  $g$ -функции от параметра  $\gamma$  для некоторых значений эллиптичности  $\xi$  в интервале от 0 до 1 были рассчитаны В.С. Поповым в работе [47] и показаны на рисунке 1.22.

Представленные выше результаты теоретических работ [47, 200] будут использованы в третьей главе при исследовании эффективности процессов лазерного дефектообразования в зависимости от состояния поляризации возбуждающего оптического излучения, с учетом полученных нами экспериментальных данных.

Применительно к широкозонным кристаллам процесс ионизации твердого тела сопровождается межзонными переходами электронов из валентной зоны в зону проводимости в результате многофотонного или туннельного механизма. В частности, при возбуждении интенсивным фемтосекундным лазерным излучением с длиной волны 950 нм (~1,3 эВ),

процесс многофотонной ионизации в кристаллах фторида лития и фторида магния, рассматриваемых в данной работе в качестве модельных, и имеющих ширину запрещенной зоны  $\sim 14$  эВ, реализуется в результате одновременного поглощения  $10 \div 11$  фотонов, с результирующей скоростью фотоионизации, сильно зависящей от интенсивности (см. выражение 1.30). В общем случае характер процесса определяется значением параметра Келдыша. Оценки показывают, что при возбуждении диэлектрика лазерным излучением с длиной волны 1 мкм, реализация туннельного механизма ( $\gamma \ll 1$ ) возможна при достижении интенсивности  $\sim 10^{14}$  Вт/см<sup>2</sup> [206].

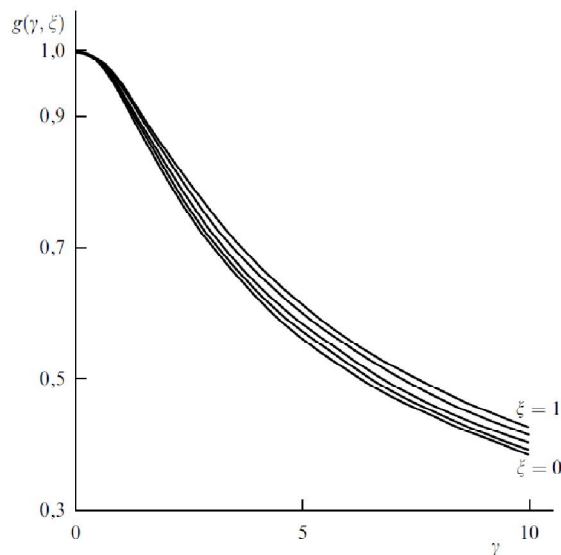


Рисунок 1.22 – Функция  $g(\gamma, \zeta)$  из выражения (1.31) для скорости ионизации  $w$  [47]. Кривые (снизу вверх) относятся к значениям эллиптичности света  $\zeta = 0$ ; 0,5; 0,7; 0,9 и 1.

По мере увеличения в процессе многофотонной и/или туннельной ионизации числа фотоэлектронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне растет концентрация электронно-дырочной плазмы. Образующаяся плазма далека от равновесия. Неравновесность обусловлена тремя причинами [207]. Во-первых, кинетическая энергия дырок почти не меняется при ионизации, так что они могут оставаться достаточно холодными. Во-

вторых, энергия ионизации связана с населённостью возбуждённых состояний. В-третьих, прирост энергии свободных электронов происходит в ходе процесса, известного как «надпороговая ионизация» [207]. Вклад в прирост энергии дают, как лазерные, так и плазменные электрические поля.

По мере роста концентрации электронов в зоне проводимости растёт показатель поглощения  $\alpha_0$  плазмы, зависящий от мнимой части комплексного показателя преломления [208]:

$$\alpha_0 = \frac{2\omega k}{c}, \quad (1.32)$$

где  $c$  – скорость света. Комплексный показатель преломления:

$$\tilde{n} = n + ik = \sqrt{\tilde{\epsilon}(\omega)}, \quad (1.33)$$

определяется значением функции диэлектрической проницаемости плазмы, которая согласно модели Друде, может быть выражена формулой [208]:

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = 1 - \omega_p^2 \left[ \frac{\tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} + i \frac{\tau^2}{\omega \tau (1 + \omega^2 \tau^2)} \right], \quad (1.34)$$

где  $\tau$  время свободного пробега электрона. Входящая в формулу (1.34) плазменная частота  $\omega_p$  определяется выражением [208]:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 m^*}}, \quad (1.35)$$

где:  $n_e$  - плотность носителей;  $\epsilon_0$  - электрическая постоянная. При достижении критической плотности носителей  $n_{cr}$  (для большинства ШГК  $\sim 10^{21}$  см<sup>-3</sup>) частота плазменных колебаний  $\omega_p$  будет сопоставима с частотой возбуждающего излучения  $\omega$ . В этих условиях плазма становится непрозрачной, большая часть оптического излучения (за исключением отраженного) будет поглощаться. С одной стороны аккумулированная плазмой энергия может быть расходована на увеличение кинетической энергии носителей, с другой - это приведет к непродуктивным потерям лазерного излучения. Для материалов со слабым электрон-фононным взаимодействием, в которых низкая скорость электрон-фононного рассеяния, энергия электронов может достичь значений в два-три раза превышающих энергию запрещенной зоны [208]. В кристаллах с сильным электрон-

фононным взаимодействием, например в ЩГК, энергия плазменных колебаний расходуется в большей мере на повышение температуры материала в месте локализации возбуждающего лазерного излучения.

При рассмотрении процессов ускорения фотоэлектронов под действием лазерного излучения, как правило, рассматривается два основных механизма. Первый связан с поглощением электроном энергии оптического поля за счет обратнотормозного эффекта, вследствие столкновений с кристаллической решеткой (ионами), второй – с пондеромоторным ускорением свободных электронов.

Скорость нарастания энергии отдельного электрона за счет обратнотормозного эффекта определяется выражением [206]:

$$\left(\frac{d\epsilon}{dt}\right) = \frac{e^2 \epsilon_0^2}{2m} \frac{\nu}{\omega^2 + \nu^2}, \quad (1.36)$$

где  $\nu$  – частота соударений электрона с решеткой, величина обратная значению среднего времени свободного пробега электрона. Скорость увеличения энергии электронов  $(d\epsilon/dt)_+$  в процессе столкновений резко убывает с ростом частоты столкновений, то есть по мере роста энергии электронов [194]. В результате столкновений энергия электронов теряется на образование фононов, при этом величина этих потерь  $(d\epsilon/dt)_-$  практически не зависит от энергии электронов [194]. Поскольку  $(d\epsilon/dt)_+ \propto \epsilon_a$ , суммарный эффект будет зависеть от напряженности возбуждающего оптического поля [194]. Следовательно, пороговое условие, необходимое для размножения свободных электронов за время действия лазерного импульса  $\tau_u$ , можно представить в виде:

$$\int_0^{\tau_u} [(d\epsilon/dt)_+ - (d\epsilon/dt)_-] dt > 1.5 \div 2\Delta\epsilon_g, \quad (1.37)$$

где  $\Delta\epsilon_g$  - ширина запрещенной зоны кристалла. Данное условие сформулировано с учетом, введенного Д.И. Вайсбурдом понятия пассивной ионизационной зоны для ЩГК [73], и несколько отличается от условия, предложенного Н.Б. Делоне в монографии [194].

Фотоэлектроны с энергий  $1.5 \div 2\Delta\varepsilon_g$  могут участвовать в процессе лавинной ионизации (см. рисунок 1.21 в) в результате действия ударных механизмов инжекции электронов из валентной зоны. Общепринято считать, что процесс лавинной ионизации требует присутствия затравочных электронов в зоне проводимости, начальная концентрация которых, например, может быть создана многотонной ионизацией. Процессы лавинной ионизации, как правило, рассматриваются в рамках развития катастрофических явлений в твердых телах, в частности, при исследованиях оптического пробоя диэлектриков. Детальное рассмотрение процессов, обуславливающих оптический пробой кристаллов, выходит за рамки настоящей работы и является предметом отдельных исследований. Анализ наиболее известных в данной области экспериментальных и теоретических работ [189-190, 208-241] позволяет сделать некоторые выводы.

Здесь необходимо подчеркнуть, что указанные ниже временные границы длительностей лазерных импульсов условны. Протекание процессов ионизации и развитие предпробойных явлений существенно зависят от условий эксперимента, энергетических характеристик возбуждающего лазерного излучения, его длины волны и длительности импульса, а также от самой среды, подвергающейся воздействию. Временные масштабы рассматриваемых ниже явлений и процессов представлены на рисунке 1.23 [215].

Предполагается, что процессы лавинной ионизации оказывают существенное влияние на развитие предпробойных явлений при воздействии на диэлектрические материалы интенсивного лазерного излучения с длительностью импульсов короче 50 пс и длиннее 50 фс (ясно, что приведенные здесь границы весьма условны) [189, 209-210]. Достижение интенсивностей, необходимых для реализации процесса лавинной ионизации при возбуждении диэлектрика лазерными импульсами наносекундной и субпикосекундной длительности представляется достаточно сложной задачей. В этом случае, основным механизмом лазерного разрушения

является лазерный разогрев фотоэлектронов и передача этой энергии кристаллической решетке, в результате электрон-фононного взаимодействия [47, 189-190]. Разрушение кристалла происходит вследствие резкого повышения температуры, приводящее к фазовому превращению диэлектрического материала [189-190].

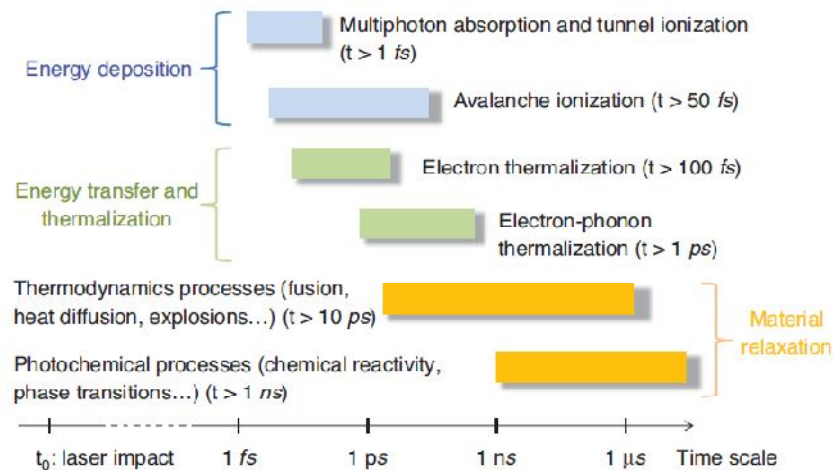


Рисунок 1.23 – Временная шкала протекания физических явлений, связанных с лазерным взаимодействием на диэлектрические материалы [215].

Наличие границы, связанной с минимальной длительностью лазерных импульсов в 50 фс, объясняется тем, что за столь малое время действия возбуждающего излучения классическая электронная лавина не успевает развиваться. В качестве альтернативы, применительно к воздействию ультракоротких лазерных импульсов на диэлектрические кристаллы, предлагается механизм холодной лавинной ионизации [216-217]. По сути, данный механизм является аналогом, описываемого в рамках формализма Фаулера-Нордгейма, процесса автоэлектронной (полевой) эмиссии с поверхности металла в вакуум при наложении поля высокой напряженности в результате туннелирования электронов сквозь потенциальный барьер [218]. Особенность процесса холодной лавинной ионизации в диэлектриках заключается в том, что в туннелировании участвуют электроны, находящиеся

в зоне проводимости. По мнению авторов данного механизма [216-217], воздействие ультракороткого лазерного импульса создает в кристалле напряженность поля, необходимую для формирования потенциального барьера связанного с энергетическими уровнями потолка зоны проводимости. Не отвергая саму возможность существования такого механизма, необходимо заметить, что убедительных экспериментальных или теоретических доказательств реализации такого процесса, к сожалению, нет. Также как нет оснований предполагать, что критическая концентрация носителей электронно-дырочной плазмы, соответствующая оптическому пробую в заданных условиях эксперимента, не может быть достигнута за счет реализации процессов туннельной и/или многофотонной ионизации.

Интерпретацию параметра Келдыша, связанную с так называемым пондеромоторным потенциалом  $U_{pond}$  можно найти в работе М.В. Федорова [219]:

$$\gamma = \sqrt{\frac{2|I_0|}{U_{pond}}}, \quad (1.38)$$

где:

$$U_{pond} = \frac{e^2 \mathcal{E}_0^2}{4m\omega^2} = \frac{mv_{osc}^2(t)}{2}, \quad (1.39)$$

а  $v_{osc}$  – скорость осциляторного движения свободного классического электрона в поле волны:

$$v_{osc}(t) = \frac{e\mathcal{E}_0}{\omega} \sin\omega t \quad (1.40)$$

Физический смысл пондеромоторного потенциала может быть понятен из рассмотрения основной проблемы туннельного эффекта - соотношение времени туннелирования  $\tau_{tun}$  и полупериода оптической частоты [220]. Если поле успевает изменить знак прежде, чем произойдет туннелирование, то, казалось бы, туннелирование не может состояться или, по крайней мере, должно быть сильно подавлено [220]. Теоретически данная проблема была рассмотрена Л.В. Келдышем при описании динамического междузонного туннелирования в кристаллах, в рамках решения задачи перехода электрона

под действием оптического поля из связанного состояния в атоме в состояние свободного электрона [220]. Полученные Л.В. Келдышем, основные результаты сводятся к следующему. Во-первых, процесс ионизации происходит одновременно по разным каналам, соответствующим разным числам поглощённых фотонов [220]:

$$n\hbar\omega = \tilde{U}_{pond} + E_n. \quad (1.41)$$

Во-вторых, потенциал ионизации увеличивается на величину средней колебательной энергии свободного электрона под действием поля [220]:

$$\tilde{I} = U_{pond} + \frac{e^2 \mathcal{E}^2}{2m\omega^2} \quad n_{min} \geq \frac{\tilde{U}_{pond}}{\hbar\omega}. \quad (1.42)$$

В-третьих, характер процесса ионизации определяется параметром  $\omega \cdot \tau_{tun}$  [220]:

$$\tau_{tun} = \sqrt{2mU_{pond}/(e\mathcal{E})} \quad (1.43)$$

При  $\omega \cdot \tau_{tun} \gg 1$  доминирует вклад с минимальным числом поглощаемых фотонов  $n=n_{min}$ , а зависимость от интенсивности имеет характерный для процесса многофотонной ионизации вид [220]:

$$w \sim \left( \frac{e^2 \mathcal{E}^2}{2mU_{pond}} \right)^{n_{min}} \sim I^{n_{min}}. \quad (1.44)$$

Для случая  $\omega \cdot \tau_{tun} \sim 1$ , становятся существенными и вклады каналов с  $n > n_{min}$ , а их зависимость от интенсивности начинает меняться, превращаясь постепенно при  $\omega \cdot \tau_{tun} \ll 1$  в чисто туннельную [220]:

$$w \sim \exp(-4\mathcal{E}_a/3\mathcal{E}) \mathcal{E}_a \equiv \sqrt{2mU_{pond}^3} (e\hbar). \quad (1.45)$$

Из выражения (1.42) видно отличие перенормированного потенциала ионизации атома  $I$  от его значения для свободного атома на величину пондеромоторного потенциала  $U_{pond}$ . Физический смысл понятия пондеромоторного потенциала состоит в следующем. С одной стороны – это средняя за период добавка к кинетической энергии свободного электрона вследствие его колебаний под действием внешнего переменного поля [219].

С другой – это квадратичный штарковский сдвиг высоковозбужденных ридберговских уровней и порога ионизации в световом поле [48]. Такая добавка сдвигает все энергии свободного электрона, но практически отсутствует в энергии связанного состояния и таким образом изменяет потенциал ионизации [220]. В результате энергетический спектр фотоэлектронов содержит большое число максимумов, отстоящих друг от друга на величину энергии нескольких квантов. Данное явление нашло экспериментальное подтверждение в работе [221] и получило название процесса надпороговой ионизации. Аналитическое выражение, описывающее плотность вероятности перехода электрона в единицу времени из связанного состояния в состояние непрерывного спектра с учетом надпороговой ионизации, можно найти в указанной выше работе М.В. Федорова [219].

Интерес к процессам надпороговой ионизации обусловлен возможностью генерации высоких гармоник ионизирующего лазерного излучения. Когерентное сложение сверхкоротких вспышек рентгеновского и ультрафиолетового излучения позволяет формировать интенсивные импульсы аттосекундной длительности [207]. На сегодняшний день мировой рекорд, с длительностью импульса в 65 аттосекунд, принадлежит лаборатории профессора П.Б. Коркума [207]. Механизм генерации высоких гармоник в интерпретации П.Б. Коркума включает несколько стадий: туннельную ионизацию атомов, свободное движение электрона в поле световой волны с возвратом к родительскому иону и рекомбинацию в исходное состояние с излучением высоких гармоник ионизирующего излучения [207,219]. Явление генерации высоких гармоник наблюдается не только в газах. Экспериментально подтверждена возможность получения высоких гармоник в кристаллах ZnO и SiO<sub>2</sub> [207, 216-217]. Полученная авторами работы [216] генерация высоких гармоник ионизирующего лазерного излучения в кристаллах SiO<sub>2</sub> была интерпретирована, как демонстрация аттосекундной динамики процесса ионизации в прозрачных твердых телах. При этом сам механизм реализации данного явления в SiO<sub>2</sub> до

конца не изучен, в отличие от кристаллов ZnO, где генерация гармоник обусловлена протеканием описанных выше процессов [207].

Межзонная ионизация в диэлектрических кристаллах с экситонным механизмом дефектообразования протекает наряду с процессами перестройки кристаллической решетки. Процесс нелинейной фотоионизации в ЩГК сопровождается отрывом электрона от иона галоида с образованием одногалоидной дырки, которая в результате трансляционного смещения в направлении [110], образует с соседним анионом молекулярный ион  $X_2^-$ , т.е. двухгалоидную дырку. Опираясь на экспериментальные результаты научной группы профессора П.Б. Коркума по исследованию аттосекундной динамики процесса ионизации в кристаллах [216-217], где установлено, что автолокализация экситонов в  $SiO_2$  происходит в течение 300 фс, и данные работы П. Аббамонте [56], можно предположить, что такая перестройка в кристалле происходит достаточно быстро, еще во время действия лазерного импульса. Теоретические исследования, направленные на изучение роли дырочной компоненты в процессах межзонной ионизации в кристаллах проведены научной группой П.Б. Коркума. В результате были предложены новые гибридные механизмы ионизации: холодная многофотонная ионизация, облегченная полем электронно-дырочной пары [30]; многофотонная ионизация, облегченная полем дырки [31]; перколяционная теория «лесного пожара» [34]. Данные модели рассматриваются применительно к кристаллам  $SiO_2$ , в которых также как и в ЩГК процессы ионизации приводят к образованию экситонов. Тем не менее, ни одна из предложенных моделей не может быть применима к процессам генерации первичных дефектов в ЩГК. Во-первых, предложенные механизмы не учитывают перестройку кристаллической решетки с образованием автолокализованной двухгалоидной дырки,  $V_k$  центра. Во-вторых, не учитываются электронно-колебательные переходы дырочных центров, обуславливающие их собственное поглощение. Практически во всех ЩГК  $V_k$  центры имеют две полосы поглощения, коротковолновую в УФ – диапазоне

и длинноволновую в ИК – диапазоне [79]. Причем максимумы длинноволновых полос поглощения автолокализованных двухгалоидных дырок находятся в интервале энергий от 1,4 эВ для NaI до 1,65 эВ для LiF [79] и практически совпадают с энергией фотонов ( $\sim 1,4$  эВ) ИК излучения фемтосекундных лазеров. Наличие собственных полос поглощения дырочных центров может приводить к непродуктивным потерям возбуждающего лазерного излучения в процессе нелинейной ионизации кристаллов и как, следствие, к снижению скорости фотоионизации.

Завершить рассмотрение базовых механизмов генерации электронно-дырочных пар в диэлектрических кристаллах представляется возможным цитатой из последней работы Л.В. Келдыша: «Туннельный эффект и многоквантовый фотоэффект - противоположные предельные случаи одного и того же процесса ионизации атомов и молекул внешним электрическим или электромагнитным полем. Бессмысленно говорить об их сосуществовании и тем более конкуренции - они реализуются в разных диапазонах параметров поля. В достаточно широкой области  $\gamma \sim 1$  осуществляется постепенная трансформация многофотонного механизма в туннельный. Туннельный эффект может происходить на любых частотах, если напряжённость поля достаточно велика, поскольку время туннелирования убывает обратно пропорционально напряжённости» [220].

По сути туннельный эффект и многофотонная ионизация и есть два базовых механизма межзонной ионизации диэлектриков, в том числе, и при воздействии ультракороткого лазерного импульса [198, 222]. Остальные механизмы могут рассматриваться либо, как частные случаи одного или другого процесса, либо представляют собой совокупность явлений, реализация которых существенно зависит от эффективности протекания туннельной и/или многофотонной ионизации. Последнее, в частности, касается лавинной ионизации, реализация которой требует наличия начальной (затравочной) концентрации электронов, формируемой в результате действия туннельной и/или многофотонной ионизации.

### 1.3 Пространственное распределение центров окраски, индуцированных в кристалле фторида лития фемтосекундным лазерным излучением

При распространении интенсивного лазерного излучения в диэлектрических кристаллах характер взаимодействия света с веществом в существенной мере определяется нелинейным откликом среды. Исследуемые в данной работе в качестве модельных объектов кристаллы фторида лития и фторида магния относятся к средам с кубической нелинейностью, для которых основной вклад в нелинейность среды вносит практически безынерционный электронный эффект Керра (характерное время установления  $10^{-15}$ – $10^{-16}$  с [242]), когда показатель преломления среды является функцией интенсивности света, которая в первом приближении имеет вид:

$$n = n_0 + n_2 I, \quad (1.46)$$

где:  $n_2$  – нелинейная добавка к показателю преломления;  $I = I_0 / (2\epsilon_0 c n_0 E^2)$  – интенсивность оптического излучения.

Для изотропных диэлектрических материалов, таких как фторид лития, результирующий показатель преломления (действительная часть) может быть представлен как [208]:

$$n = \sqrt{1 + \chi^{(1)} + \frac{3}{4} \chi^{(3)} E^2} \quad (1.47)$$

где  $\chi^{(1)}$  и  $\chi^{(3)}$  – линейная и нелинейная (кубическая) восприимчивость среды, и соответственно:

$$n_0 = \sqrt{1 + \chi^{(1)}} \quad (1.48)$$

$$n_2 = \sqrt{\frac{3}{4} \chi^{(3)} E^2} \quad (1.49)$$

В случае воздействия лазерного пучка с гауссовым распределением интенсивности в поперечном направлении на среду, в которой  $n_2 > 0$ ,

показатель преломления в приосевой его части будет больше, чем на периферии и, следовательно, в окрестности оси он будет иметь меньшую фазовую скорость. Поскольку оптические лучи распространяются перпендикулярно к волновому фронту, они сходятся к оси и пучок испытывает самофокусировку (см. рисунок 1.24).

Явление самофокусировки световых волн было теоретически предсказано Г.А. Аскарьяном в 1962 году [223-224]. Экспериментально самофокусировку в виде тонких световых нитей наблюдалась в опытах Н.Ф. Пилипецкого и А.Р. Рустамова при фокусировке в сероуглероде излучения многомодового рубинового лазера [225]. Понятие критической мощности самофокусировки для аксиально-симметричных пучков было введено Ч.Х. Таунсом в работе [226]:

$$P_{cr} = \frac{1.86 \lambda^2 c}{32\pi^2 n_2}, \quad (1.50)$$

где:  $\lambda$  – длина волны излучения;  $c$  – скорость света в вакууме. В этой же работе на основе решения квазистационарного нелинейного волнового уравнения численно определен стационарный профиль амплитуды, названный впоследствии модой Ч.Х. Таунса, для самоканализирующегося пучка [242]. Режим самоканализирования возникает в условиях, когда действие самофокусировки в точности компенсируется дифракционным расплыванием светового пучка [242].

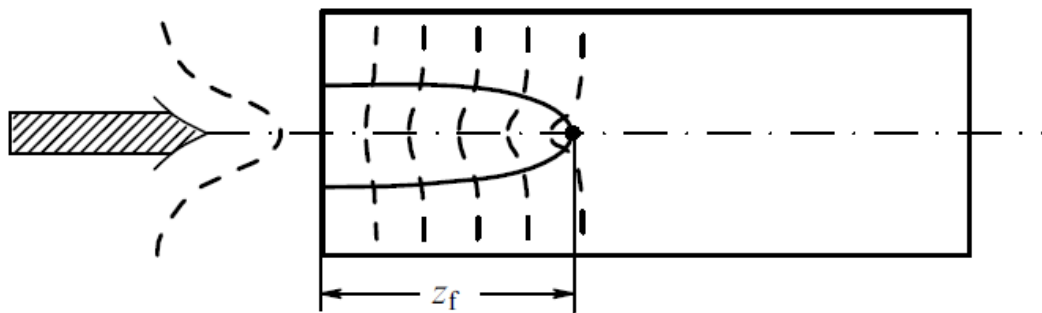


Рисунок 1.24 – Искривление плоского волнового фронта гауссова пучка за счет нелинейной добавки к показателю преломления ( $n_2 > 0$ ) [242].

Значительный вклад в развитие теории самофокусировки внесли работы В.И. Беспалова и В.И. Таланова [24, 227-229], А.М. Прохорова и В.Н. Лугового [28, 230], С.А. Ахманова, А.П. Сухорукова и Р.В. Хохлова [25, 231]. В работе [230] А.М. Прохорова и В.Н. Лугового в рамках решения задачи о квазистационарной самофокусировке коротких лазерных импульсов была предложена модель движущихся фокусов. В основе модели лежит то обстоятельство, что мощность импульса лазерного излучения изменяется во времени в соответствии с профилем его огибающей, который можно представить, как набор независимых тонких временных срезов, подвергающихся самофокусировке (см. рисунок 1. 25) [232].

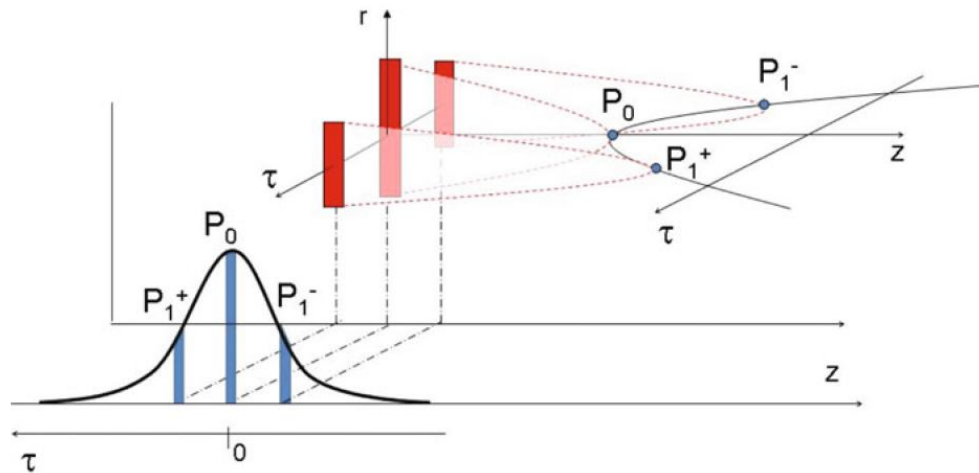


Рисунок 1.25 - Представление модели движущегося фокуса для нелинейных фокусов луча, связанных с заданной мощностью для каждого временного среза в пределах импульса. Временной интервал с пиковой мощностью  $P_0$  самофокусируется на кратчайшем расстоянии. Временные срезы с меньшей мощностью  $P_1^\pm$  самофокусируются дальше по оси распространения. Одновременный коллапс двух временных срезов  $P_1^-$  и  $P_1^+$  на восходящем и нисходящем фронтах импульса приводит к расщеплению импульса [232].

При движении фокусов наблюдаются тонкие нити, возникающие в результате непрерывной последовательности самофокусировок различных продольных срезов импульса [230]. Поперечные размеры нитей

определяются поперечными размерами фокусов. Модель движущихся фокусов, как правило, рассматривается в качестве альтернативы модели самоканалирования, в которой самозахват пучка происходит, когда самофокусировке противодействует дефокусировка вследствие ионизации среды [242].

В работах С.А. Ахманова, А.П. Сухорукова и Р.В. Хохлова [25, 231] была развита теория нестационарной самофокусировки лазерных импульсов, длительность которых сопоставима с характерным временем установления керровской нелинейности в среде. В работе В.И. Беспалова и В.И. Таланова [227] были заложены основы теории мелкомасштабной самофокусировки. Теоретически было показано, что в нелинейном диэлектрике амплитудно-фазовые возмущения плоской электромагнитной волны приводят к ее распаду на отдельные пучки, имеющие разные длины самофокусировки в зависимости от масштаба первоначального возмущения. Плоская волна в нелинейной среде неустойчива не только относительно малых возмущений поля, но и относительно малых случайных возмущений среды [227]. Существует характерный, наиболее быстро фокусирующийся, поперечный масштаб возмущения оптического поля [227]:

$$\Delta x = 1,22\lambda \left( \frac{c}{32\pi n_2 I} \right)^{1/2} \quad (1.51)$$

Понятие длины самофокусировки было введено П. Келли [233], а позже В.И. Талановым с коллегами было получено следующее выражение [228]:

$$z_{sf} = \frac{0,366ka_0^2}{\left[ (\sqrt{P/P_{cr}} - 0,825)^2 - 0,03 \right]^{1/2}}, \quad (1.52)$$

где:  $a_0$  – радиус пучка;  $k=(\omega/c)n$  – величина волнового вектора в среде,  $n$  – линейный показатель преломления. Для сравнения формула Дж. Марбургера для расчета дистанции самофокусировки, приведенная в его более поздней работе имеет вид [234]:

$$z_{sf} = \frac{0,367ka_0^2}{\left[ \left( \sqrt{P/P_{cr}} - 0,852 \right)^2 - 0,0219 \right]^{1/2}}. \quad (1.53)$$

При фокусировке исходного луча линзой с фокусным расстоянием  $f$  длина (дистанция) самофокусировки  $z_{sf+lens}$  определяется выражением [234]:

$$\frac{1}{z_{sf+lens}} = \frac{1}{z_{sf}} + \frac{1}{f} \quad (1.54)$$

В современных представлениях эффекты самовоздействия световых пучков рассматриваются в рамках теории филаментации лазерного излучения. Изучению данного явления посвящено значительное количество научных статей и обзоров [235-239, 240-242]. Введенный С.Л. Чином термин «Нелинейная оптика филаментации» [239], охватывает совокупность явлений и процессов: фазовая самомодуляция и сверхуширение частотно-углового спектра импульса, генерация высших гармоник и террагерцового излучения, нелинейная фотоионизация и запись волноводов в твердых телах, и многие другие эффекты, сопровождающие явление филаментации [242]. Существенное значение в развитии современных представлений теории филаментации фемтосекундного лазерного излучения имеют работы В.П. Кандидова, О.Г. Косаревой, С.Л. Чина [235-237, 241-242]. В указанных здесь работах, предложены численные модели для теоретического исследования множественной филаментации, основанные на решениях системы уравнений относительно медленно меняющейся амплитуды светового поля с учетом изменения концентрации электронов в наведенной лазерной плазме в рамках модели многофотонной ионизации Переломова-Попова-Терентьева и флуктуаций показателя преломления в среде [241]. В рамках модели динамической мелкомасштабной самофокусировки фемтосекундного лазерного излучения, представлены результаты численных исследований процессов формирования множества филаментов в лазерном импульсе с первоначальными возмущениями интенсивности при распространении в турбулентной атмосфере [235]. Показано, что

нестационарная интерференция при дефокусировке в лазерной плазме является причиной зарождения вторичных филаментов, в результате при множественной филаментации образуется динамическое множество протяженных областей с высокой плотностью энергии и плазменных каналов, как правило, хаотически расположенных в сечении пучка [235]. В рамках модели движущихся фокусов показано, что для различных временных слоев импульса меняется соотношение между керровской и плазменной нелинейностями: на переднем фронте преобладает керровская нелинейность, а на заднем - плазменная, которая вызывает дефокусировку временных слоев, следующих за сфокусировавшимися [235, 241]. В результате керровская самофокусировка на переднем фронте импульса сменяется нестационарной плазменной дефокусировкой на его заднем фронте вследствие увеличения концентрации электронов со временем при фотоионизации среды [235, 241]. Численно показано, что интенсивность в филаменте насыщается в результате динамического баланса оптических сил нелинейных линз, наведенных излучением вследствие керровской нелинейности и лазерной плазмы, возникающей при фотоионизации [236].

Большинство из процитированных выше работ посвящено изучению процессов филаментации лазерного излучения в воздухе. Одной из первых работ, в которой экспериментально наблюдалась множественная филаментация пикосекундного лазерного излучения в кристаллах и стеклах, а также было зарегистрировано явление сверхуширения спектра (генерации суперконтинуума) является публикация Р. Альфано и С. Шапиро [243]. Первой работой, в которой наблюдалось создание центров окраски в кристаллах фторида лития под действием интенсивного фемтосекундного лазерного излучения, по-видимому, была работа научного коллектива L.C. Courrol [36]. Авторы учитывали самофокусировку возбуждающего излучения, но не обратили внимания на то, что реально она была множественной. Измеренный в эксперименте порог генерации центров окраски оказался на 20 процентов ниже рассчитанного порога

самофокусировки. Поэтому авторы работы [36] посчитали, что самофокусировка не имеет существенного значения. Однако, как впоследствии показали результаты наших исследований, данный вывод оказался ошибочным [38].

Первые экспериментальные результаты научного коллектива профессора Е.Ф. Мартыновича [22, 43-44] показали, что при облучении кристаллов фторида лития фемтосекундными лазерными импульсами в режиме низкоапертурной внешней фокусировки (более подробно режимы облучения будут описаны ниже), когда условия для реализации самофокусировки оптического излучения оптимальны, индуцированные в объеме кристаллической среды центры окраски распределяются по нитеобразным каналам, сформированным в области прохождения световых филаментов, образующихся в результате множественной мелкомасштабной самофокусировки. Релаксационные процессы, связанные с образованием и агрегацией дефектов по времени более длительны, чем время воздействия возбуждающего фемтосекундного лазерного излучения, в частности, при облучении одиночными импульсами. Во избежание противоречий в интерпретации и терминологии описываемых явлений Е.Ф. Мартыновичем было введено понятие «шпур» [43-44], применительно к обозначению пространственных областей образования центров окраски, соответствующее следу светового филамента в процессе облучения кристаллов.

Пространственное распределение центров окраски в кристалле фторида лития при его облучении фемтосекундными лазерными импульсами исследовалось Е.Ф. Мартыновичем и А.В. Кузнецовым [43-44, 244-245]. На рисунке 1.26 представлены фотографии люминесцирующих каналов, индуцированных в результате облучения кристаллов фторида лития единичным (рис. 1.26 сверху) и серией из 10 000 (рис. 1.26 снизу) импульсов фемтосекундного лазера [245]. Облучение проводилось в режиме низкоапертурной внешней фокусировки (фокусное расстояние внешней линзы - 300 мм) лазерными импульсами с энергией 0,5 мДж и длительностью

30 фс. На представленных изображениях видны нити концентраций центров окраски (шпуры), образовавшихся в местах прохождения световых филаментов, наблюдаемые по люминесценции после снятия фемтосекундного лазерного возбуждения. Пространственное распределение шпуров, индуцированных в объеме кристаллической среды, качественно отражает картину распределения световых нитей в результате множественной филаментации возбуждающего фемтосекундного лазерного излучения.

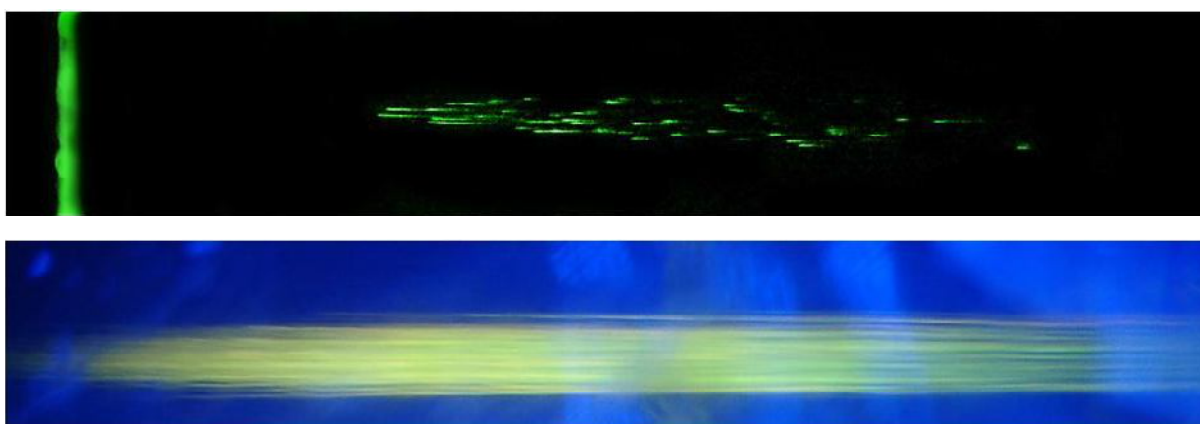


Рисунок 1.26 – Распределение интенсивности люминесценции центров окраски в кристаллах LiF, индуцированных под действием фемтосекундного лазерного облучения (направление воздействия слева на право) [245]:  
сверху – в результате воздействия единичного импульса;  
снизу – в результате воздействия серией из 10 000 фемтосекундных импульсов. Люминесценция возбуждалась излучением непрерывного диодного лазера с длиной волны 450 нм.

Распад фемтосекундных лазерных импульсов на множество филаментов в кристалле обусловлен либо пространственной неоднородностью лазерного луча, либо, в случае образцов с неполированной входной поверхностью, микроскопическими неровностями на ней. Результаты исследований поперечных и продольных размеров единичного шпура, образованного в результате воздействия одного фемтосекундного

лазерного импульса представлены на рисунке 1.27 [44]. Эволюция поперечных сечений индуцированных шпуров LiF при увеличении дозы (числа импульсов) фемтосекундного облучения показана на рисунке 1.28 [246]. Исследования проведены на конфокальном люминесцентном микроскопе PicoQuant MicroTime 200 при возбуждении люминесценции пикосекундным лазером с длиной волны 470 нм.

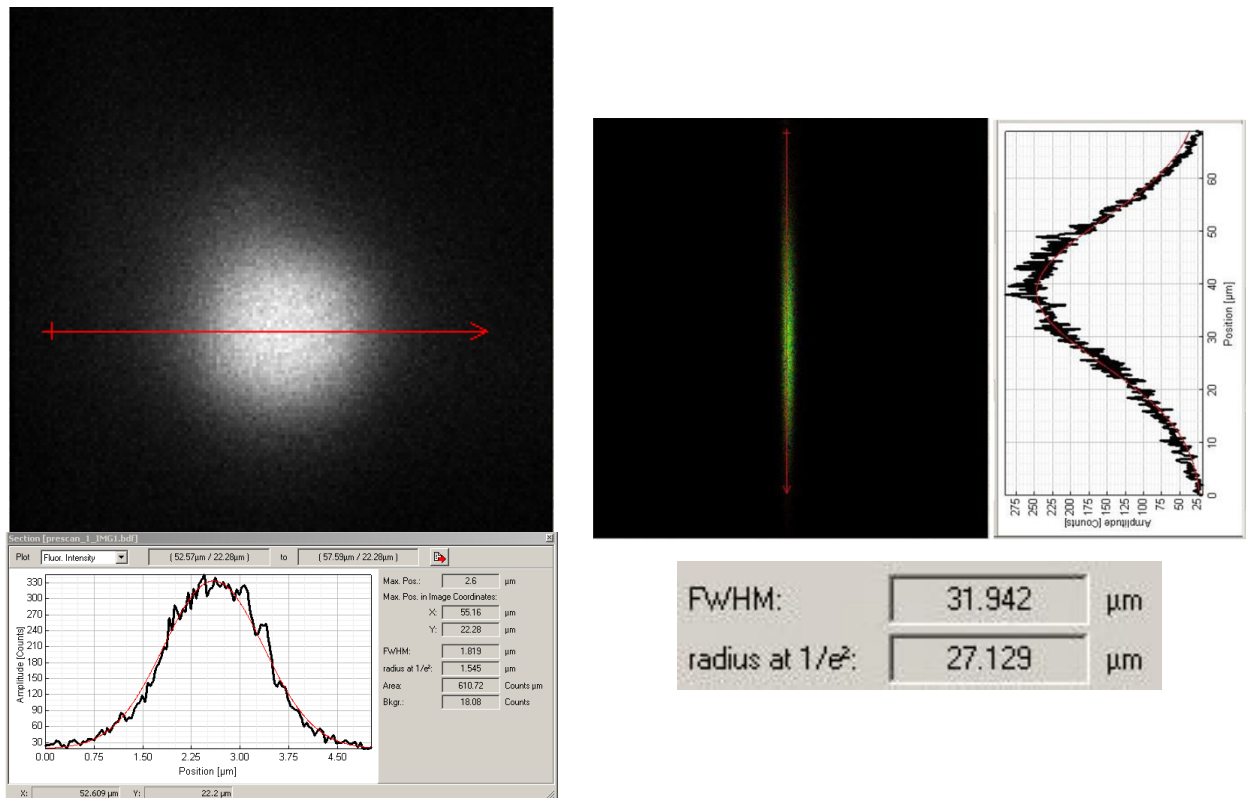


Рисунок 1.27 – Размеры поперечного (слева) и продольного (справа) профилей шпура в LiF, сформированного в результате воздействия единичного фемтосекундного импульса [44]

На рисунке 1.29 показано пространственное распределение концентрации центров окраски в кристаллах фторида лития после фемтосекундного лазерного облучения с различной энергией импульсов. Условия фокусировки лазерного излучения при облучении образца аналогичны описанному выше режиму.

Из представленных экспериментальных результатов видно, что окраска кристалла в процессе фемтосекундного лазерного облучения начинается на некотором расстоянии от входной поверхности, которое соответствует эффективной длине самофокусировки. Длина шпуров, создаваемых одиночными фемтосекундными импульсами, мала. Она определяется временем нарастания и затухания интенсивности лазерного импульса в соответствии с моделью движущегося фокуса.

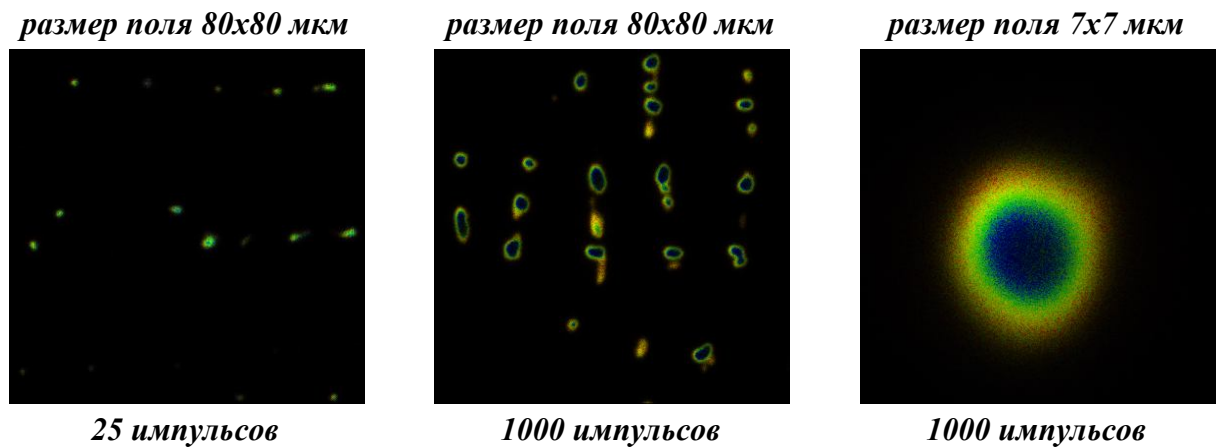


Рисунок 1.28 – Изменение картины пространственного распределения и размеров шпуров в поперечном сечении при увеличении числа фемтосекундных импульсов облучения [246]. Справа показано увеличенное изображение поперечного сечения единичного шпура после воздействия 1000 лазерных импульсов

По мере увеличения числа импульсов облучения увеличиваются размеры поперечного и продольного профилей шпуров, при этом их количество изменяется не значительно [245]. Это обусловлено двумя причинами. Во-первых, пространственное расположение световых филаментов в кристалле определяется пространственными неоднородностями лазерного пучка и/или самой кристаллической среды, повторяющихся от импульса к импульсу [245, 247]. Во-вторых, вследствие протекания процессов многофотонной ионизации, показатель преломления в

местах прохождения филаментов изменяется в сторону увеличения, что приводит к «каналированию» лазерного излучения – волноводному действию шпуров на последующие лазерные импульсы [245].

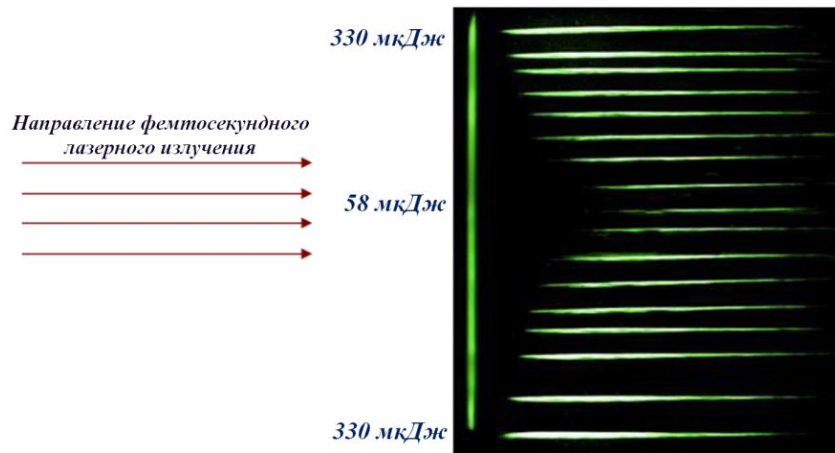


Рисунок 1.29 – Пространственное распределение концентрации центров окраски в кристалле фторида лития после фемтосекундного лазерного облучения с различной энергией импульсов [44]

Пространственное расположение, индуцированных центров окраски в кристалле фторида лития серией фемтосекундных лазерных импульсов в поперечном сечении имеет форму колец. Данное обстоятельство, по мнению А.В. Кузнецова обусловлено снижением выхода люминесценции вблизи оси шпуров вследствие концентрационного тушения люминесценции центров окраски [43]. Представленные выше экспериментальные результаты исследования пространственного распределения центров окраски, индуцированных в кристалле фторида лития фемтосекундным лазерным излучением подтверждены теоретическими расчетами в работе [244]. В рассматриваемых работах для изучения филаментации лазерного луча в кристаллической среде, по сути, предложен оригинальный высокочувствительный люминесцентный метод визуализации продольного и поперечного пространственных распределений концентраций центров окраски, индуцируемых лазерным излучением. Выше уже упоминалось, что

данная методика 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 она нашла широкое применение и используется, в частности, научными коллективами С.В. Чекалина и В.П. Кандидова для исследования процессов формирования световых пульс [45].

Необходимо заметить, что в рассматриваемых выше работах, детального изучения процессов лазерного дефектообразования не проводилось. Как показал проведенный анализ литературных данных, первичные механизмы возбуждения электронной подсистемы твердых диэлектрических соединений интенсивным фемтосекундным лазерным излучением, в условиях самофокусировки и множественной филаментации возбуждающего излучения являются предметом научной дискуссии. Детального изучения процессов агрегации и нуклеации дефектов, образующихся при взаимодействии интенсивного фемтосекундного лазерного излучения с ионными кристаллами, к началу наших исследований не проводилось. Также не было экспериментальных исследований направленных на изучение механизмов взаимодействия интенсивного фемтосекундного лазерного излучения с веществом по характеристикам дефектообразования, реализующегося в диэлектрических кристаллах с учетом поляризации возбуждающего светового поля.

## ГЛАВА 2 ЛАЗЕРНОЕ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ В КРИСТАЛЛАХ ФТОРИДА ЛИТИЯ

### 2.1 Общие методы исследования и экспериментальное оборудование

Основная часть экспериментальных исследований представленных в работе проведена на модельных диэлектрических кристаллах фторида лития. Изучалось неразрушающее взаимодействие интенсивного лазерного излучения с данным типом кристаллов. Кристаллы фтористого лития были выращены методом Киропулоса в воздушной атмосфере. Часть исследований была проведена на дозиметрических кристаллах (TLD-100) LiF:Mg (100 ppm), Ti (10 ppm), которые были выращены в Институте геохимии СО РАН.

Для исследований изготавливались образцы в виде кристаллических пластинок и/или параллелепипедов различных размеров. Поверхности образцов, как правило, представляли собой естественные сколы по плоскостям спайности или были отполированы.

Для определения примесного состава кристаллов были проведены исследования методами абсорбционной ИК и люминесцентной спектроскопии. Результаты спектроскопических исследований примесного состава для образцов из двух разных партий кристаллов, используемых в работе, представлены на рисунке 2.1. Наблюдаемая в ИК – спектрах полоса поглощения с максимумом на  $3600 \text{ см}^{-1}$  в литературе трактуется однозначно и связана с примесями гидроксила ( $\text{OH}^-$ ) [248]. Измеренные спектры свечения необлученных кристаллов при возбуждении люминесценции наносекундными лазерными импульсами с длиной волны излучения 213 нм (пятая гармоника Nd:YAG лазера), также указывают на присутствие примесей кислорода. Спектры люминесценции представлены на рисунке 2.2. Наблюдаются две полосы свечения с максимумами в области 420 и 800 нм. Они идентифицируются по литературным данным как свечение кислородных комплексов ( $\text{O}^-\text{Me}_2^+$ ;  $\text{O}^-\text{V}_a^+$ ) и бимолекулы  $(\text{O}_2)_2$ , соответственно [249-250].

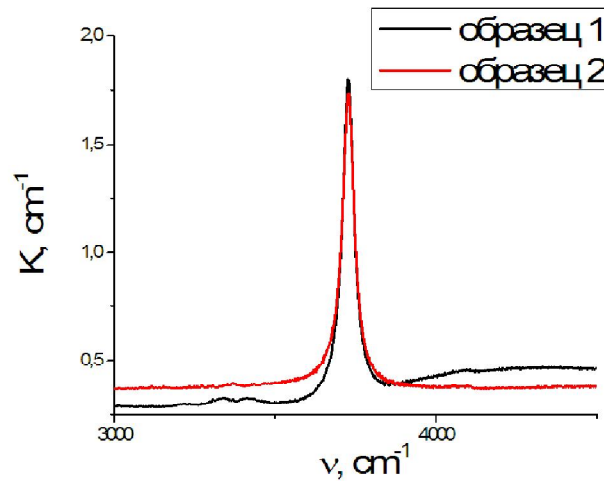


Рисунок 2.1 – Спектры ИК поглощения в области  $3000 - 4500 \text{ cm}^{-1}$  для двух образцов кристаллов LiF (данные ИК-Фурье спектрометра ФТ-801).

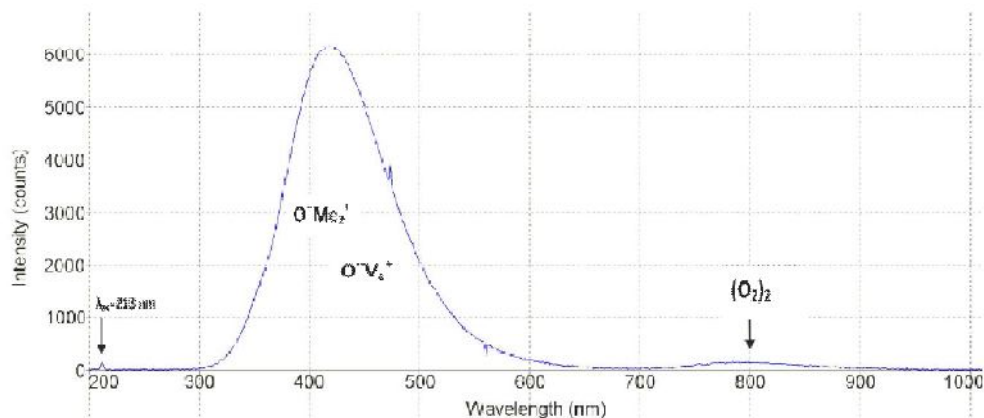


Рисунок 2.2 – Спектры люминесценции необлученных кристаллов (данные спектрометра Ocean Optics 6500).

Примеси кислорода и гидроксила и их комплексы при протекании процессов дефектообразования могут стать причиной изменения энергетических и спектральных характеристик центров окраски, а также могут участвовать в стабилизации подвижных заряженных дефектов, в частности  $F_2^+$  центров [251]. Тем не менее, мы полагаем, что содержание ионов примесей гидроксила и кислорода в целом существенно не изменит характер механизмов и ход протекающих процессов в исследуемых нами явлениях лазерного дефектообразования.

Образцы монокристаллов фторида магния для проведения экспериментальных исследований изготавливались в виде ориентированных параллелепипедов размером 50x20x10 мм. Все шесть граней были отполированы. Направление оптической оси  $c$  – вдоль ребра длиной 50 мм. Характеристики образцов приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристики образцов кристаллов фторида магния

Материал	Монокристалл MgF <sub>2</sub>
Точность по высоте	± 1,0 мм
Точность по толщине и ширине	± 0,3 мм
Параллелизм	Стандарт: 1 угл. минута
Качество оптической полировки поверхности	Стандарт: 60/40
Искажение волнового фронта	Стандарт: $\lambda@633$ нм на 25 мм
Фаска	Без фаски (фаска не более 0,1 мм)
Покрытие	Без покрытия

Эксперименты по облучению кристаллов фемтосекундным лазерным излучением проводились на нескольких установках. Большая часть экспериментов проведена в лаборатории профессора В.Ф. Лосева на Ti:Sa фемтосекундном лазерном комплексе Института сильноточной электроники СО РАН (г. Томск). Фотография комплекса приведена на рисунке 2.3. Характеристики комплекса: длина волны излучения на первой гармонике 950 нм (475 нм на второй); энергия в импульсе до 20 мДж; длительность импульса 40-50 фс; частота следования импульсов 10 Hz.



Рисунок 2.3 – Фемтосекундный лазерный комплекс Института сильноточной электроники СО РАН (г. Томск).

Часть экспериментов проведена на Ti:Sa фемтосекундном лазерном комплексе компании ООО «Авеста-проект» в г. Троицке, Московской области. Характеристики комплекса: центральная длина волны  $800 \pm 20$  нм; длительность импульса  $\sim 40$  фс; энергия в импульсе до 10 мДж; частота следования 1 Гц  $\div$  10 кГц, частота регулируется с помощью встроенной ячейки Погкельса от одиночного импульса до максимального значения.

В наших экспериментах облучение, как правило, проводилась на длине волны 950 нм (энергия фотона  $\sim 1,3$  эВ), импульсами с длительностью 50 фс, энергия в импульсе не превышала 5 мДж. В экспериментах по облучению были реализованы режимы, когда интенсивность возбуждающего фемтосекундного лазерного излучения уже достаточна для эффективного высоконелинейного поглощения света и возбуждения электронной подсистемы вещества, а энергия импульсов еще недостаточна для существенного нагрева, испарения, лазерного пробоя или иного его разрушения. Были использованы два режима: высокоапертурной и низкоапертурной внешней фокусировки лазерного излучения.

Для реализации режима высокоапертурной внешней фокусировки применялись объективы Olympus PLN20X (NA=0.4) и PLN40X (NA=0.65), с

одновременным понижением энергии в импульсе лазерного излучения до десятых и сотых долей мДж (рисунок 2.4).

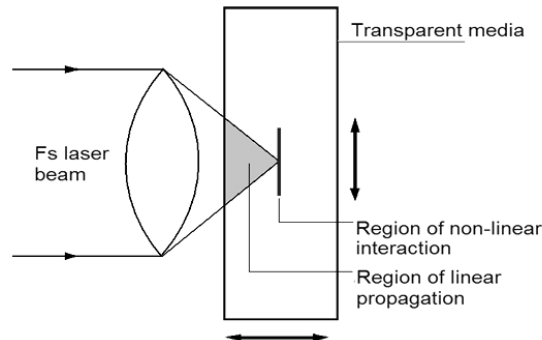


Рисунок 2.4 – Схема реализации режима высокоапертурной внешней фокусировки.

В данном режиме взаимодействия фемтосекундного лазерного излучения с кристаллами, необходимая для протекания процессов нелинейной фотоионизации вещества интенсивность достигалась только за счет внешней фокусировки, при этом условия для самофокусировки и филаментации отсутствовали. Образец мог перемещаться вдоль и поперек направления лазерного луча. Движение в поперечном направлении давало возможность пространственно разделить в образце воздействие единичных импульсов лазерного излучения. Перемещение кристалла вдоль луча позволяло изменять интенсивность выбирать слой внутри кристалла для воздействия сфокусированным излучением. Применение режима высокоапертурной внешней фокусировки позволяет формировать в образце структурные люминесцирующие дефекты, сконцентрированные в малом объеме, в местах, где происходит фокусировка лазерного излучения (рисунок 2.5).

Режим высокоапертурной внешней фокусировки может быть применим в технологии записи оптических изображений (информации) в кристаллах. В качестве примера на рисунке 2.6. представлена фотография с изображением «сказочного дракона», записанным в кристалле фторида лития

фемтосекундным лазером в режиме высокоапертурной фокусировки излучения. Размер изображения 5x5 мм. Для визуализации люминесцентного изображения используется лазер с длиной волны возбуждения 405 нм, съемка произведена через светофильтр ЗС-8. В отсутствие подсветки кристалл прозрачен (рисунок 2.6 справа). По сути, в кристалле сформировано скрытое изображение.

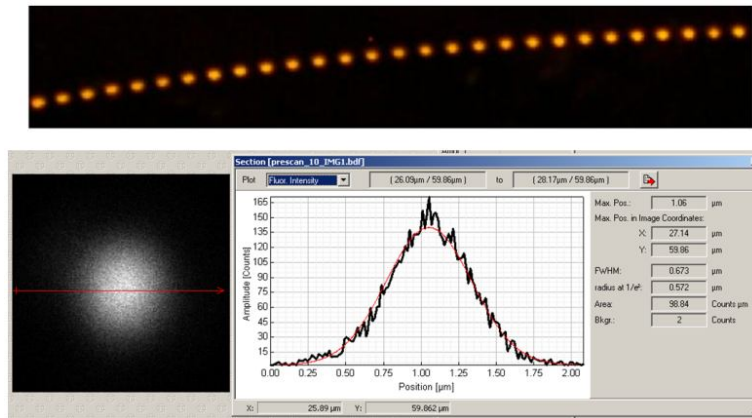


Рисунок 2.5 – Изображения единичных информационных пиков в керамике фторида лития, сформированные в режиме высокоапертурной внешней фокусировки [252].

Аналогичный режим был использован Т. Куробори в работе [52] для записи в объеме кристалла LiF волноводов и дифракционных решеток из индуцированных центров окраски с целью создания на их основе лазера с распределенной обратной связью. Генерация на центрах окраски авторами работы была получена, но о реализации лазера с распределенной обратной связью ничего не сообщается.

Необходимо отметить, что реализация режима высокоапертурной внешней фокусировки при взаимодействии фемтосекундного лазерного излучения с кристаллами требует очень точной настройки оптической схемы и подбора энергии лазерного импульса. С одной стороны, необходимо обеспечить заданную интенсивность оптического излучения, необходимую для протекания процессов межзонной нелинейной фотоионизации вещества

и с другой – не допустить протекание катастрофических явлений в кристалле. Поиск необходимых условий взаимодействия приходится делать прямо в ходе эксперимента методом «проб и ошибок», что зачастую сопровождается оптическим пробоем и повреждением исследуемых образцов. Кроме этого, при таком режиме фокусировки практически невозможно реализовать условия для наблюдения и последующего изучения рассматриваемых в данной работе явлений и процессов.

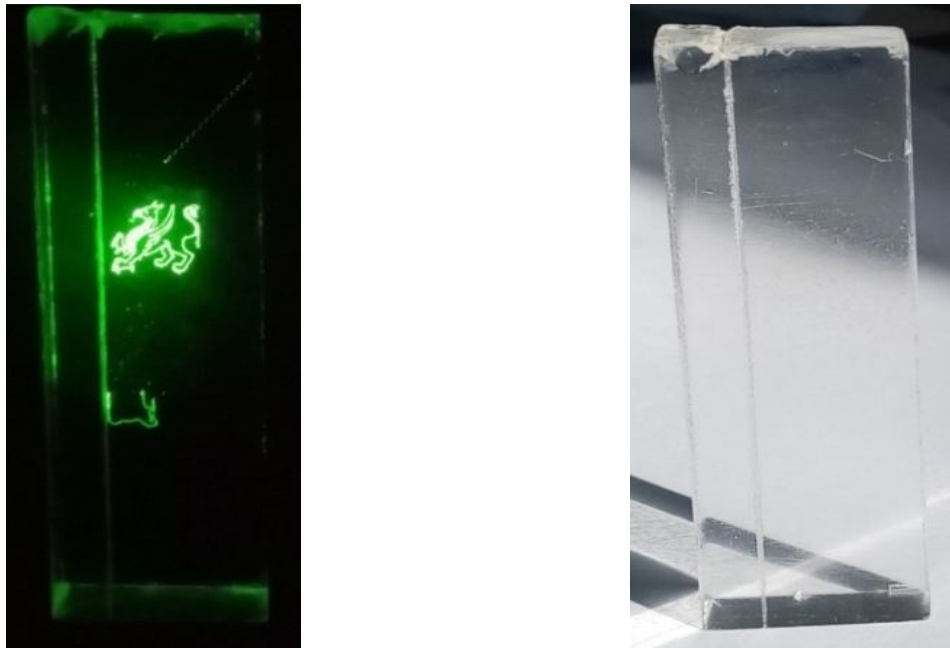


Рисунок 2.6 – Фотография с изображением «сказочного дракона», записанным в кристалле фторида лития фемтосекундным лазером (слева) и фотография этого же кристалла в отсутствии возбуждающего люминесценцию излучения лазера (справа).

Второй режим взаимодействия света с образцом, соответствует условиям низкоапертурной внешней фокусировки, когда импульсы возбуждающего излучения лазера фокусируются с помощью линзы с большим фокусным расстоянием 425 мм (рисунок 2.7). В данном случае создаются условия для самофокусировки и филаментации фемтосекундного лазерного излучения в кристалле. При облучении исследуемый образец

устанавливался на некотором расстоянии ( $L = 2-6$  см) перед точкой местоположения геометрического фокуса линзы, чтобы избежать испарения, лазерного пробоя или иного разрушения образца. Перемещение кристалла вдоль луча позволяло изменять интенсивность лазерного излучения в образце. Энергия в лазерном импульсе регистрировалась с помощью измерителя Laser Energy Detectors STANDA - 11QE50LP-H-MB. Полная энергия лазерного излучения пропущенного через образец определялась количеством импульсов.

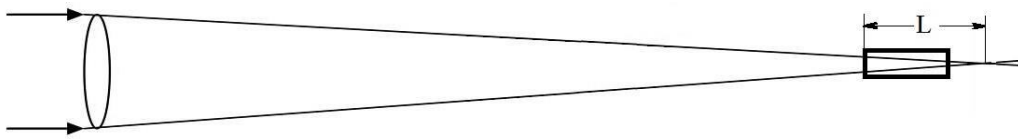


Рисунок 2.7 – Схема реализации режима низкоапертурной внешней фокусировки.

Исследования топологии дефектообразования и фотолюминесценции облученных лазерным излучением образцов проводились на высокочувствительном сканирующем конфокальном люминесцентном микроскопе с пикосекундным временным разрешением MicroTime 200 фирмы PicoQuant GmbH с пространственно-селективным время-коррелированным счетом одиночных фотонов. Микроскоп позволяет регистрировать продольные и поперечные пространственные распределения концентраций дефектов, созданных лазерным излучением, и строить изображения микрообъектов внутри облученного объема среды в люминесцентном излучении при шаге сканирования 10 нм с селекцией изображений по времени затухания свечения. Фотографии люминесцирующих каналов после облучения образцов фемтосекундными импульсами титан-сапфирового лазера, как правило, были получены с помощью микроскопа Olympus IX 71 (входит в состав MicroTime 200).

Исследование микроструктуры в поперечном сечении каналов индуцированных фемтосекундным лазерным излучением в кристаллах фторида лития проводились на сканирующем зондовом микроскопе Certus Light.

Спектры фотолюминесценции при возбуждении фотолюминесценции пикосекундными лазерными импульсами в спектральной области поглощения наведенных центров окраски от 375 до 640 нм записывались спектрометром Ocean Optics 6500, совмещенным с люминесцентным микроскопом MicroTime 200.

Для записи спектров поглощения облученных фемтосекундным лазерным излучением кристаллов в диапазоне от 190 нм до 1200 нм применялись спектрофотометры СФ-56 и Perkin Elmer Lambda 950.

Обобщенная схема экспериментальной установки по облучению кристаллов фемтосекундным лазерным излучением и исследованию спектрально-кинетических характеристик люминесценции создаваемых дефектов представлена на рисунке 2.8.

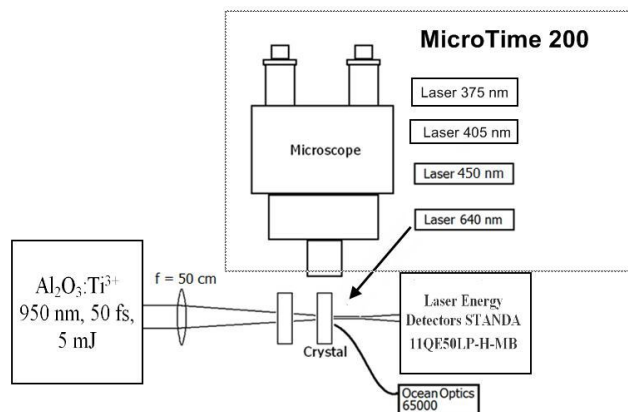


Рисунок 2.8 – Обобщенная схема экспериментальной установки.

Выше описаны общие подходы и экспериментальное оборудование при проведении исследований, представленных в данной работе. Наряду с ними в работе применялась совокупность других экспериментальных методик и

подходов, которые будут дополнительно подробно рассматриваться по мере изложения материала.

## **2.2 Спектрально-кинетические характеристики центров окраски, образующихся при фемтосекундном лазерном возбуждении в кристаллах фторида лития**

В работах [22, 43-44, 245] было показано что, при облучении кристаллов фторида лития фемтосекундными лазерными импульсами в режиме низкоапертурной внешней фокусировки, когда условия для реализации самофокусировки оптического излучения оптимальны, индуцированные в объеме кристаллической среды центры окраски распределяются по нитеобразным каналам (шпурам), сформированным в области прохождения световых филаментов, образующихся в результате множественной мелкомасштабной самофокусировки. На рисунке 2.9 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. 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 кристаллов фторида лития – 8,8 МВт, что соответствует значению нелинейного показателя преломления  $7,8 \times 10^{-17} \text{ см}^2/\text{Вт}$  [38].

На рисунке 2.10 представлены спектры поглощения образцов облученных серией из 3125 фемтосекундных импульсов титан-сапфирового лазера. Спектры измерены на спектрофотометре СФ-56. Для выделения

облученного канала при измерении спектров поглощения была использована диафрагма диаметром 1 мм. Такая же диафрагма устанавливалась в опорный измерительный канал спектрофотометра.



Рисунок 2.9 – Картина распределения интенсивности фотолюминесценции дефектов в головной части канала, наведенного одиночным импульсом.

Толщина канала на максимуме достигает ~ 1,8 мм.

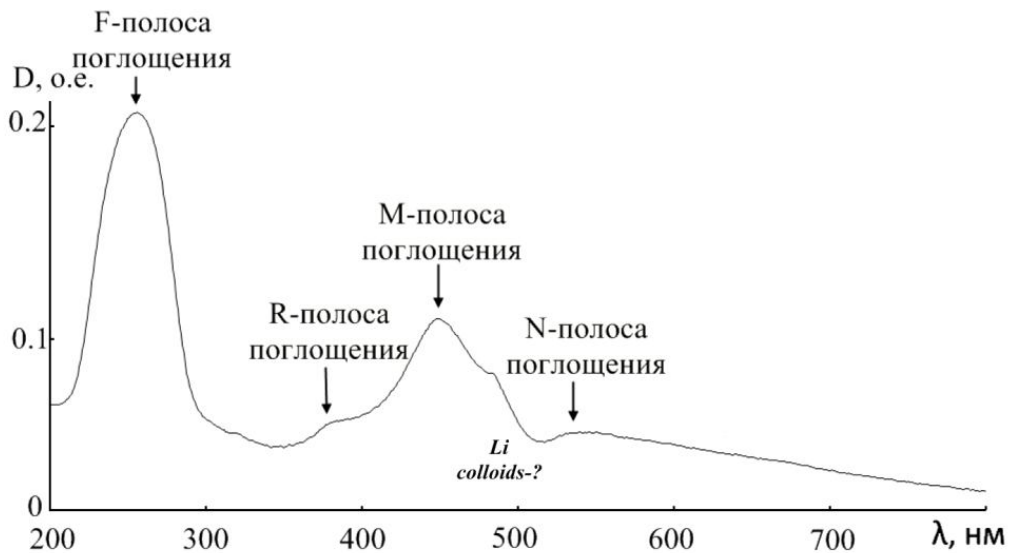


Рисунок 2.10 – Спектры поглощения кристаллов фторида лития, облученных сериями из 3125 фемтосекундных импульсов титан-сапфирового лазера.

Полученные спектры поглощения характерны для радиационно-окрашенных кристаллов фторида лития и указывают на наличие в

исследуемом образце: полосы поглощения F центров с максимумом на длине волны 250 нм; R-полосы поглощения  $F_3$  центров, состоящей из двух полос  $R_1$  и  $R_2$ , максимумы, которых находятся на длине волны 320 и 380 нм соответственно; M-полосы поглощения  $F_3^+$  и  $F_2$  центров окраски с максимумом на длине волны 441 нм; N-полосы поглощения в районе 520-540 нм; полосы поглощения  $F_2^+$  центров окраски с максимумом на длине волны 640 нм. Вопрос о возможном присутствии в спектрах поглощения плазмонной полосы в области 500 нм, обусловленной образованием коллоидного металла, будет рассмотрен ниже.

Результаты исследований спектрально-кинетических характеристик дефектов, индуцированных серией от 5 до 3125 фемтосекундных лазерных импульсов, представлены на рисунках 2.11 и 2.12. Люминесценция возбуждалась лазерами с длинами волн излучения: 375, 405, 532 и 640 нм. Свечение регистрировалось через интерференционные фильтры с Г-образной характеристикой. Провал в спектрах, представленных на рисунке 2.11 на длине волны  $\sim 945$  нм обусловлен спектральной линией поглощения в световолоконном кабеле, использованном для транспортировки люминесценции в спектрометр.

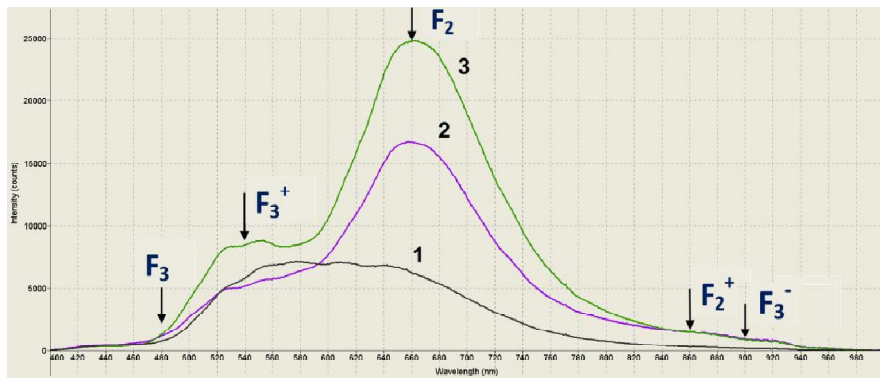
Обобщенные результаты измерений спектров и кинетики затухания люминесценции для образцов, облученных серией из 5, 625 и 3125 фемтосекундных лазерных импульсов приведены в таблице 2.2. Из представленных результатов видно, что для образца, облученного серией из 5 фемтосекундных импульсов, в спектре люминесценции наблюдаются характерные при радиационном окрашивании кристаллов фторида лития полосы свечения  $F_2$  центров окраски с максимумом длины волны излучения  $\lambda=680$  нм и  $F_3^+$  центров с максимумом  $\lambda=540$  нм. Измеренные значения постоянных времени затухания люминесценции 15 и 6,8 нс в облученных лазерным излучением образцах фторида лития также близки к характерным значениям времен затухания  $F_2$  и  $F_3^+$  центров в радиационно-окрашенных кристаллах, 16 нс и 8 нс, соответственно, они совпадают в пределах

погрешности измерений. В спектрах люминесценции при возбуждении импульсами пикосекундного лазера с  $\lambda_e=640$  нм наблюдается полоса свечения стабилизированных  $F_2^+$  центров с характерным для данного типа центров временем затухания  $\sim 20$  нс. С повышением лучевой нагрузки для образцов, облученных серией из 625 и 3125 фемтосекундных импульсов, увеличивается остаточная концентрация  $F_2^+$  центров окраски, а также появляются более сложные агрегатные  $F_3$  (R),  $F_3^-$  и  $F_4$  (N)- центры.

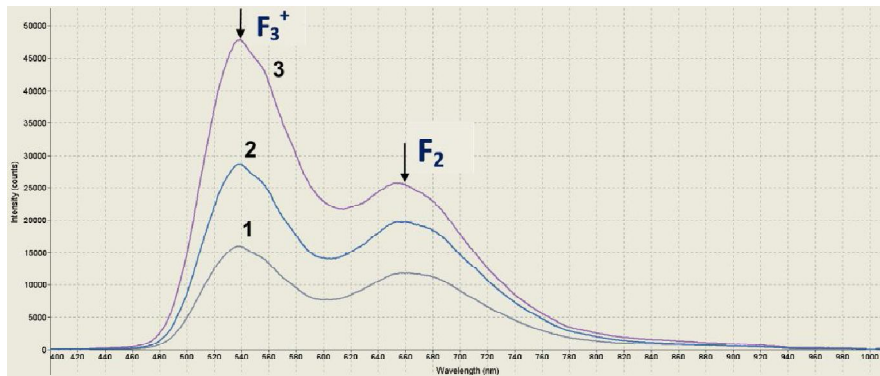
Таблица 2.2 – Характеристики центров окраски в исследуемых образцах

Количество импульсов в серии	Типы люминесцирующих дефектов и их характеристики											
	$F_2$		$F_3^+$		$F_2^+$		$F_3^-$		$F_3$		$F_4$	
	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	-

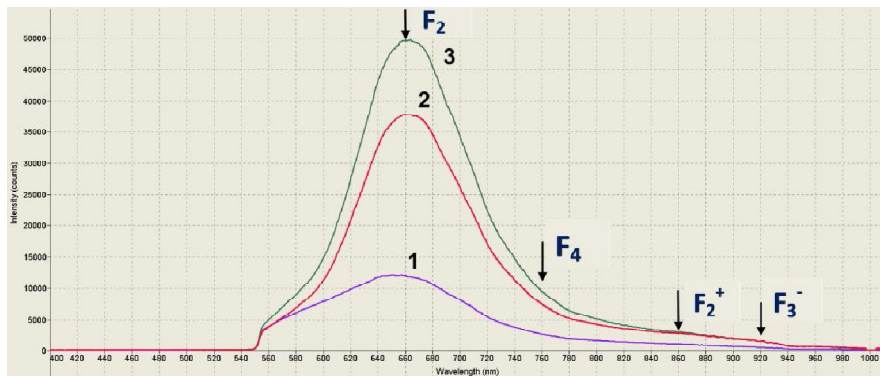
Представленные результаты однозначно указывают на то, что под действием фемтосекундного лазерного излучения ближней инфракрасной области спектра в широкозонных кристаллах фторида лития эффективно создаются центры окраски, характерные для радиационно-окрашенных кристаллов данного типа.



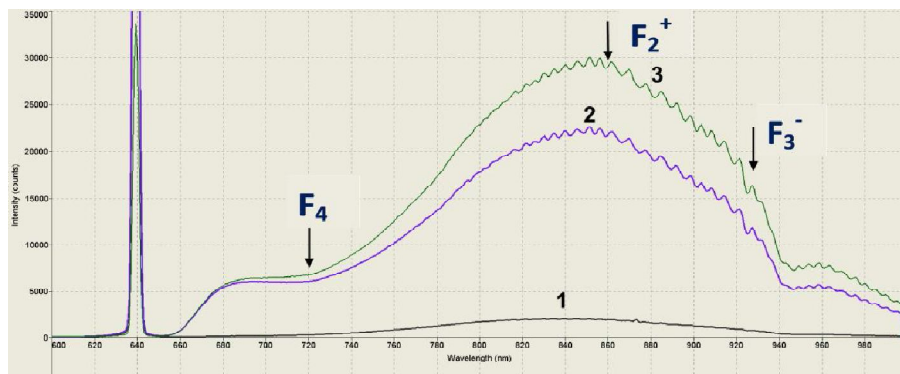
a)



б)

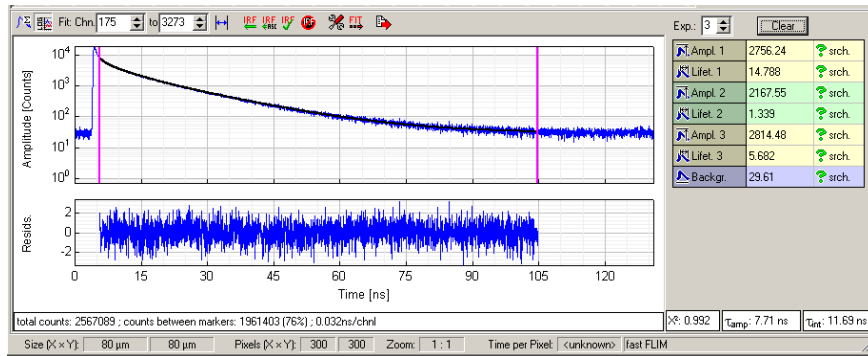


в)

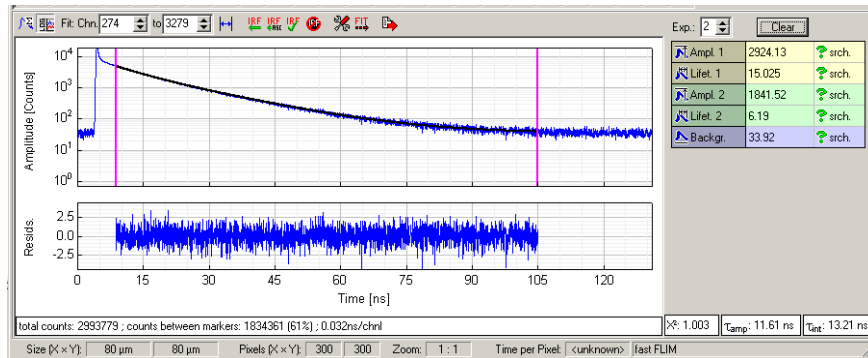


г)

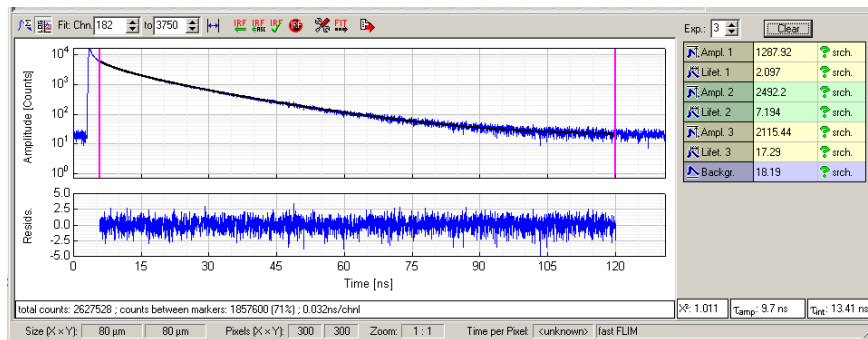
Рисунок 2.6 – Спектры фотолюминесценции структурных дефектов, индуцированных сериями из 5 (кривая 1), 625 (кривая 2) и 3125 (кривая 3) фемтосекундных лазерных импульсов при возбуждении фотолюминесценции пикосекундными лазерными импульсами с длинами волн излучения: 375 (а), 405 (б), 532 (в) и 640 (г) нм.



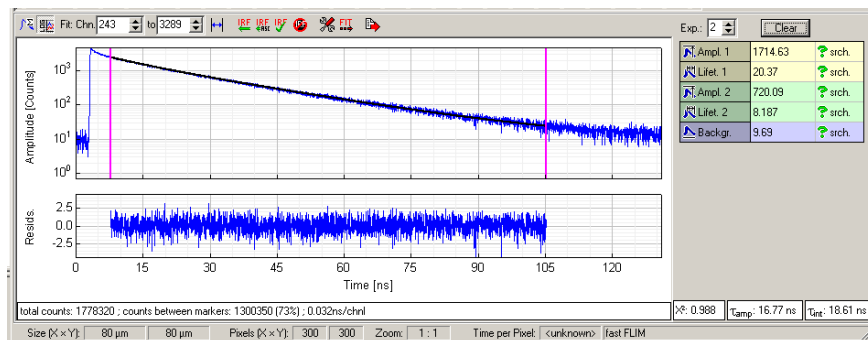
а)



б)



в)



г)

Рисунок 2.7 – Характерные кривые затухания при возбуждении фотолюминесценции пикосекундными лазерными импульсами с длинами волн излучения: 375 (а), 405 (б), 532 (в) и 640 (г) нм.

Представленные в работе Е.Ф. Мартыновича [43] результаты исследований процессов релаксации спектров фотолюминесценции в ходе облучения кристаллов серий фемтосекундных импульсов титан-

сапфирового лазера и после снятия возбуждения с течением времени, показали, что они протекают аналогично процессам в радиационно-окрашенных кристаллах фторида лития. В процессе пострadiационной релаксации спектров люминесценции с течением времени наблюдается спад полосы свечения  $F_2^+$  центров окраски и рост интенсивности свечения  $F_3^+$  и  $F_2$  центров окраски. С учетом, представленных в работе [43] результатов, можно сделать предварительный вывод о том, что процессы образования агрегатных центров окраски в кристаллах фторида лития при фемтосекундном лазерном возбуждении аналогичны процессам, протекающим при воздействии различных видов ионизирующих излучений.

### **2.3 Термостимулированная люминесценция кристаллов фторида лития, облученных интенсивными фемтосекундными импульсами**

Для оценки величины поглощенной дозы (энергии фемтосекундного лазерного излучения) мы использовали дозиметрические кристаллы  $LiF:Mg,Ti$ . В кривой термостимулированной люминесценции (ТСЛ) данного типа кристаллов, регистрируемой при нагреве с постоянной скоростью, доминирует пик с максимумом при 480 К, светосумма  $S$  которого до  $\sim 10$  Гр линейно отражает поглощенную дозу  $D$ . При увеличении дозы наблюдается сверхлинейная зависимость  $S(D)$  с последующим насыщением и ослаблением дозиметрического пика. Дозиметрические кристаллы (TLD-100)  $LiF: Mg$  (100 ppm),  $Ti$  (10 ppm) были выращены в Институте геохимии СО РАН. Образцы кристаллов имели форму круглых таблеток диаметром 4 мм и толщиной  $\sim 1$  мм. Облучение проводилось в режиме низкоапертурной внешней фокусировки.

Результаты исследования механизма запасаения светосуммы кристаллами  $LiF:Mg,Ti$  под действием интенсивного фемтосекундного излучения титан-сапфирового лазера в ближней ИК-области  $\sim 950$  nm сопоставлялись с данными исследований ТСЛ этих же кристаллов,

облученных бета-излучением. Очевидно, что запасание светосуммы под действием титан-сапфирового лазера обусловлено высоконелинейными процессами возбуждения вещества. В основе методики наших исследований лежит определение соотношения интенсивностей дозиметрического пика с максимумом при 480 К и более высокотемпературных пиков [246, 258]. Используя данную методику, мы ориентировались на результаты исследований [253], где было обнаружено, что соотношение интенсивностей выше названных пиков чувствительно к условиям возбуждения кристаллов при запасании светосуммы. В этой работе светосумма запасалась при возбуждении как рентгеновским излучением,  $\alpha$  частицами, так и фотонами, которые создавали околопримесное возбуждение ( $10,8 \div 11,8$  eV), автолокализованные экситоны ( $12,2 \div 12,4$  eV), свободные экситоны ( $12,6 \pm 0,15$  eV), а также электронно-дырочные пары (16,7 eV) [253]. В соответствии с данными указанных работ, прямые экспериментальные результаты о соотношениях интенсивностей термопиков, запасаемых в высоконелинейном процессе поглощения фемтосекундного лазерного излучения, могут дать информацию о механизме данных процессов.

На рисунке 2.8 представлены кривые термовысвечивания дозиметрических кристаллов LiF:Mg,Ti, облученных фемтосекундным лазерным излучением с энергией облучения 1, 2 и 3 мДж. Представленные результаты экспериментов показывают, что при фемтосекундном возбуждении основным пиком ТСЛ является обычный дозиметрический пик [253, 257] с максимумом 485 К. Общепринято, что действие фемтосекундного излучения на диэлектрический кристалл сводится к высоконелинейной ионизации. В условиях эксперимента, когда энергия квантов лазерного излучения многократно (в  $8 \div 9$  раз) меньше энергии межзонных переходов ионизационные процессы идут только после самофокусировки и филаментации лазерного излучения, когда его интенсивность многократно возрастает. В любом случае, результатом такого воздействия становится образование электронов и дырок. Естественно было

ожидать, что кривые ТСЛ при запасании энергии фемтосекундного излучения будут иметь тот же вид, что и при других способах создания электронно-дырочных пар, например, при действии рентгеновского излучения, электронов или фотонов при переходах зона-зона.

По мере увеличения энергии возбуждения лазерного излучения характер кривых термовысвечивания меняется. С увеличением энергии фемтосекундного лазерного воздействия растет вклад в величину высвечиваемой светосуммы образующихся  $F_2$  и  $F_3^+$  центров окраски. Наличие агрегатных центров окраски приводит к появлению дополнительных центров эмиссии в процессе термостимулированной люминесценции. По мере роста концентрации  $F_2$  центров в кривой термовысвечивания появляются дополнительные термопики в области температур 500-520 К, рост концентрации  $F_3^+$  центров окраски приводит к сдвигу основного дозиметрического пика в область меньших температур. Кроме того видно, что эффективно запасаются высокотемпературные пики. Данный факт оказался не тривиальным и потребовал дополнительных исследований.

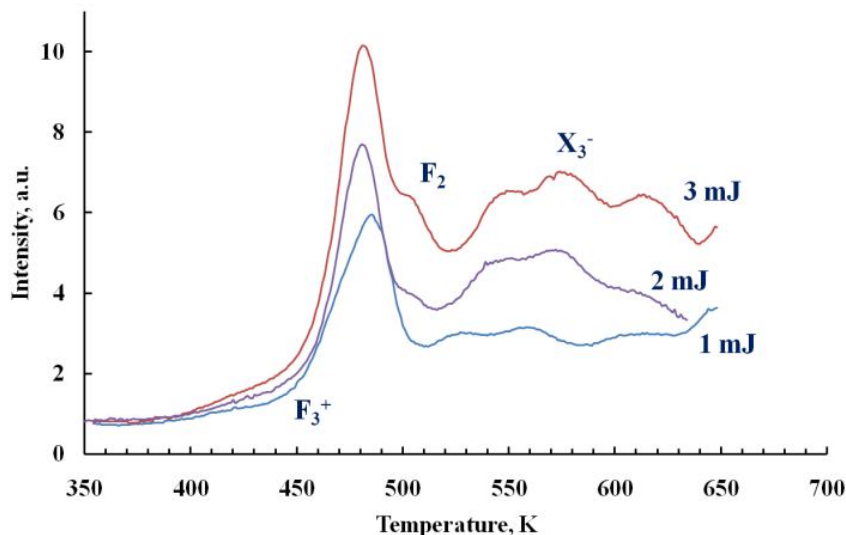


Рисунок 2.8 – Кривые термовысвечивания дозиметрических кристаллов LiF:Mg,Ti, облученных лазерным излучением с энергией облучения 1, 2 и 3 мДж.

После измерения кривых термовысвечивания кристалла, облученного фемтосекундным излучением дополнительно нами были проведены исследования ТСЛ этого же образца, облученного бета-излучением изотопного источника  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$  с мощностью дозы 0,6 Гр/мин. Время облучения образца бета частицами составило 30 минут. При этом кривые ТСЛ измерялись через 24 часа после облучения, с той целью, чтобы не было влияния релаксационных процессов. Кривые термовысвечивания для данного образца представлены на рисунке 2.9.

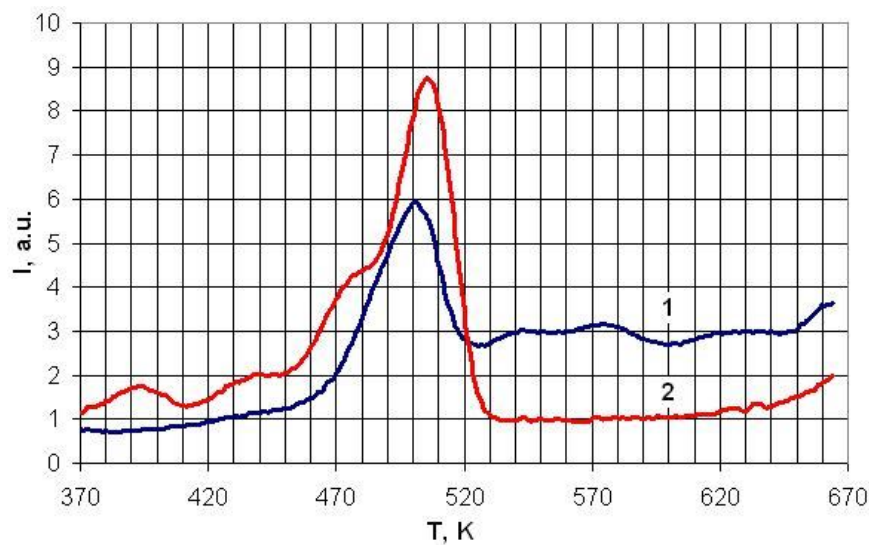


Рисунок 2.9 – Кривые ТСЛ кристалла LiF:Mg,Ti облученного:

- 1 – лазерным излучением с энергией облучения 1 мДж;
- 2 – бета-излучением изотопного источника в течение 30 мин.

Если сравнить кривые 1 и 2 на рисунке 2.9, можно увидеть, что при малых дозах бета-облучения (0,3 Gy) высокотемпературные пики не наводятся совсем. При этом для фемтосекундного облучения этого же образца с энергией лазерного импульса 1 мДж в кривой термовысвечивания высокотемпературные пики присутствуют. В этих условиях, как следует из сравнения кривых 1 и 2 запасенная и высвеченная светосумма (площади под кривыми) при фемтосекундном и электронном облучении были почти одинаковы. Здесь уместно поставить вопрос: почему для одного и того же

образца при фемтосекундном лазерном облучении эффективно создаются высокотемпературные пики, в отличие от электронного или рентгеновского облучения, хотя и то и другое облучение создает в веществе на первом этапе электронно-дырочные пары? На этот вопрос мы отвечаем следующим образом. Все дело в плотности возбуждения вещества.

При действии рентгеновского излучения, светосумма распределена по всему объему образца ( $2 \times 10^{-8} \text{ м}^3$ ), тогда как при действии лазерного излучения она распределена по малому объему шпуров ( $2,5 \times 10^{-15} \text{ м}^3$ ). Исследования показали, что вследствие малого объема филаментов размеры, которых в среднем составляют  $1,3 \times 35 \text{ мкм}$ , плотность фемтосекундного облучения в шпурах (местах филаментации лазерного излучения) на несколько порядков превышает плотность бета-облучения [246, 258]. Проведенные нами оценки, представленные в работах [246, 258], показали, что плотность возбуждения кристалла при действии лазерного излучения примерно в  $10^7$  раз выше, чем при действии рентгеновского излучения. Также, она примерно в  $10^4$  раза выше плотности возбуждения, обеспечиваемой использованным нами источником бета-излучения [246, 258].

Эксперименты по оценке величины поглощенной дозы в дозиметрических кристаллах LiF:Mg,Ti показали, что при облучении образца в режиме низкоапертурной внешней фокусировки (расстояние до местоположения фокуса внешней линзы  $L=2 \text{ см}$ ) единичным импульсом с энергией 5 мДж поглощенная доза  $D$  составляет 11,3 Гр. При воздействии на образец серией из 5 фемтосекундных импульсов величина поглощенной дозы достигает значений 55,7 Гр, а при увеличении числа импульсов до 10 происходит сверхлинейный рост поглощенной дозы до 925 Гр.

Эксперименты по исследованию ТСЛ дозиметрических кристаллов LiF:Mg,Ti свидетельствуют о том что, при их облучении фемтосекундным лазерным излучением эффективно запасаются высокотемпературные пики (см. рисунок 2.8). Эффективное запасание высокотемпературных пиков

наблюдали авторы в работе [253, 257] при облучении данного типа кристаллов высокоэнергетическими частицами ( $\alpha$ -частицами и ионами урана). Известно, что при таких видах радиационного воздействия помимо экситонных механизмов дефектообразования, существенную роль играют ударные механизмы и механизмы размножения электронных возбуждений с рождением вторичных экситонов вследствие воздействия первичных «горячих электронов». Процессы дефектообразования могут сопровождаться образованием «лавины» электронов в зоне проводимости. Для оценки возможного вклада лавинной ионизации в механизм высоконелинейной генерации первичных дефектов нами было проведено моделирование процесса многофотонной ионизации [256].

Ниже представлены результаты численного моделирования нарастания плотности твердотельной плазмы в кристалле LiF под действием лазерных импульсов с длительностью 50 фс, энергией 5 мДж, центральной длиной волны 950 нм, при площади поперечного сечения лазерного пучка 5 мм<sup>2</sup>. Смоделированы два случая. В первом учтена только многофотонно-туннельная ионизация, во втором случае дополнительно включен учет лавинной ионизации. Нарастание во времени плотности твердотельной плазмы описывается дифференциальным уравнением:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \left( W(E) + \frac{E^2 e^2}{2U \omega_0^2 m_e^* \tau_c} \rho \right) \left( 1 - \frac{\rho}{\rho_{max}} \right). \quad (2.1)$$

Здесь  $E$  – текущая амплитуда электрического поля лазерного импульса,  $\omega_0$  – центральная частота колебаний светового поля (в расчетах соответствует длине волны 950 нм в вакууме),  $\rho$  – плотность плазмы,  $\rho_{max}$  – предельная плотность плазмы ( $6 \times 10^{28} \text{ м}^{-3}$ ),  $e$  – заряд электрона,  $m_e^*$  – эффективная масса электрона,  $\tau_c$  – среднее время пролета электрона (3 фс),  $U$  – ширина запрещенной зоны (13,6 эВ),  $W(E)$  – скорость многофотонно-туннельной ионизации среды, определяемая при помощи формализма Келдыша [46-47].  
Временная форма импульса задается гауссианом:

$$E(t) = E_0 \exp\left(-\frac{t^2}{2\tau^2}\right). \quad (2.2)$$

Здесь  $E_0$  – пиковая амплитуда электрического поля импульса,  $\tau$  – параметр, определяющий длительность импульса.

Зависимость скорости многофотонно-туннельной ионизации от интенсивности света определена при помощи формализма Келдыша [46-47] и показана на рисунке 2.10. Вертикальные пунктирные линии на графике представляют условные границы между многофотонной ионизацией (слева, при относительно низких значениях интенсивности), туннельной (справа) и переходной областью (в центре).

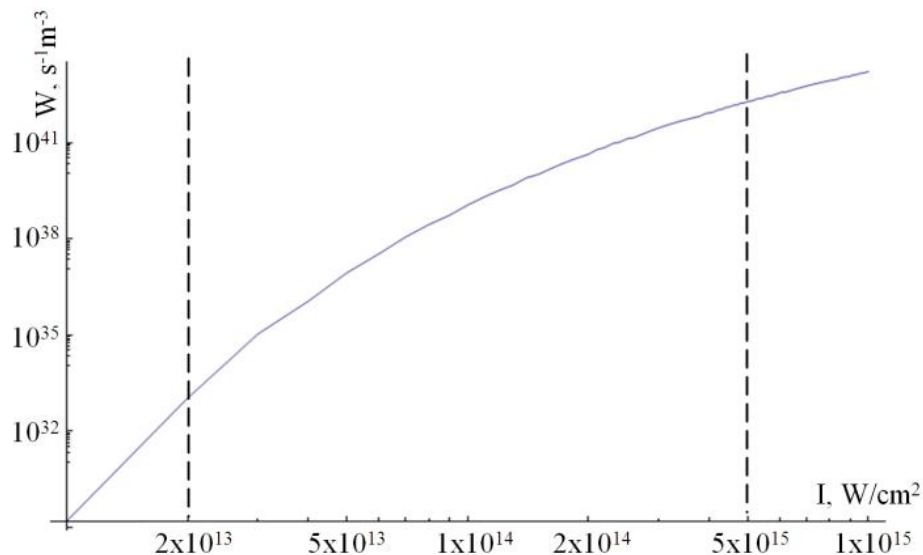


Рисунок 2.10 – Модельная зависимость скорости многофотонно-туннельной ионизации [256].

На рисунке 2.11 показаны расчётные зависимости плотности плазмы  $\rho$  от времени в ходе действия лазерного импульса с учетом лавинной ионизации и без учета. Для наглядности дополнительно показана зависимость амплитуды напряженности электрического поля от времени. Расчётные зависимости плотности плазмы от времени в ходе действия лазерного импульса с учетом лавинной ионизации показывают, что вклад

лавинной генерации в плотность электронно-дырочной плазмы может быть сопоставим с многофотонно-туннельным механизмом.

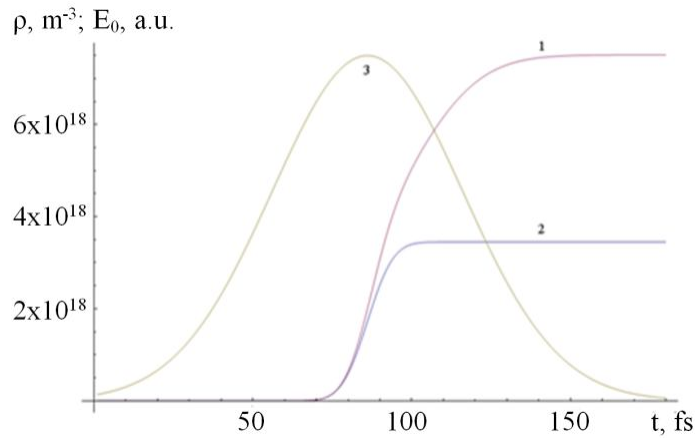


Рисунок 2.11 – Расчётные зависимости плотности плазмы  $\rho$  от времени в ходе действия лазерного импульса с учетом лавинной ионизации (1) и без учета (2). Для наглядности дополнительно показана зависимость амплитуды напряженности электрического поля от времени в относительных единицах (3).

Таким образом, теоретические расчеты показывают, что эффективное запасание высокотемпературных пиков, регистрируемое в кривых термостимулированной люминесценции, может быть связано с процессами лавинной ионизации в областях прохождения световых филаментов [256]. Экспериментально проверить теоретические результаты на данном этапе не представляется возможным. К вопросу о роли лавинной ионизации в процессах лазерного дефектообразования мы вернемся в следующей главе.

## 2.4 Пространственно-селективная термолюминесцентная спектроскопия дефектов, индуцированных фемтосекундным лазерным излучением в кристаллах фторида лития

Представленные выше экспериментальные результаты показали, что кристаллы фторида лития, облученные интенсивным фемтосекундным

лазерным излучением, эффективно запасают энергию, которую можно выделить при последующем нагреве в форме термостимулированной люминесценции. Поэтому нами была проведена серия экспериментов по исследованию механизмов запасания энергии фемтосекундного лазерного излучения в беспримесных кристаллах фторида лития с применением метода термостимулированной люминесценции [40-41, 259].

В первой серии экспериментов облучались образцы кристаллов LiF, представляющие собой квадратные пластинки размером  $10 \times 10$  мм и толщиной 5 мм. Условия облучения были аналогичны, описанным выше для дозиметрических кристаллов: режим низкоапертурной внешней фокусировки (расстояние до местоположения фокуса внешней линзы  $L=2$  см); длительность импульсов 50 фс; энергия в импульсе 5 мДж. Пластинки облучались последовательностью фемтосекундных лазерных импульсов, с количеством импульсов в серии 1, 5, 25, 125, 625, 3125 и 15625 соответственно. Для каждой из пластинок на специализированной установке в температурном диапазоне от 20 °С до 400 °С с постоянной скоростью нагрева 0,25 °С/с были записаны кривые термовысвечивания и определена величина запасенной светосуммы, как площадь под кривой.

При исследовании термического преобразования центров окраски в беспримесных кристаллах фторида лития для записи температурных зависимостей, как правило, используются единицы измерения температуры в градусах Цельсия [254-255]. Здесь мы не будем отступать от общепринятых обозначений. При интерпретации результатов исследований ТСЛ беспримесных кристаллов фторида лития мы будем сопоставлять полученные нами данные с данными работ А.П. Войтовича и Дж. Балдакини [254-255], в которых исследовалась термолюминесценция центров окраски в  $\gamma$ -облученных номинально чистых кристаллах фторида лития. В работах [254-255] было установлено соответствие между температурой разрушения основных типов центров окраски и термопиками в кривой термовысвечивания. Авторы [254-255] связывают: термопик при 164 °С с

разрушением  $F_3^+$  центров;  $F_3$  центры ( $R_1$  и  $R_2$ ) связаны с пиками при 193 и 228 °С ( $F_3$  центры ответственны за появление двух термопиков, вероятно, из-за их двойной структуры поглощения);  $F_2$  центры связаны с термопиком при 263 °С. Более высокотемпературные пики авторы связывают с комплексом агрегатных F и H центров, максимумы кривых термовысвечивания в диапазоне температур от 280-380 °С по их убеждению возможно связаны с рекомбинацией F-центров с примесями.

Кривые термовысвечивания кристаллов LiF, облученных серией из 25, 125, 625, 3125 и 15625 фемтосекундных лазерных импульсов представлены на рисунке 2.12. Основные максимумы кривых ТСЛ находятся в области 150, 250 и 380 °С, и обусловлены термическим разрушением  $F_3^+$ ,  $F_2$  и F центров соответственно. Полученные нами данные находятся в хорошем согласии с данными работ А.П. Войтовича и Дж. Балдакини [254-255]

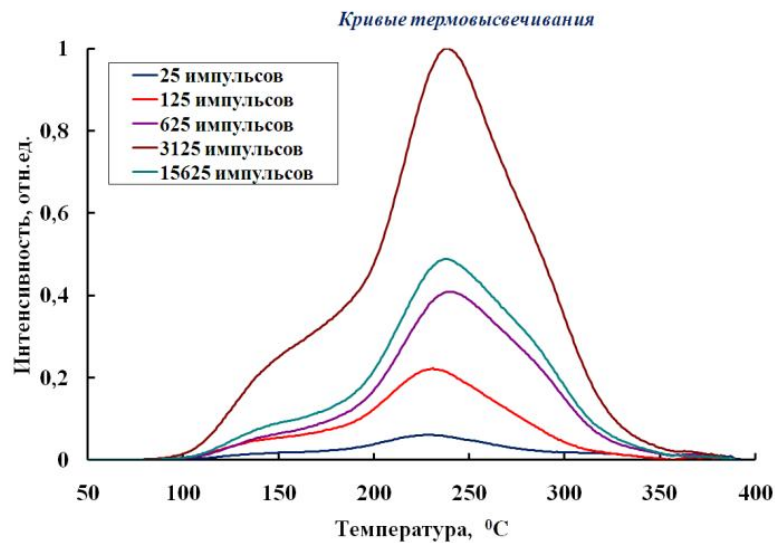


Рисунок 2.12 – Кривые ТСЛ кристаллов LiF, облученных различным числом импульсов фемтосекундного лазерного излучения.

Зависимость величины запасенной светосуммы, высвеченной кристаллами в процессе отжига, от числа импульсов лазерного облучения представлена на рисунке 2.13. Из представленных данных видно, что величина светосуммы термостимулированной люминесценции, высвеченной

облученными кристаллами, с ростом числа импульсов лазерного облучения вначале растет сверхлинейно, затем достигает максимума и далее снижается. Причины данного явления будут обсуждаться ниже.

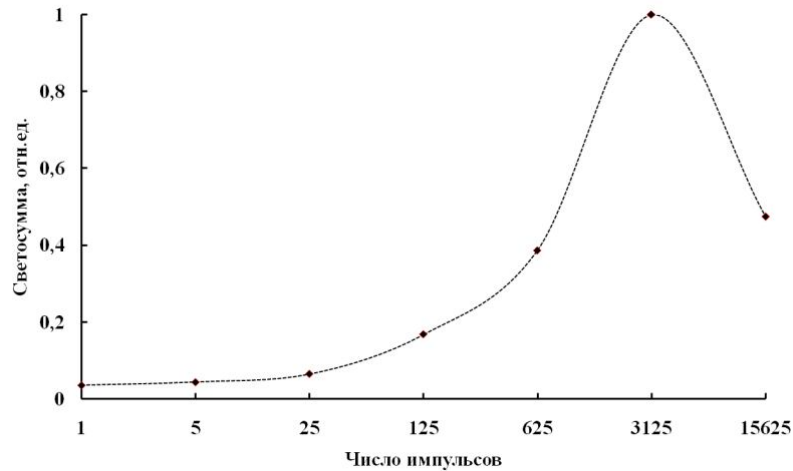


Рисунок 2.13 – Зависимость величины светосуммы ТСЛ, высвеченной кристаллами, от числа импульсов лазерного облучения.

Вторая серия экспериментов была направлена на исследование аксиального пространственного распределения запасенной кристаллом энергии фемтосекундного лазерного излучения. Для исследования аксиального (по направлению распространения лазерного излучения) пространственного распределения запасенной энергии была применена методика, основанная на явлении термостимулированной люминесценции (ТСЛ). Исследования проводились для четырех образцов, облученных серией (от 10 до 1000) фемтосекундных импульсов титан-сапфирового лазера с длительностью 50 фс и энергией 5 мДж, с максимумом спектра излучения на длине волны 950 нм. После облучения каждый образец был распилен на  $25 \div 30$  (в зависимости от общей длины исходного кристалла) пластинок толщиной порядка  $1,5 \div 2$  мм (см. рисунок 2.14). Для каждой из пластинок на специализированной установке в температурном диапазоне от  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  с постоянной скоростью нагрева  $0,25\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$  были записаны кривые термовысвечивания и определена величина запасенной светосуммы.

Определив значение светосуммы, запасенной в каждой из пластинок, мы построили зависимости аксиального пространственного распределения запасенной энергии в каждом из исследуемых образцов.

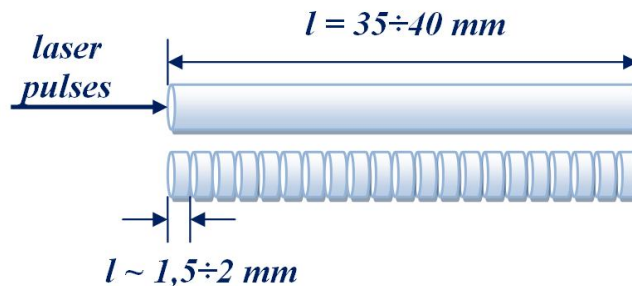
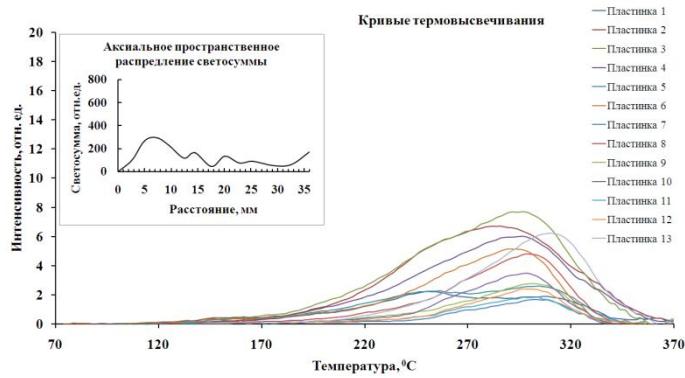


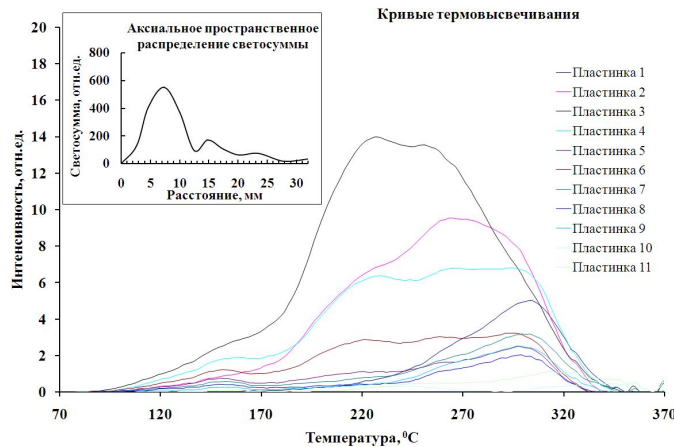
Рисунок 2.14 – Иллюстрация к методу пространственно-селективной термолюминесцентной спектроскопии.

Результаты исследования ТСЛ и аксиального пространственного распределения светосуммы в кристаллах облученных последовательностью фемтосекундных лазерных импульсов представлены на рисунке 2.15. В кривых термовысвечивания наблюдаются максимумы свечения в области температур  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $190 \div 220 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $260 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $280 \div 340 \text{ }^\circ\text{C}$ . Полученные нами данные хорошо согласуются с результатами исследования ТСЛ номинально чистых радиационно-окрашенных кристаллов фторида лития представленными в указанных выше работах [254-255].

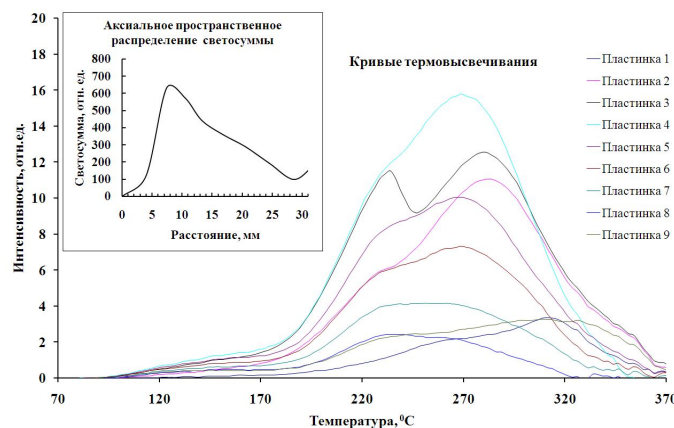
Представленные кривые аксиального пространственного распределения светосуммы (на вставках, рисунок 2.15) показывают, что максимальная величина светосуммы в исследуемых образцах увеличивается при увеличении энергии облучения от 5 мДж до 5 Дж. Своего максимального значения величина светосуммы в первых трех образцах достигает на расстоянии около 7 мм от поверхности образца, а в четвертом образце – ближе к поверхности, на расстоянии 4 мм. Это объясняется тем, что в процессе облучения фемтосекундными лазерными импульсами расстояние от поверхности кристалла до местоположения фокуса внешней линзы для первых трех образцов составляло 50 мм, а для четвертого – 30 мм.



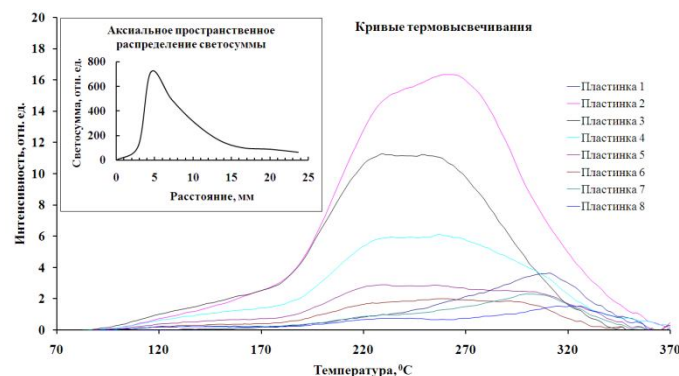
Образец 1 - расстояние до местоположения фокуса внешней линзы  $L=50$  мм, энергия облучения 50 мДж (10 импульсов)



Образец 2 - расстояние до местоположения фокуса внешней линзы  $L=50$  мм, энергия облучения 500 мДж (100 импульсов)



Образец 3 - расстояние до местоположения фокуса внешней линзы  $L=50$  мм, энергия облучения 5 Дж (1000 импульсов)



Образец 3 - расстояние до местоположения фокуса внешней линзы  $L=30$  мм, энергия облучения 5 Дж (1000 импульсов)

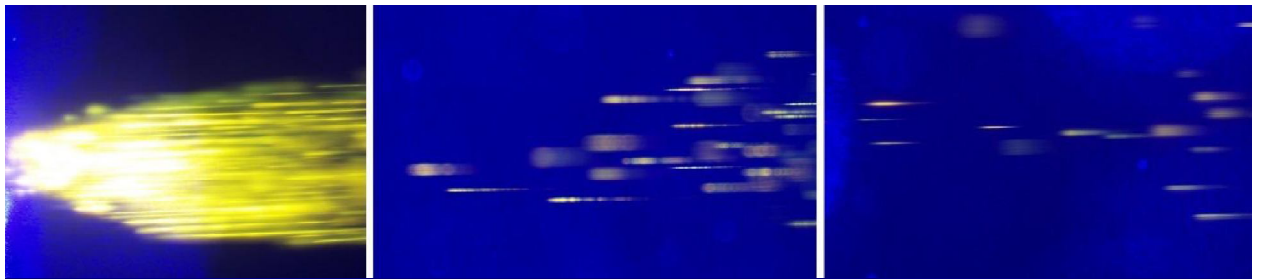
Рисунок 2.15 – Кривые термовысвечивания и аксиального пространственного распределения светосуммы (на вставках) образцов LiF, облученных сериями от 10 до 1000 фемтосекундных импульсов.

Следовательно, интенсивность фемтосекундного лазерного возбуждения для четвертого образца была больше и самофокусировка возбуждающего излучения в данном образце происходила раньше, ближе к его поверхности. По этой же причине, максимальное значение запасенной светосуммы в четвертом образце несколько больше, чем в третьем, который также был облучен серией из 1000 импульсов фемтосекундного лазерного излучения. Вместе с тем, отчетливо наблюдается эффект насыщения.

Полученные аксиальные зависимости показали, что в начальной части кристалла энергия не запасается. После действия единичных фемтосекундных импульсов лазерного излучения или их малых серий зависимости имеют «рваный», немонотонный характер. При увеличении числа импульсов зависимости запасенной светосуммы становятся гладкими и представляют собой несимметричную кривую с одним максимумом (рисунок 2.15). Для выяснения причин такого поведения этих зависимостей были проведены микроскопические исследования топографии каналов в кристалле, индуцированных фемтосекундными лазерными импульсами. Поскольку под действием этих импульсов в кристалле создаются люминесцирующие центры окраски, исследования проводились методами люминесцентной микроскопии с временным разрешением.

Фотографии пространственного распределения центров окраски в кристаллах, облученных одиночными фемтосекундными импульсами трех разных интенсивностей представлены на рисунке 2.16. Нерезкие расплывшиеся изображения отдельных шпуров относятся к шпурам, лежащим ближе и дальше от фокуса объектива. Направление распространения лазерного излучения слева–направо. Показаны головные части каналов. Шпуры и каналы визуализированы путем возбуждения фотолюминесценции продуктов фотохимических реакций, протекавших в ходе и после облучения фемтосекундными импульсами. Длина волны излучения, возбуждающего люминесценцию, - 450 нм. Изображения

получены в люминесцентном излучении с помощью обычного микроскопа Olympus IX 71.



$5,4 \times 10^{13} \text{ Вт/см}^2$

$1,9 \times 10^{12} \text{ Вт/см}^2$

$1,2 \times 10^{12} \text{ Вт/см}^2$

Рисунок 2.16 – Фотографии пространственного распределения центров окраски в кристаллах, облученных одиночными фемтосекундными импульсами трех разных интенсивностей.

Запасание светосуммы под действием титан-сапфирового лазера обусловлено высоконелинейными процессами возбуждения вещества и протекает в условиях самофокусировки и множественной филаментации возбуждающего излучения. В этих условиях пространственное распределение запасенной светосуммы может быть неоднородным и неравномерным вдоль направления распространения фемтосекундного лазерного излучения. Кривые аксиального распределения светосуммы в исследуемых образцах подтверждают этот факт. Неравномерное распределение светосуммы на данных кривых адекватно отражает неравномерность распределения концентрации центров окраски, визуально наблюдаемого на фотографиях люминесцирующих каналов, представленных на рисунках 2.16. По мере увеличения числа импульсов (10-1000) возбуждающего фемтосекундного лазерного излучения кривые аксиального распределения запасенной светосуммы имеют более равномерный вид, что свидетельствует о более равномерном характере пространственного распределения концентрации центров окраски с ростом числа импульсов возбуждения (см. рисунок 2.17).

Микроскопические исследования показали, что «рваный» немонотонный характер аксиальной зависимости запасенной светосуммы (рисунок 2.15, образец 1) определяется тем, что запасание происходит в областях самофокусирующихся филаментов лазерного излучения, которые на начальном этапе облучения имеют малые размеры и их количество невелико.

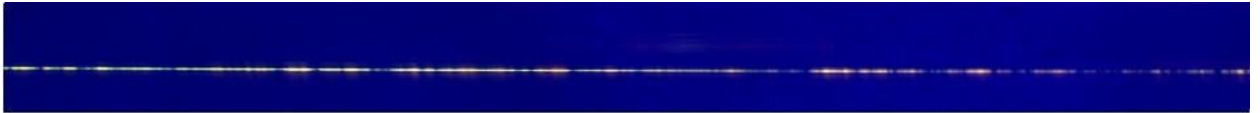


Рисунок 2.17 – Фотография одиночного пространственно обособленного шпура, образовавшегося в результате действия периодической последовательности из 1350 фемтосекундных импульсов.

С увеличением числа лазерных импульсов длина шпуров, наводимых филаментами в кристалле, а также их диаметры увеличиваются, а аксиальная зависимость запасенной энергии сглаживается (рисунок 2.15, образцы 3, 4). Отсутствие запасенной энергии в начальной части кристалла на рисунке 2.15 обусловлено тем, что запасание происходит только в условиях филаментации вследствие самофокусировки. В свою очередь, самофокусировка происходит на некотором расстоянии, соответствующем дистанции самофокусировки, поэтому наблюдается пространственная задержка в запасании энергии кристаллом.

Более детально исследование топографии дефектообразования облученных лазерным излучением образцов проводилось на высокочувствительном сканирующем конфокальном люминесцентном микроскопе с пикосекундным временным разрешением MicroTime 200 фирмы PicoQuant GmbH с пространственно-селективным время-коррелированным счетом одиночных фотонов. Результаты сканирования поперечного распределения интенсивности люминесценции в шпурах,

образовавшихся в результате действия последовательности фемтосекундных лазерных импульсов, представлены на рисунке 2.18.

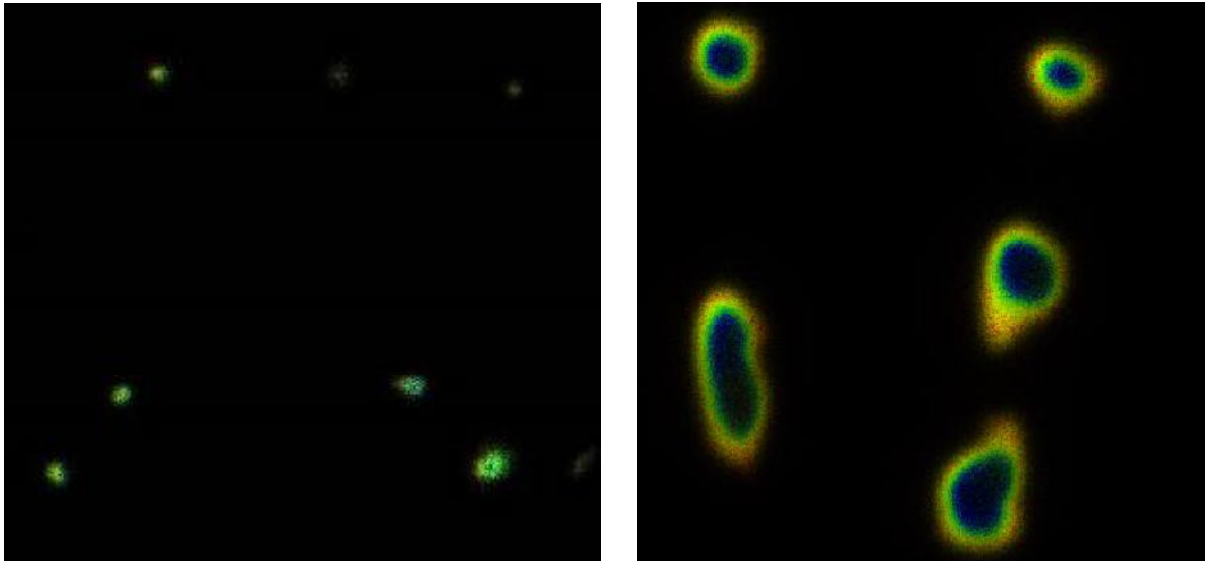


Рисунок 2.18 – Поперечное распределение интенсивности люминесценции центров окраски в шпурах, образовавшихся под действием лазерного облучения (микроскоп MicroTime 200, область сканирования 25x25 мкм): слева – 25 импульсов; справа – 1000 импульсов.

Выше было показано что, величина светосуммы термостимулированной люминесценции, высвеченной облученными кристаллами, с ростом числа импульсов лазерного облучения вначале растет сверхлинейно, затем достигает максимума и далее снижается (рисунок 2.13). Как показали результаты микро-спектрально-временного зондирования люминесценции по сечениям шпуров, наведенных лазерным излучением, обнаруженный эффект насыщения запасенной светосуммы обусловлен тем, что в центральной приосевой части шпуров концентрация, степень агрегации и номенклатура центров окраски больше, чем в периферийной части. Поэтому выход свечения агрегатных центров, играющих важную роль в термолюминесцентном процессе, на периферии выше, чем в приосевой области. Вместе с тем, диаметры шпуров и, следовательно, объемы их приосевых областей с малым выходом свечения увеличиваются с ростом

числа импульсов облучения, что вызывает ослабление интенсивности термостимулированной люминесценции.

На сегодняшний день общепринято рассматривать процессы термолюминесценции, протекающие в щелочно-галогидных кристаллах в рамках двух основных моделей [260-263]. Первая предусматривает, что F центры в ЩГК являются ловушками электронов, которые освобождаются в ходе термовысвечивания и рекомбинируют с дырками на центрах свечения. В рамках данной модели, предполагается, что кинетическими частицами в термолюминесцентном процессе являются электроны и дырки [260-261]. Однако, термовысвечивание сопровождается разрушением простых и сложных агрегатных центров окраски. Фактически восстанавливается регулярная решетка. В этих условиях естественно предположить, что явление термического преобразования центров окраски не ограничивается только процессами электронно-дырочной перезарядки. Вторая модель – мобильных интерстициалов, предложена в работах [262-263]. В рамках данной модели подвижными частицами, обеспечивающими перенос заряда, являются не электроны и дырки, а междоузельные атомы галогена. Свечение возникает при рекомбинации освобожденных интерстициалов с F или F агрегатными центрами. Различные пики формируются при термическом освобождении междоузельных атомов из ловушек разной природы. После рекомбинации восстанавливается регулярная решетка кристалла. В частности, авторы работ [254-255] при обсуждении механизмов термолюминесценции придерживаются модели мобильных интерстициалов. Анализ литературных данных [254-255, 260-263] показывает, что до конца не ясно, какие частицы освобождаются при высвечивании светосуммы термостимулированной люминесценции, а вопрос о природе кинетических частиц в термоактивационных процессах является предметом научной дискуссии.

Нами проведены исследования по спектральной развертке пиков термостимулированной люминесценции. Результаты представлены на рисунке 2.19. Эксперименты по спектральной развертке пиков ТСЛ показали,

что основной вклад в свечение вносят  $F_2$  центры. Это следует из вида приведенных на рисунке 2.20 спектров. Таким образом,  $F_2$  центры – это центры эмиссии в процессе ТСЛ.

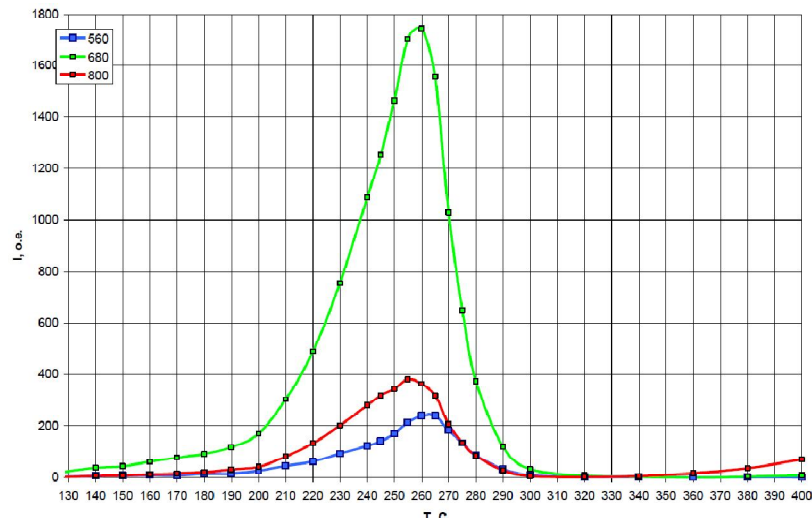


Рисунок 2.19 – Кривые термостимулированной люминесценции облученного кристалла LiF для различных спектральных интервалов регистрируемой люминесценции.

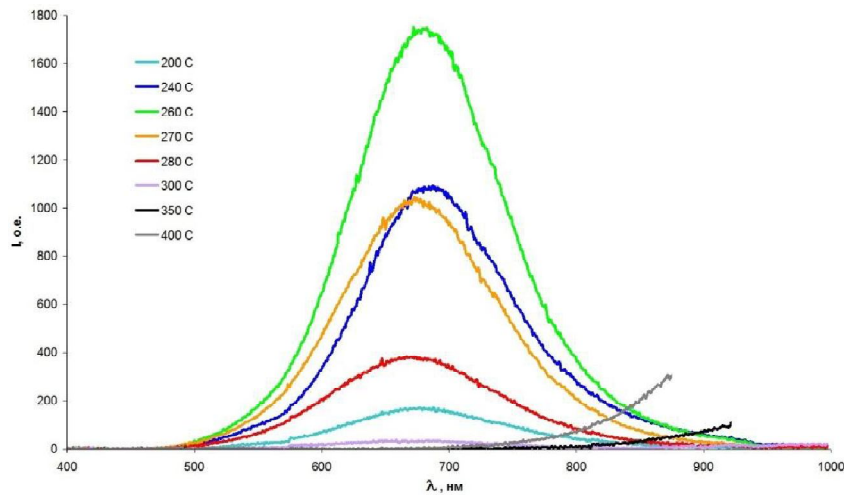


Рисунок 2.20 – Спектры термостимулированной люминесценции кристалла LiF при разных температурах, измеренные в процессе термовысвечивания.

Возникает вопрос о природе кинетических частиц и центров их рекомбинации, способных дать возбужденные  $F_2$  центры. Это основной

центр эмиссии, испускающий кванты люминесценции на конечном этапе термовысвечивания. Важно понять, какие частицы являются кинетическими, т.е. какие частицы освобождаются из мест локализации, и рекомбинируют с другими частицами, приводя к испусканию квантов ТСЛ, в нашем случае – фотонов люминесценции  $F_2$  центров.

Известно, что в области температур основных пиков ТСЛ в наших экспериментах происходит распад  $X_3^-$  центров в результате термического распада последних на I центры (междоузельные ионы фтора) и молекулы  $X_2^0$ . I центры обладают высокой подвижностью в области термопиков. Рекомбинируя с  $F_3^+$  центрами, они превращают их в  $F_2$  центры в возбужденном состоянии, т. е. в возбужденные центры эмиссии, которые обеспечивают характерный спектр свечения  $F_2$  центров, испускаемого в виде термостимулированной люминесценции, что наблюдается в эксперименте. Поэтому можно считать, что кинетическими частицами являются междоузельные ионы фтора (I центры), которые отщепляются от  $X_3^-$  центров. Такой механизм подтверждается данными, приведенными на рисунке 2.21.

Видно, что в температурной области, где регистрируется ТСЛ, наблюдается падение интенсивности фотолюминесценции  $F_3^+$  центров, связанное с уменьшением их концентраций. Также видно, что время затухания фотолюминесценции при этом не меняется. Поэтому можно полагать, что центры окраски здесь распадаются не самопроизвольно за счет температурного воздействия, а разрушаются именно вследствие рекомбинации с кинетическими частицами, т. е. междоузельными ионами. Одновременно последние разрушают и  $F_2$  центры, превращая их в F центры.

Таким образом, нами предложен новый оригинальный метод пространственно-селективной термолюминесцентной спектроскопии, основанный на получении кривых термовысвечивания с пространственно разделенных (с шагом около  $1,5 \div 2$  мм) точек вдоль канала, индуцированного излучением фемтосекундного лазера. Метод позволяет получить аксиально-пространственное распределение энергии, аккумулированной в кристалле.

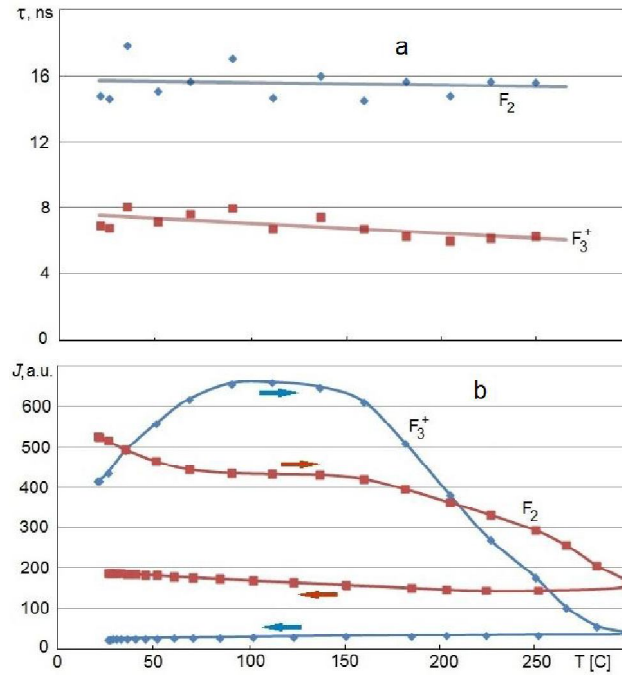


Рисунок 2.21 – Температурные зависимости постоянных времени затухания: (а) – отдельных временных компонентов люминесценции и интенсивностей отдельных спектральных полос люминесценции  $F_2$ ,  $F_3^+$  центров; (б) – в ходе нагрева и охлаждения (отмечено стрелками).

Аксиальные зависимости распределения светосуммы, запасенной кристаллом в процессе фемтосекундного лазерного облучения, адекватно отражают пространственное распределение концентрации люминесцирующих дефектов в индуцированном канале. Положение максимального значения аксиального распределения соответствует эффективной дистанции самофокусировки лазерного излучения. По мере увеличения числа импульсов лазерного воздействия область максимальной концентрации дефектов увеличивается вдоль направления распространения лазерного излучения. При увеличении числа импульсов в серии до 15625 происходит спад величины запасенной светосуммы, обусловленный эффектом насыщения и последующими процессами фототермического разрушения дефектов. Показано, что основным центром эмиссии в процессе ТСЛ являются  $F_2$  центры, а кинетическими частицами, по всей видимости,

являются междоузельные ионы фтора (I центры), которые отщепляются от  $X_3^-$  центров.

## **2.5 Физическая модель образования центров окраски в кристалле фторида лития при его облучении фемтосекундными лазерными импульсами**

Представленные выше результаты однозначно указывают на то, что под действием фемтосекундного лазерного излучения ближней инфракрасной области спектра в широкозонных кристаллах фторида лития эффективно создаются центры окраски, характерные для радиационно-окрашенных кристаллов данного типа. Однако при облучении кристаллов интенсивными фемтосекундными лазерными импульсами имеется ряд особенностей по сравнению с облучением рентгеновским излучением (и другими видами радиации). Во-первых: энергия, подводимая к кристаллу при лазерном облучении единичными импульсами, поглощается за время 50 фс, тогда как облучение кристаллов рентгеном может длиться несколько часов. Во-вторых: энергетический спектр фотонов рентгеновского излучения гораздо шире, чем для фемтосекундного лазерного излучения. В-третьих: при облучении рентгеном происходит относительно равномерное воздействие излучения по всей поверхности (объему) образца (о чем свидетельствует однородное распределение индуцируемых дефектов), тогда как при фемтосекундном облучении дефектообразование носит локальный характер, в местах, где происходит самофокусировка и множественная филаментация лазерного излучения.

Известно, что первым этапом в формировании центров окраски является создание электронно-дырочных пар, а энергия, необходимая для их создания, больше ширины запрещенной зоны, которая для фторида лития составляет порядка 13-14 эВ. Энергия фотона, соответствующая излучению фемтосекундного титан-сапфирового лазера с  $\lambda = 950$  нм составляет  $\sim 1,3$  эВ.

Следовательно, образование центров окраски в исследуемых кристаллах происходит вследствие многофотонного поглощения электронной подсистемой вещества энергии лазерного излучения с образованием электронно-дырочных пар, в результате самофокусировки и филаментации возбуждающего фемтосекундного лазерного излучения. Механизм создания центров окраски под действием фемтосекундного лазерного излучения включает высоконелинейную генерацию электронно-дырочных пар в области прохождения филаментов, их рекомбинацию с образованием анионных экситонов, распад экситонов на френкелевские дефекты по механизму Лущика-Витола-Херша-Пули, их перезарядку, миграцию и агрегацию [42].

В средах с экситонным механизмом образования первичных дефектов (с последующим образованием стабильных центров окраски) при воздействии фемтосекундного лазерного импульса, можно выделить три стадии процесса взаимодействия после самофокусировки (см. рисунок 2.22):

1). Фотоионизация первичного электрона в зону проводимости из валентной зоны, такой переход включает в себя многофотонную ионизацию и/или эффект туннелирования, в зависимости от величины параметра Келдыша  $\gamma$  может преобладать тот или другой эффект.

2). Первичный электрон в гигантском поле фемтосекундного импульса приобретает энергию и взаимодействуя с другими электронами остова решетки, порождает «лаvinу» электронов в зоне проводимости и дырок в валентной.

3). По мере потери энергии (охлаждения) электронно-дырочного газа в среде образуются короткоживущие связанные состояния электрона и дырки – экситоны, которые автолокализуются и распадаются с образованием первичных дефектов и последующим (вследствие диффузии) образованием стабильных центров окраски.

Первые две стадии происходят в электронной подсистеме кристалла за время действия фемтосекундного импульса и сопровождаются генерацией электронно-дырочных пар [43]:



Более подробно базовые механизмы фотоионизации диэлектрических кристаллов, реализующиеся в наших экспериментах будут рассмотрены в следующей главе.

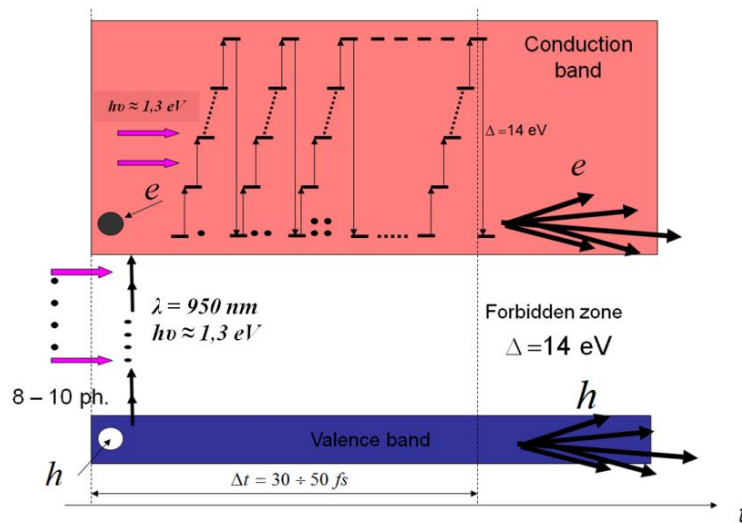
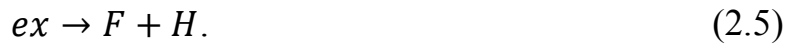


Рисунок 2.22 – Иллюстрация процессов многофотонной ионизации диэлектрических кристаллов, сопровождающиеся генерацией электронно-дырочных пар.

Механизм образования первичных френкелевских дефектов при распаде автолокализованного экситона в щелочно-галогидных кристаллах схож и не зависит от способа создания экситона, будь то  $\gamma$ -облучение, рентген, ВУФ, двухфотонное возбуждение эксимерным лазером или как в нашем случае облучение фемтосекундными лазерными импульсами. Данный механизм хорошо известен и был подробно рассмотрен в первой главе. Механизм образования F, H пары френкелевских дефектов иллюстрирует рисунок 1.12. В ЩГК у автолокализованного экситона дырочная компонента локализована на двух анионных узлах решетки и автолокализованный

экситон представляет собой двухгалоидную молекулу  $(X_2^-)_{aa}^+$  около которой находится электрон. Образование F, H пары происходит в результате протекания реакции (1.2). Данный процесс можно представить в виде [43]:



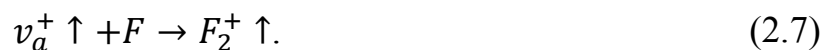
H – центры в кристаллах фторида лития не имеют краудионной конфигурации. Образование  $\alpha$ , I пары в кристалле LiF происходит в результате хорошо известного процесса туннельной перезарядки F, H пар френкелевских дефектов в ЩГК [20].

По-видимому,  $V_k$  центры появляются уже на самых ранних стадиях процесса дефектообразования, поскольку для их создания нужна минимальная перестройка решетки кристалла. Напомним, что  $V_k$  центр в LiF представляет собой молекулярный ион фтора  $X_2^-$ , т.е. два иона галоида находящиеся в несколько смещенных положениях относительно регулярных анионных узлов, расстояние между ядрами фтора примерно на 30% меньше, чем между регулярными узлами.

Ряд экспериментальных данных по облучению ЩГК рентгеном, ВУФ, двухфтонным возбуждением эксимерного лазера свидетельствует о том, что помимо создания АФД в кристаллах образуются и КФД [20]. Луцкич, Витол и Эланго высказали гипотезу, что КФД рождаются в ЩГК при прямом распаде автолокализованного экситона по реакциям (1.15) и (1.16) [20]. Нам представляется, что данная модель образования первичных катионных дефектов наиболее соответствует экспериментальным данным и следует ожидать, что приведенный выше механизм распада автолокализованного экситона работает и при облучении фемтосекундными лазерными импульсами кристаллов LiF.

Таким образом, на третьей стадии при распаде автолокализованного экситона рождается ряд подвижных при комнатной температуре первичных дефектов, как в анионной, так и в катионной решетке кристалла. Первичным процессом дефектообразования является распад экситона на нейтральную

френкелевскую пару: на F и H центры. Перезарядка этих центров в ходе облучения приводит к образованию междуузельного иона фтора (I центра) и анионной вакансии. При комнатной температуре эти дефекты, кроме F центра, подвижны и, следовательно, являются кинетическими частицами, обеспечивающими перенос вещества и заряда наряду с электронами и дырками. Кроме того, известно, что дырки и междуузельные атомы формируют молекулы и молекулярные ионы из двух или трех атомов фтора, располагающиеся в одной, двух или трех вакансиях разного знака. Из подобных центров при комнатной температуре подвижны  $V_k$ ,  $V_F$  и  $V_t$  центры. Следовательно, они тоже являются кинетическими частицами, способными в ходе облучения участвовать в процессах преобразования дефектов.  $X_3^-$  центры стабильны до 570 К [159]. Из электронных агрегатных центров в первую очередь образуются  $F_2^+$  центры благодаря присоединению подвижных анионных вакансий (время жизни 1÷10 мин) к F центрам. Сами  $F_2^+$  центры тоже являются кинетическими частицами (время жизни ~ 6 часов), прыжковая диффузия которых обеспечивает создание  $F_3^+$  и более сложных электронных центров окраски. Известно, что в кристаллах, облученных при комнатной температуре, после окончания облучения в течение ~ 1 мин. наблюдается рост  $F_2^+$  полосы поглощения [43]. Механизм этого процесса в литературе трактуется однозначно – происходит ассоциация накопившихся анионных вакансий, подвижных при комнатной температуре, с F центрами. В результате возникают  $F_2^+$  центры [1]:



Это первый элементарный процесс агрегации. В ходе сближения  $F_2^+$  с другими электронными центрами, происходит их ассоциация с образованием  $F_3^+$  центров, идет диффузионно-контролируемая туннельная рекомбинация, что приводит к росту числа  $F_2$  центров окраски с одновременным спадом  $F_2^+$ -полосы [1, 43]:



Полученные спектры люминесценции для образца облученного 5 фемтосекундными импульсами (кривая 1 на рисунке 2.6) показывают, что для использованного режима облучения, когда вся поглощенная доза энергии вводилась за время меньше времени жизни анионных вакансий  $\tau_{обл} \ll \tau_a^+$ , номенклатура образованных центров наиболее проста. Это обусловлено тем, что в ходе облучения процессов агрегации еще нет. Следовательно, электроны и дырки, возникающие под действием возбуждающего лазерного излучения, не могут быть захвачены агрегатными центрами. Агрегация происходит уже после окончания облучения, поэтому процессы электронно-дырочной перезарядки практически исключены. В этих условиях уже после облучения образуются  $F_2^+$  центры, которые затем в результате ассоциации с F центрами дают  $F_3^+$  центры окраски.  $F_3^-$  центры образоваться не могут. Действительно, их полос в спектрах люминесценции нет (рисунок 2.6, кривая 1). Тем более не могут образоваться  $F_3^-$  центры окраски, а также более сложные агрегатные и коллоидные центры. Образовавшиеся в ходе релаксации  $F_2$  центры создаются в меньших концентрациях, чем  $F_3^+$  центры окраски. Под воздействием длительного лазерного облучения, т.е. когда в ходе облучения успевают образоваться  $F_2^+$  центры, и включаются процессы их перезарядки, при этом формирующиеся центры окраски могут трансформироваться в другие центры. Поэтому соотношение различных типов центров окраски в кристалле зависит от интенсивности и длительности облучения, что подтверждается проведенными нами исследованиями.

## **2.6 Влияние локального нагрева вещества на процессы агрегации и коагуляции при лазерном дефектообразовании в условиях филаментации возбуждающего излучения**

Результаты представленных выше экспериментальных исследований показали, что эффективность процессов лазерного дефектообразования зависит от условий взаимодействия лазерного излучения с кристаллом. Характер протекающих в кристаллической среде процессов определяют характеристики фемтосекундного излучения и условия возбуждения, т.е. длина волны, энергия, длительность и частота следования импульсов лазерного излучения, и схема фокусировки. При проведении экспериментов по изучению механизмов лазерного дефектообразования локальный нагрев в областях прохождения световых филаментов может оказывать существенное влияние на протекание изучаемых процессов, а следовательно, и на интерпретацию результатов экспериментов. В работе [256] нами было сделано предположение, что эффективное образование дефектов дырочно-интерстициального типа, представляющие собой молекулярные ионы галоида, размещенные в двух анионных и одной катионной вакансиях, может быть обусловлено, как процессами лавинной ионизации, так и локальным нагревом в областях прохождения световых филаментов.

Нагрев материала в процессе фемтосекундного лазерного возбуждения может привести к термооптической модификация показателя преломления, изменению эффективности образования центров окраски, трансформации центров окраски, макроскопическому разрушению кристаллической решетки. В работе [264] представлена расчетная модель, предложенная Кузнецовым А.В. для оценки аккумуляции тепловой энергии в местах локализации световых филаментов при взаимодействии последовательности импульсов фемтосекундного лазерного излучения с кристаллами фторида лития.

Трансформация энергии возбужденной электронной подсистемы в тепловую энергию происходит за время, существенно большее, чем время действия фемтосекундного лазерного импульса. С другой стороны, длительность данной трансформации имеет порядок пикосекунд, что значительно меньше как периода повторения импульсов в типичном эксперименте ( $10^{-3} \div 10^{-1}$  с), так и характерного времени тепловой диффузии. Это позволяет нам ввести упрощение и считать нагрев мгновенным.

Для оценки роли тепловых эффектов важно оценить два параметра. Во-первых, амплитуду нагрева в начальный момент времени. Нагревом  $T$  мы называем повышение температуры относительно исходной (до облучения). Во-вторых, время тепловой диффузии в пространстве, окружающем материал.

Сделаем максимальную оценку начального нагрева вещества на оси филамента  $T_{\max}$  после действия единичного лазерного импульса. Предположим, что импульс сформировал максимальную плотность плазмы из электронов в зоне проводимости порядка  $10^{21}$  см<sup>-3</sup> (максимальная оценка, соответствующая предпробойной плотности плазмы). Зная энергию электронно-дырочных пар и удельной теплоёмкости кристалла LiF (1562 Дж кг<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>) легко рассчитать, что если бы вся энергия плазмы с данной плотностью перешла в тепло, температура материала увеличилась бы приблизительно на 500 К.

Процесс пространственного перераспределения нагрева  $T(x,y,z,t)$  описывается уравнением тепловой диффузии, имеющего следующий общий вид:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k}{c\rho} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \frac{q}{c\rho}, \quad (2.10)$$

где  $k$  – теплопроводность,  $c$  – удельная теплоемкость,  $\rho$  – плотность,  $q(x,y,z,t)$  – источник тепла. Для задачи с мгновенным нагревом в начальный момент времени можно исключить источник тепла, добавив начальное условие для температуры:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k}{c\rho} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right), \quad T(x, y, z, t = 0) = T_0(x, y, z). \quad (2.11)$$

Для аналитического решения задачи о перераспределении нагрева в пространстве внесем два упрощающих предположения, основанных на экспериментальных фактах. Во-первых, поскольку длина филамента (десятки и сотни мкм) на  $2 \div 3$  порядка превышает толщину филамента ( $2 \div 3$  мкм), в упрощенной модели можно рассматривать филамент бесконечной длины. Во-вторых, согласно эксперименту, поперечный профиль следа филамента из центров окраски хорошо аппроксимируется гауссианом. Пусть бесконечно длинный филамент ориентирован вдоль оси  $z$ . Соответствующее слагаемое в правой части уравнения (2.11) тогда исчезает:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right). \quad (2.12)$$

Здесь введено обозначение  $a = k/c\rho$ . Начальный профиль нагрева зададим в следующей форме:

$$T_0(x, y) = T_{max} \exp \left( -\frac{x^2 + y^2}{r_0^2} \right). \quad (2.13)$$

Можно показать, что решение уравнения (2.12) с начальным условием (2.13) имеет вид:

$$T(r, t) = T_{max} \frac{r_0^2}{4at + r_0^2} \exp \left( -\frac{r^2}{4at + r_0^2} \right). \quad (2.14)$$

Здесь введена радиальная координата  $r$ . Таким образом, отношение нагрева на оси филамента в момент времени  $t$  к нагреву в начальный момент равно:

$$\frac{r_0^2}{4at + r_0^2}. \quad (2.15)$$

Пространственное распределение нагрева после действия  $n$  импульсов, повторяющихся с периодом  $\Delta t$  определяется суммой:

$$T_n(r, n\Delta t) = \sum_{i=1}^n T(r, i\Delta t). \quad (2.16)$$

На рисунке 2.23 представлена зависимость температуры  $T$  на оси единичного филамента от числа импульсов  $n$  в случае облучения кристалла последовательностью импульсов с частотой повторения 1 кГц. Подразумевается нагрев в момент времени перед действием последующего импульса.

Кроме того, получена зависимость величины нагрева от числа импульсов в центре массива из  $30 \times 30$  филаментов с шагом 20 мкм (см. рисунок 2.24). Данный модельный пример соответствует множественной филаментации.

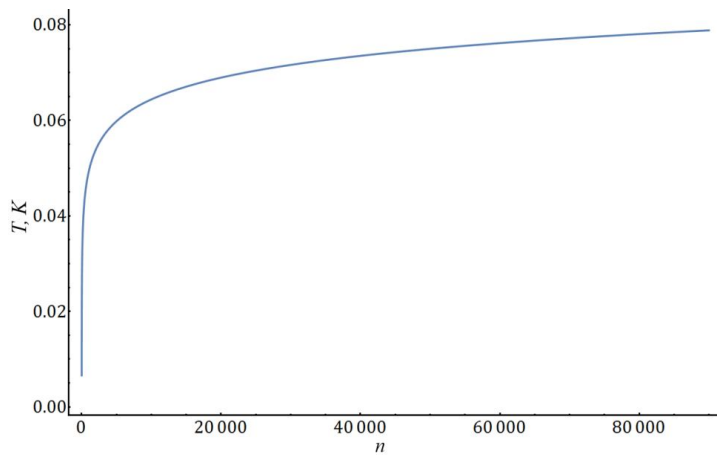


Рисунок 2.23 – Зависимость температуры  $T$  на оси единичного филамента от числа импульсов  $n$ .

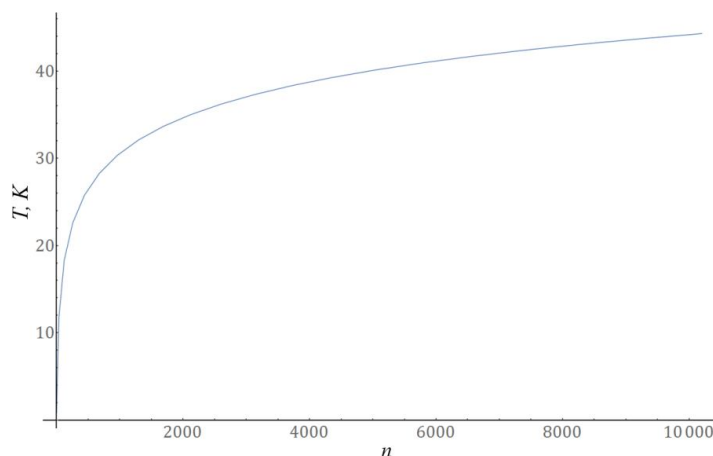


Рисунок 2.24 – Зависимость температуры  $T$  в центре массива  $30 \times 30$  филаментов от числа импульсов  $n$ .

Исходя из представленных теоретических расчетов, можно достаточно уверенно сказать, что нагрев материала недостаточен для термооптического эффекта как в случае единичной филаментации, так и в случае множественной.

Термооптический коэффициент  $dn/dT$  для LiF составляет  $1.7 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  [265]. Таким образом, термическое изменение показателя преломления по порядку величины оказывается меньше керровской добавки  $n_2I$ , имеющей порядок величины  $10^{-3}$ . Остаточный нагрев перед действием каждого последующего импульса недостаточен для заметного влияния на эффективность образования центров окраски. Однако кратковременный начальный нагрев, имеющий длительность порядка 1 мкс, может достигать сотен градусов и может оказаться достаточным для влияния на эффективность образования первичных дефектов и центров окраски.

В основе методики наших экспериментальных исследований лежит определение соотношения интенсивностей полос поглощения простых и агрегатных центров окраски в спектрах облученных кристаллов [266]. Используя данную методику, мы ориентировались на результаты работы [170], где были исследованы закономерности диффузии и агрегации собственных дефектов и проведены измерения кинетики агрегации центров окраски при различных температурах отжига, превышающих температуру подвижности анионных вакансий в диэлектрических кристаллах фторида лития.

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 12×5 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 2.25.

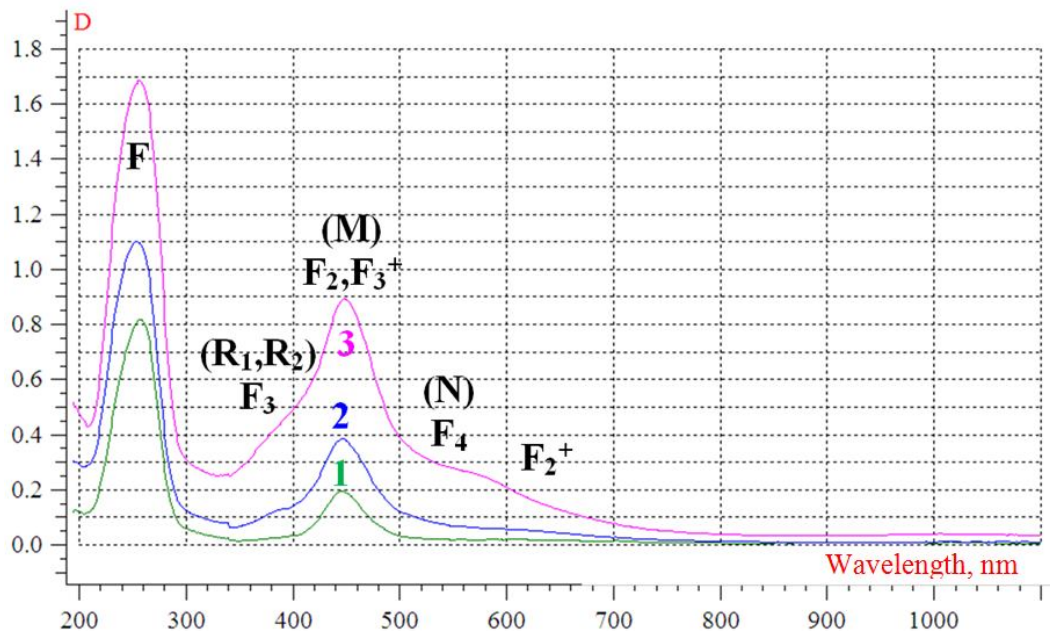


Рисунок 2.25 – Спектры поглощения наведенных лазерным излучением центров окраски. Обозначены типы образующихся центров окраски, ответственных за регистрируемые спектральные полосы.

Из представленного на рисунке 2.25 (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 в ходе облучения

процессов агрегации еще нет. Следовательно, электроны и дырки, возникающие под действием фемтосекундного лазерного излучения в результате многофотонной ионизации, не могут быть захвачены агрегатными центрами. Агрегация происходит уже после окончания облучения, поэтому процессы электронно-дырочной перезарядки практически исключены. В этих условиях уже после облучения образуются  $F_2^+$  центры, которые затем в результате ассоциации с F центрами дают  $F_3^+$  ЦО. По окончании релаксационных процессов после облучения реализуется максимально возможное отношение концентрации  $F_3^+$  центров к концентрации  $F_2$  центров.  $F_3$  центры образоваться не могут, их полос в спектре поглощения нет. Тем более не могут образоваться  $F_3^-$  ЦО, а также более сложные агрегатные и коллоидные центры.

Для случая, когда время облучения составляло 9 ns (9 импульсов на шаг) в спектре поглощения (кривая 3 на рисунке 2.25) 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.

Вместе с этим, обращает на себя внимание изменение соотношений 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 может быть обусловлено локальным

нагревом кристалла в местах прохождения световых филаментов. В результате этого ускоряются процессы агрегации и коагуляции дефектов.

Выше теоретически было показано, что существенное накопление тепла, возможно, при частоте повторения лазерных импульсов  $10^3$  Гц в случае множественной филаментации с высокой плотностью филаментов, что и было реализовано в наших экспериментах. Проведенные нами расчеты показали, что в канале (толщина канала 1,8 мм, длина 15 мм), сформированном единичным фемтосекундным лазерным импульсом с энергией 5 мДж (рисунок 2.9), температура в одиночном филаменте достигает значений 480 К [266]. В совместной работе А.П. Войтовича, Е.Ф. Мартыновича, Р. Монтерели и Дж. Балдакини с соавторами [170] получены экспериментальные зависимости времени жизни анионных вакансий и  $F_2^+$  центров от температуры. Данные зависимости представлены на рисунке 2.26.

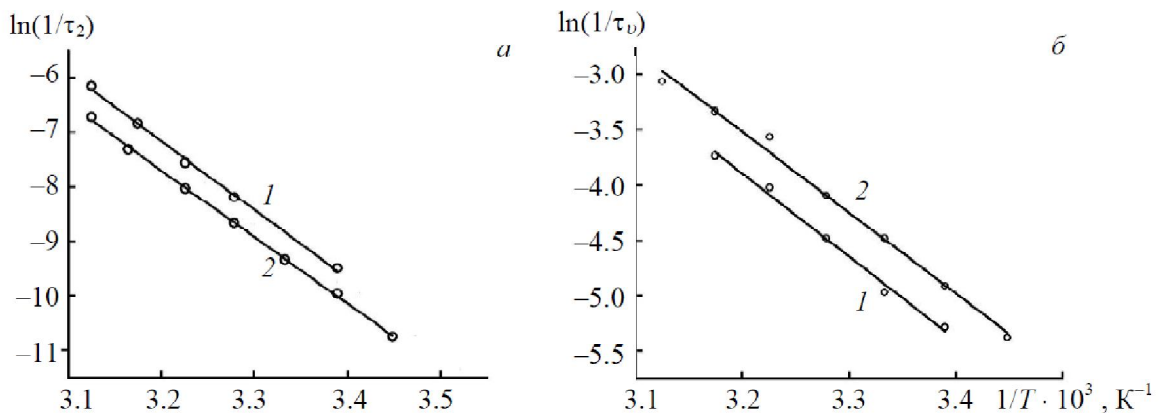


Рисунок 2.26 – Зависимости  $\ln(1/\tau) = f(1/T)$  для центров  $F_2^+$  (а) и вакансий (б): точки – экспериментальные данные; линии – линейная аппроксимация [170].

Выполнив экстраполирование зависимостей  $\ln(1/\tau) = f(1/T)$  для анионных вакансий и  $F_2^+$  центров окраски, представленных на рисунке 2.26, мы определили, как изменятся кинетические характеристики для данных типов дефектов при повышении температуры до 480 К. Время жизни  $F_2^+$

центров окраски при данной температуре по нашим оценкам составляет 14,2 мс, что на шесть порядков меньше, чем при температуре 300 К [170]. Время жизни анионных вакансий на четыре порядка меньше, чем при температуре 300 К и составляет 2,5 мс.

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 течении 20 мин и в процессе дальнейшей релаксации в отсутствие фемтосекундного возбуждения в течении 40 мин (см. рисунок 2.27). Для возбуждения люминесценции использовался лазер подсветки с длиной волны излучения 405 нм.

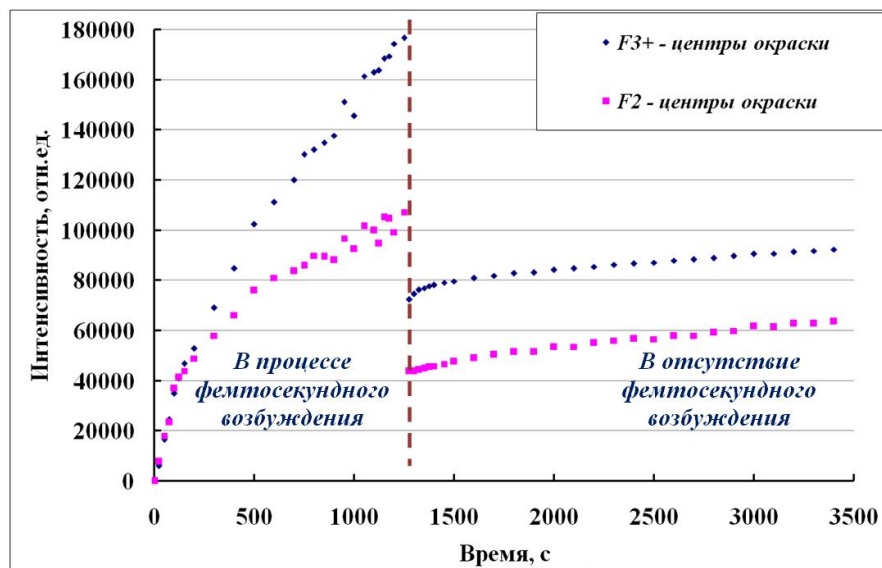


Рисунок 2.27 – Динамика изменения интенсивности люминесценции для  $F_2$  и  $F_3^+$  центров.

Представленные на рисунке 2.27 экспериментальные данные показывают, что появление первых центров окраски в процессе лазерного дефектообразования происходит в течении 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 с одинаковой скоростью.

Процессы ассоциации сложных агрегатных  $F_2$ ,  $F_3$ ,  $F_4$  центров окраски приводят к давно известному и хорошо изученному в ЦГК явлению образования коллоидных металлических частиц размером в сотни ангстрем [173-174]. Для исследования микроструктуры в поперечном сечении канала индуцированного фемтосекундным лазерным излучением мы облучили кристалл серией из 3000 импульсов титан-сапфирового лазера, генерирующим импульсы длительностью 50 фс, с частотой следования 10 Гц и энергией около 5 мДж, максимум спектра излучения данного лазера находится на длине волны 950 нм.

Исследование микроструктуры в поперечном сечении каналов индуцированных фемтосекундным лазерным излучением в кристалле фторида лития проводились на сканирующем зондовом микроскопе Certus Light. В основном режиме СЗМ Certus работает как атомно-силовой микроскоп. Для исследований использовался полуконтактный режим сканирования. Результаты исследований представлены на рисунке 2.28.

Данные атомно-силовой микроскопии однозначно указывают на то, что конечным процессом агрегации дефектов в кристаллах LiF при их длительном облучении фемтосекундными лазерными импульсами является образование коллоидов щелочного металла. Распределение по размерам наночастиц частиц коллоидного металла близко к логнормальному, что полностью согласуется с данными работы Ю.А. Эксманиса [267]. Размер большинства наночастиц находится в интервале от 50÷90 нм. Представленные на рисунке 2.28 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.

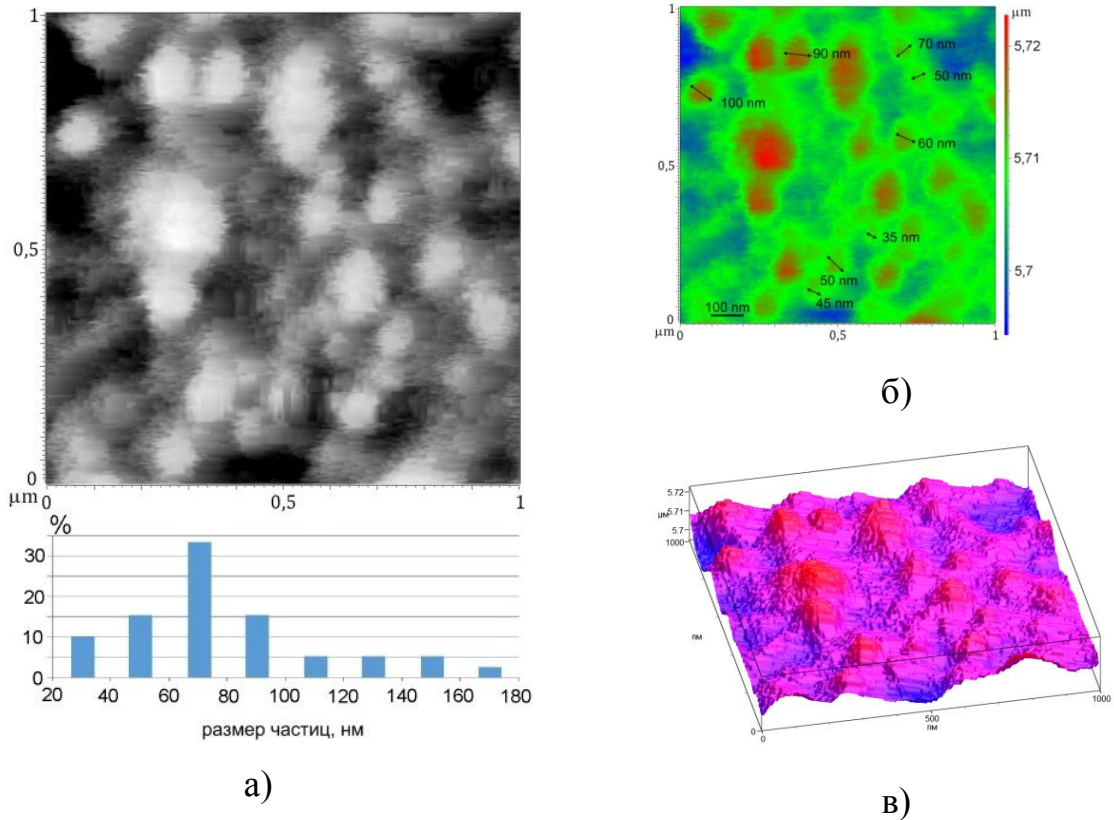


Рисунок 2.28 – Результаты атомно-силовой микроскопии:

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

Кроме методов атомно-силовой микроскопии образование коллоидных наночастиц лития можно регистрировать методом оптической спектроскопии плазмонного резонанса, по наличию соответствующих полос в спектрах поглощения облученных кристаллов. Для корректной интерпретации результатов при изучении механизмов формирования металлических наночастиц в процессе лазерного возбуждения, мы сопоставили их с данными, полученными при ионной имплантации кристаллов ионами LiF и

KCl Li<sup>+</sup>. Спектры поглощения кристаллов облученных ионами лития показаны на рисунке 2.29. Более подробно свойства кристаллов фторида лития, имплантированных ионами некоторых металлов, рассмотрены нами в работе [258].

Представленные на рисунке 2.29 данные позволяют однозначно интерпретировать полосы поглощения в области 500-510 нм в кристаллах, имплантированных ионами Li<sup>+</sup>, как полосы плазмонного резонанса наночастиц лития. В спектрах поглощения облученных фемтосекундным лазерным излучением кристаллов данная полоса перекрывается с M и N - полосами поглощения (см. рисунок 2.10), что существенно затрудняет задачу определения наличия наночастиц коллоидного металла.

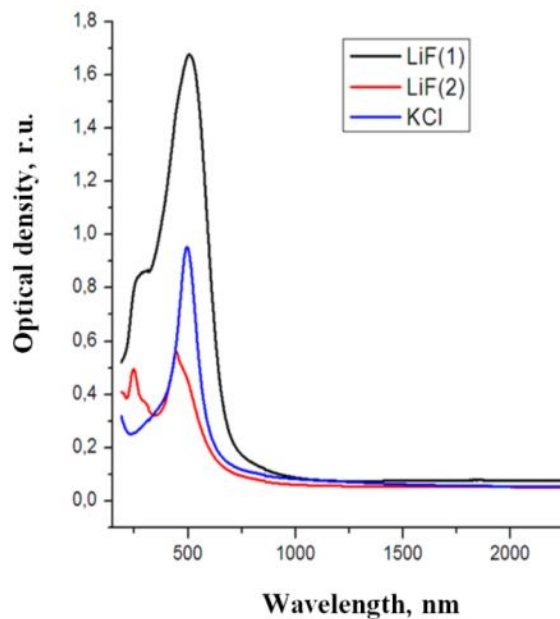


Рисунок 2.29 – Спектры поглощения кристаллов LiF и KCl (1), облученных ионами Li<sup>+</sup> с флюенсом  $1.5 \cdot 10^{15}$  (2) и  $5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> (1).

В работе Ю.А. Эксманиса [267] определены температурные и дозовые области агрегации электронных и дырочных продуктов радиолиза в кристаллах LiF (см. рисунок 2.30). Как видно из представленных данных наиболее эффективно процессы коагуляции дефектов в кристаллах фторида лития протекают в интервале температур 350 – 700 К.

Кроме этого в работе определена концентрация локализованных электронов, необходимая для реализации процессов коагуляции с образованием наночастиц коллоидного металла. В данном случае речь идет о локализованных электронах, ассоциированных с агрегатными центрами окраски, оптимальная концентрация которых для реализации процесса коагуляции составляет  $10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$  [267].

О существенной роли температуры в процессах коагуляции радиационных дефектов в кристаллах фторида лития также свидетельствуют результаты проведенного нами эксперимента, представленные на рисунке 2.31. Для данного эксперимента мы использовали кристалл LiF, предварительно облученный при комнатной температуре гамма-излучением с экспозиционной дозой  $10^6 \text{ Р}$ . Был произведен отжиг данного кристалла в течении 72 часов при температуре 500 К. При данной температуре происходит термическое разрушение агрегатных центров окраски, но не происходит активации процессов распада F и  $\text{X}_3^-$  центров, стабильных до температур 570 К.



Рисунок 2.30 – Температурные и дозовые области агрегации электронных и дырочных продуктов радиолиза в кристаллах LiF [267].

Как видно из представленных на рисунке 2.31 данных после отжига при температуре 500 К в спектре поглощения кристалла наблюдается только полоса F центров. После этого этот же кристалл был подвергнут термической

обработке в течении 10 мин при температуре 700 К. В спектрах поглощения кристалла после отжига при более высокой температуре появилась полоса в области 500 нм, ассоциирующаяся с полосой плазмонного резонанса коллоидов лития, при этом концентрации F центров резко снизилась, о чем свидетельствует спад F –полосы поглощения. Отсутствие полосы поглощения с максимумом на 500 нм в спектре поглощения кристалла фторида лития подвергнутого тепловой обработке при температуре 550 К и ее наличие в спектре кристалла подвергнутого отжигу при температуре 700 К является прямым доказательством существенного влияния температуры на процессы коагуляции дефектов.

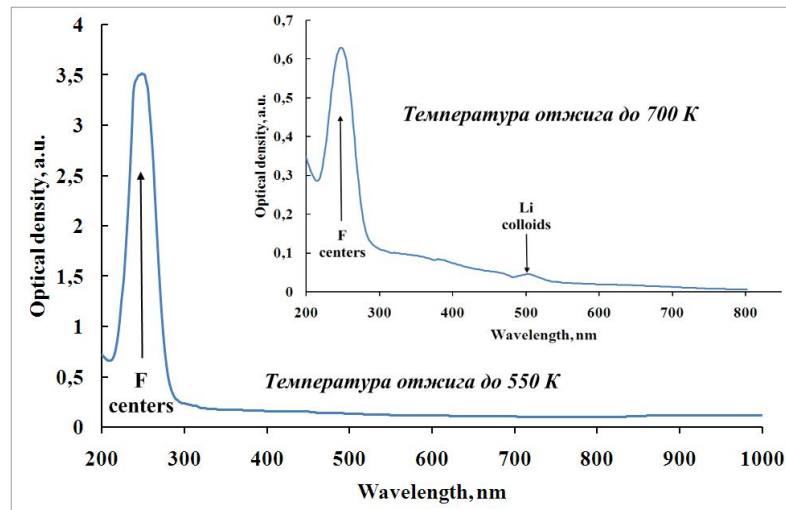


Рисунок 2.31 – Спектры поглощения гамма- облученного кристалла фторида лития, подвергнутого тепловой обработке при температурах 550 К и 700 К (на вставке).

Таким образом, представленные выше результаты однозначно указывают на существенную роль локального нагрева кристалла в местах прохождения световых филаментов на процессы лазерного дефектообразования, и как следствие, на соотношение концентраций простых и агрегатных центров окраски, и могут служить обоснованием методики контроля локального нагрева в местах прохождения световых

филаментов, основанной на анализе соотношения интенсивностей F и M – полос поглощения в спектрах облученных кристаллов [266].

Эффективность процессов коагуляции зависит от плотности возбуждения в процессе лазерного дефектообразования и локальной температуры в области прохождения световых филаментов. Высокая плотность возбуждения обуславливает образование высокой концентрации сложных  $F_2$ ,  $F_3^-$ ,  $F_3^+$ ,  $F_3$ ,  $F_4$  агрегатных центров в анионной подсистеме, и, в свою очередь, способствует созданию большого числа стабильных дырочных  $X_3^-$  -центров. Процесс образования коллоидных центров вероятнее всего осуществляется путем коагуляции F центров в рамках модели квазимолекулярного укрупнения агрегатных центров, предложенной Эксманисом [267]. 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) 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.

## **2.7 Фемтосекундная лазерная запись полноцветных объемных изображений в кристаллах фторида лития**

Лазерная запись цифровой или визуальной информации в прозрачных объемных и многослойных оптических носителях [14, 245, 269-278] является одной из актуальных областей исследований и технологий. Перспективным

направлением таких исследований является формирование изображений, которые визуализируются в их люминесцентном излучении [14, 245, 272-278]. В частности, в работах [14, 245, 278] в качестве оптического носителя применялись кристаллы фторида лития, а в качестве рабочих центров, ответственных за формирование люминесцентного изображения, использовались центры окраски. В работах [36-37, 39, 52, 279-280] впервые было показано, что такие люминесцирующие центры окраски в этих кристаллах могут быть образованы фемтосекундным лазерным излучением. В работе [14] было предложено для формирования пикселей, ответственных за красный цвет изображений, использовать  $F_2$  центры окраски, за зеленый цвет –  $F_3^+$  центры окраски. Пиксели, ответственные за голубой цвет свечения, в этой работе представляли собой точки лазерной деструкции материала оптического носителя, которые рассеивали голубое излучение источника возбуждения фотолюминесценции, использованного для визуализации записанных цветных изображений. Чтобы записать изображение внутри объема оптического носителя, лазерное излучение должно свободно проходить в данную точку среды без взаимодействия с ней. И, наоборот, в данной точке необходимо обеспечить эффективное высоконелинейное взаимодействие, которое приведет к образованию люминесцентных пикселей. В кристаллах фторида лития эти условия автоматически выполняются для фокусируемого лазерного излучения в видимой и ближней инфракрасной областях спектра.

Для формирования цветных изображений пиксели трех базовых цветов должны быть пространственно разделены. Однако,  $F_2$  и  $F_3^+$  центры при облучении кристаллов фторида лития лазерным излучением или жесткой радиацией всегда образуются вместе. Кроме того, они имеют полностью перекрывающиеся полосы поглощения. Это создает основную проблему, заключающуюся в трудностях образования пространственно разделенных монохромных пикселей разных цветов в одном и том же оптическом носителе.

Для преодоления этой проблемы нами были рассмотрены механизмы образования центров окраски и их дальнейшего преобразования при внешних воздействиях. В частности, были исследованы температурные зависимости интенсивности и постоянных времени затухания люминесценции отдельных центров окраски, а также их термическая стабильность. Полученные в данной работе результаты обеспечили возможности записи пространственно разнесенных пикселей трех базовых цветов в одном и том же блоке оптического носителя. Это позволило обосновать технологию записи объемных полноцветных изображений в оптическом носителе на основе кристаллов фторида лития [16].

Под действием лазерного излучения в материале носителя происходят процессы высоконелинейной внутренней фотоионизации. Носители заряда, возникающие при фотоионизации в результате рекомбинации, образуют анионные экситоны, которые распадаются на анионные дефекты Френкеля. Параллельно происходят процессы перезарядки и миграции дефектов. После лазерного облучения процессы агрегации приводят к образованию устойчивых центров  $F_2$  и  $F_3^+$ , которые имеют, соответственно, красную и зеленую фотолюминесценцию, характеризующуюся высоким выходом.

Для создания названных выше люминесцирующих центров окраски в кристаллах фторида лития использовалась первая гармоника титан-сапфирового лазера, генерирующего периодические импульсы с длиной волны в максимуме спектра 800 нм, длительностью 28 фс и энергией, регулируемой в диапазоне от 0 до 1 мДж. В некоторых экспериментах использовался иттербиевый лазер с длиной волны 1030 нм, длительностью импульса 300 фс и энергией в пределах 0÷88 мкДж. Облучение проводилось на экспериментальной установке [16], блок-схема которой показана на рисунке 2.32, методом построчного сканирования.

В ходе облучения на некоторой глубине внутри кристалла с помощью позиционера по заданной программе засвечивались площадки размером  $5 \times 10$ ,  $5 \times 5$ ,  $3 \times 3$  мм<sup>2</sup> и др. Для этого излучение лазера фокусировалось линзами

на необходимой глубине внутри кристалла. В результате облучения в области этих площадок образовались центры окраски, природу которых определяли по спектрам наведенного поглощения, которые измеряли с помощью спектрофотометра СФ-56. Кроме того, измеряли спектры и длительности фотолюминесценции наведенных центров с помощью конфокального сканирующего люминесцентного микроскопа с временным разрешением MicroTime 200. При этих измерениях температуру кристаллических образцов регулировали с помощью криостата Microstat-N фирмы Oxford Instruments.

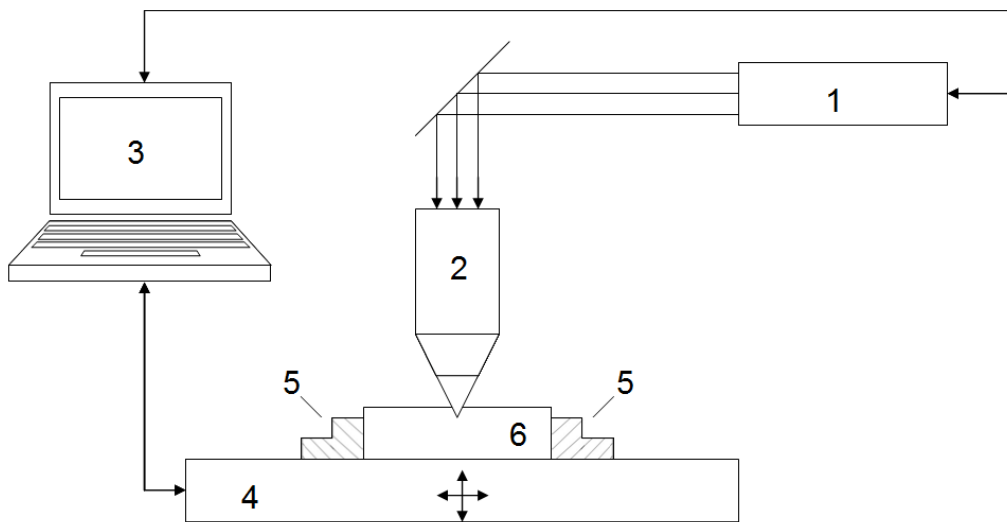


Рисунок 2.32 – Экспериментальная установка:

1 – фемтосекундный лазер, 2 – фокусирующая система; 3 – компьютер;  
4 – позиционер; 5 – фиксирующее устройство; 6 – оптический носитель.

Измеренные спектры поглощения, представленные на рисунке 2.33, показывают, что основными центрами, образовавшимися при лазерном излучении являются F центры, с максимумом полосы 248 нм, а также  $F_2$  и  $F_3^+$  центры, формирующие сложную полосу поглощения с максимумом 441 нм. В кристалле фторида лития F центры не люминесцируют. Спектры люминесценции, возбуждаемой во второй полосе наведенного поглощения, содержат две известных спектральных полосы, соответствующих  $F_2$  и  $F_3^+$

центрам (см. таблицу Б.2). Измеренные величины постоянных времени затухания люминесценции в этих полосах (16 и  $7\div 8$  нс, они были представлены выше на рисунке 2.21 б), подтверждают принадлежность этих полос данным центрам.

Представленные на рисунке 2.34 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  $183^\circ\text{C}$  сначала растет, достигает максимума при температуре  $91^\circ\text{C}$  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.

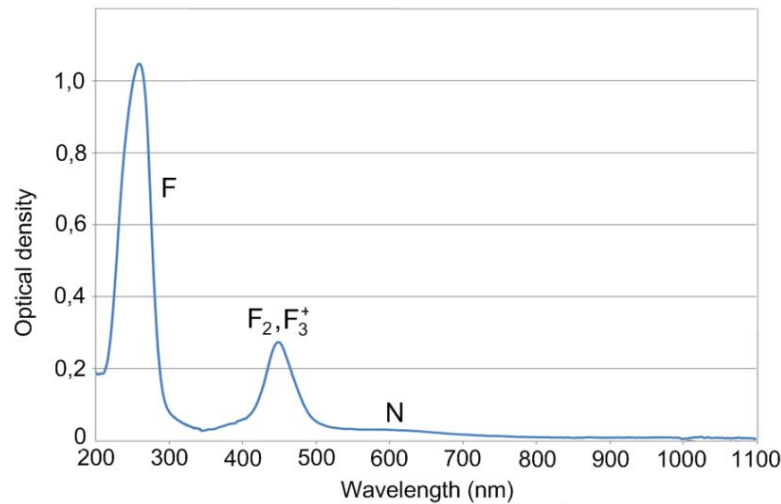


Рисунок 2.33 – Спектр оптического поглощения облученного кристалла.

При дальнейшем повышении температуры наблюдается ускоренное снижение интенсивности люминесценции  $F_3^+$  центров. Это следует из данных, приведенных на рисунке 2.35, где показаны спектры люминесценции в области  $270\div 300^\circ\text{C}$ . Видно, что при температурах выше  $283^\circ\text{C}$ , в спектре остается полоса люминесценции лишь  $F_2$  центров, ответственных за пиксели красного цвета.

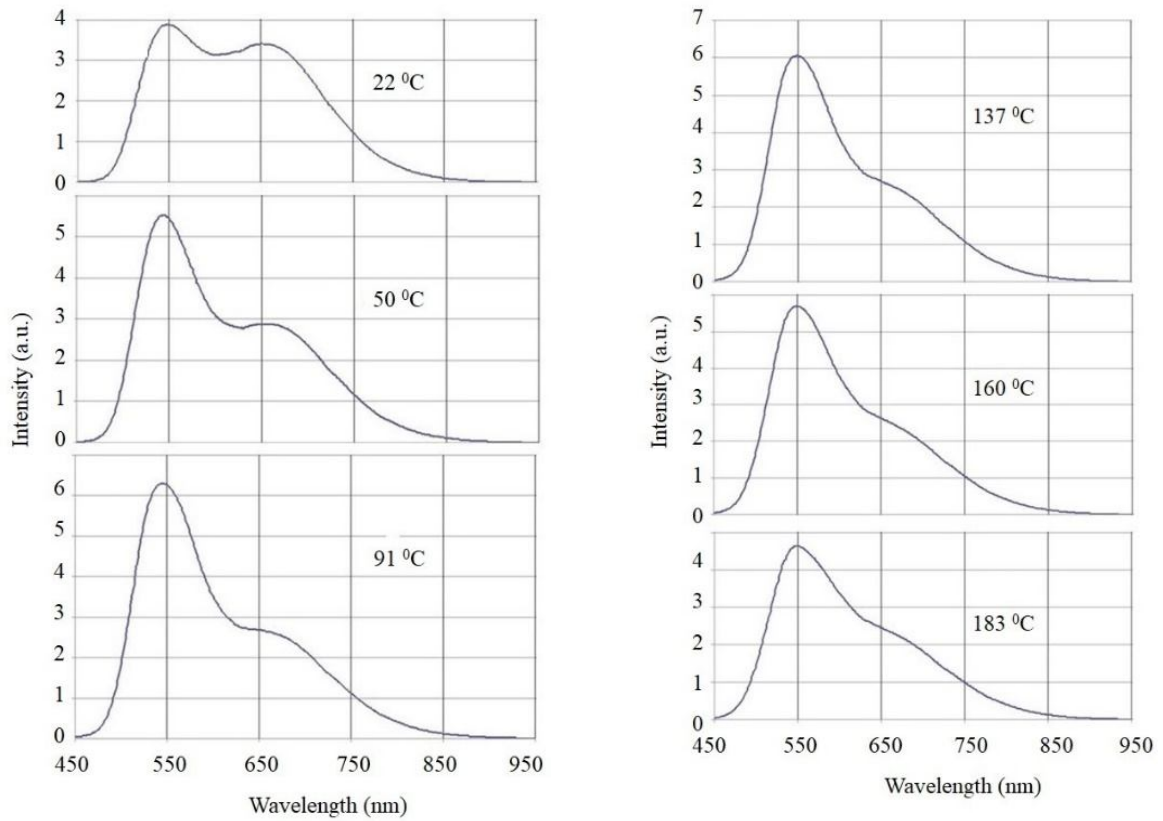


Рисунок 2.34 – Записанные при разных температурах спектры люминесценции ( $\lambda_{возб.} = 450$  нм) [16].

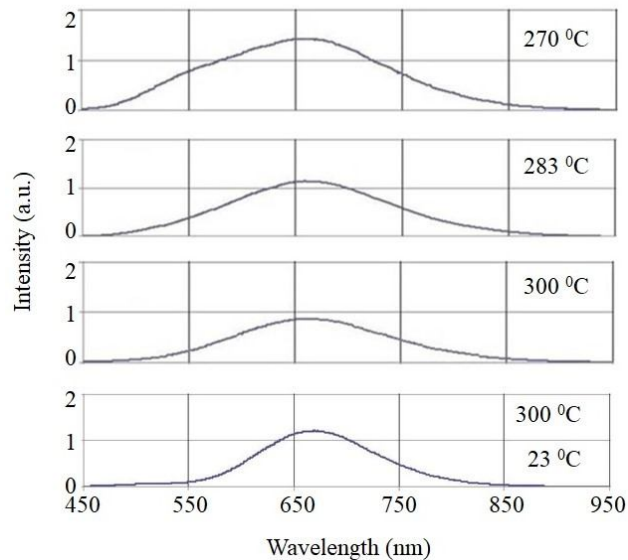


Рисунок 2.35 – Спектры люминесценции, измеренные в ходе нагревания при указанных на рисунке температурах. Нижняя кривая показывает спектр кристалла, прогретого при 300 °C, измеренный при комнатной температуре ( $\lambda_{возб.} = 450$  нм) [16].

Интенсивность или выход люминесценции могут зависеть от температуры вследствие двух причин: 1 – внутрицентрального тушения люминесценции, вследствие безызлучательных переходов и 2 – термического преобразования или разрушения центров, ответственных за люминесценцию. Если температурные зависимости обусловлены внутрицентровым тушением, то выход люминесценции изменяется с температурой в соответствии с формулой Мотта:

$$\eta = \frac{a}{a + b_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)}, \quad (2.17)$$

где:  $a$  – вероятность излучательного перехода;  $b_0$  – частотный фактор;  $\Delta E$  – энергия активации тушения;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – абсолютная температура. В соответствии с этим, зависимость постоянной времени затухания люминесценции определяется выражением:

$$\tau = \frac{1}{a + b_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)}. \quad (2.18)$$

Из приведенных выражений следует, что температурные зависимости выхода и постоянной времени затухания люминесценции идентичны, если они обусловлены безызлучательными внутрицентровыми переходами, а не термическими изменениями концентраций центров. Для ответа на вопрос о наличии внутрицентрального тушения измеренные температурные зависимости интенсивности для каждого центра были сопоставлены с соответствующими экспериментально измеренными температурными зависимостями постоянных времени затухания. Для изучения вклада в наблюдаемые температурные зависимости термического преобразования или разрушения центров окраски, интенсивности люминесценции отдельных центров были измерены не только при нагревании, но и охлаждении кристалла. Эти данные были представлены выше на рисунке 2.21. Из данных следует, что для  $F_3^+$  центров температурные зависимости интенсивности люминесценции и постоянной времени затухания, измеренные в ходе нагревания, существенно

различаются. Вместе с тем, при охлаждении они практически идентичны. То же самое наблюдается и для  $F_2$  центров. Небольшие отклонения обусловлены температурными зависимостями формы спектральных полос возбуждения и люминесценции данных центров. С учетом полученных результатов, мы заключаем, что: 1 - температурное тушение люминесценции обоих типов центров в области 23 - 300<sup>0</sup>С незначительно, 2 - согласованные нарастание и спад интенсивности люминесценции центров  $F_3^+$  и  $F_2$  в температурной области 20÷100<sup>0</sup>С связаны с соответствующими изменениями концентраций этих центров. Данный согласованный процесс обусловлен термическим отщеплением анионных вакансий от радиационных дефектов неустановленной природы, их миграцией и последующей агрегацией с  $F_2$  центром. В ходе данного процесса, снижается концентрация  $F_2$  центров и увеличивается концентрация  $F_3^+$  центров, что и наблюдается в эксперименте.

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.

Первый этап предназначен для создания пикселей светорассеяния, ответственных за синий цвет изображения. На этом этапе носитель надо облучить лазерным излучением при комнатной температуре, мощность излучения подобрать таким образом, чтобы сформировать точки деструкции материала носителя. Одновременно под действием лазерного облучения вместе с пикселями светорассеяния образуются люминесцирующие центры окраски. Для их устранения оптический носитель необходимо нагреть и выдержать при температуре выше 400<sup>0</sup>С.

На втором этапе создаются пиксели, ответственные за красный цвет изображения. Для этого носитель необходимо облучить фемтосекундным

лазерным излучением, при этом в облученных участках образуются два типа люминесцирующих центров  $F_2$  и  $F_3^+$ , обладающих красной и зеленой люминесценцией, соответственно. Для разрушения  $F_3^+$  центров кристалл нужно нагреть и выдержать при температурах в диапазоне от 270 до 300<sup>0</sup>С. Оставшиеся  $F_2$  центры окраски обеспечивают красный цвет образовавшихся пикселей.

Третий этап обеспечивает создание пикселей, ответственных за зеленый цвет изображения. Носитель необходимо облучить фемтосекундным лазерным излучением, нагреть до температур в диапазоне от 50 до 160<sup>0</sup>С и выдержать при этой температуре до максимального повышения концентрации  $F_3^+$  центров.

Важно подчеркнуть, что каждый последующий этап обработки оптического носителя, из числа перечисленных выше, не меняет свойств пикселей, сформированных на предыдущих этапах.

Для визуализации записанного изображения его люминесценция возбуждается излучением синей области спектра. Это позволило нам визуализировать пиксели, отвечающие за красное и зеленое свечение. Третий базовый цвет воспроизводится пикселями рассеяния света, которые окрашиваются в синий цвет, рассеивая излучение, возбуждающее люминесценцию. На рисунке 2.36 показаны изображения трех отдельных площадок в оптическом носителе, каждая из которых содержит только один тип пикселей трех базовых цветов.

Эти пиксели были записаны в образцах, которые имели неровные неполированные поверхности, представляющие собой естественные сколы кристаллов по плоскостям спайности. Серые пятна вызваны частичным разрушением материала носителя из-за избыточной энергии импульсов в данном эксперименте.

Таким образом, в рамках представленных исследований в режиме нагрева и охлаждения измерены температурные зависимости спектров интенсивности и постоянных времени затухания фотолюминесценции

отдельных центров окраски, образованных предварительным фемтосекундным облучением в кристаллах фторида лития.

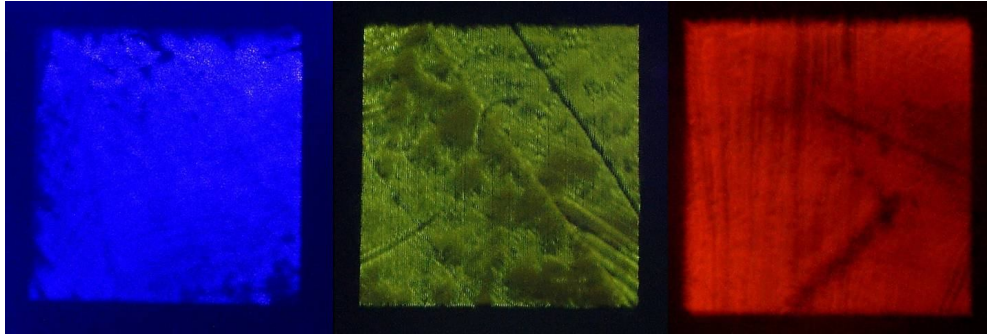


Рисунок 2.36 – Цвет пикселей, записанных в объеме кристалла фторида лития, рассмотренным методом.

Впервые обнаружен термически стимулированный процесс повышения концентрации  $F_3^+$  центров в области температур  $20 \div 100$  °С. Этот процесс обусловлен термическим отщеплением анионных вакансий от радиационных дефектов неуставленной природы и их агрегацией с  $F_2$  центрами. Предложен и экспериментально обоснован метод записи объемных полноцветных изображений. Метод включает три последовательных этапа лазерного облучения и термообработки, проводимых в определенных режимах.

## ГЛАВА 3 АНИЗОТРОПИЯ ЛАЗЕРНОГО ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ

### 3.1 Аксиальное пространственное распределение интенсивности люминесценции в анизотропных кристаллах в линейном режиме взаимодействия с фемтосекундным лазерным излучением

Аксиальное (вдоль оси распространения) пространственное распределение интенсивности люминесценции кристаллов обычно определяется ослаблением интенсивности возбуждающего излучения в результате его поглощения и в линейном режиме, как правило, следует закону Бугера-Ламберта-Бера [281]. В кристаллах с более низкой симметрией, обладающих оптической анизотропией, состояние поляризации возбуждающего излучения изменяется при распространении [282]. Поэтому, соответственно, изменяется и эффективность взаимодействия такого излучения с центрами люминесценции, что сказывается на виде зависимости интенсивности люминесценции от расстояния вдоль направления распространения возбуждающего излучения [283-285].

Эффективность взаимодействия оптического излучения с центрами люминесценции зависит от взаимной ориентации векторов поля и вещества, например, при электродипольном взаимодействии, - от ориентаций электрического вектора поля  $E$  и вектора электрического дипольного момента  $\mu$  элементарного осциллятора, связанного с квантовыми переходами, ответственными за поглощение и испускание света в центрах люминесценции [281]. Обычно вектор  $\mu$  ориентирован по направлению характерной оси центров люминесценции в кристалле. Количество таких направлений, по которым ориентированы векторы дипольного момента центров люминесценции  $\mu$  и их распределение в пространстве, определяются симметрией кристалла, в котором эти центры содержатся [286]. Например, для кристаллов с одной оптической осью (кристаллы средней категории симметрии) распределение возможных ориентаций центров должно быть

осесимметричным, а число таких ориентаций должно соответствовать порядку оси симметрии кристалла [283].

Кубические кристаллы можно искусственно превратить в кристаллы с более низкой симметрией, используя одноосное сжатие или наложение электрического поля [281]. Подобные воздействия приводят к деформации кристаллической решетки, изменению компонент тензоров диэлектрической проницаемости и электрической восприимчивости и, соответственно, к возникновению двойного лучепреломления и двойного поглощения [281]. Появление искусственной анизотропии кристалла должно привести к отклонению аксиального пространственного распределения интенсивности люминесценции от закона Бугера-Ламберта-Бера [281]. Для упрощения задачи, ниже данный вопрос теоретически исследуется для кристаллов с простой кубической решеткой симметрии  $m\bar{3}m$ , с двухатомным базисом, с центрами люминесценции, электрический дипольный момент которых ориентирован вдоль диагоналей граней куба, соединяющих одноименные атомы (или ионы, вакансии, другие дефекты) [281]. К подобным системам относятся  $F_2^+$ ,  $F_2$  и  $F_2^-$  центры окраски в щелочно-галогидных кристаллах, обладающие высоким выходом люминесценции [286].

Для расчета пространственно-временной зависимости поглощенной центрами люминесценции мощности возбуждающего излучения  $Q(y,t)$  и пространственного распределения энергии  $W(y)$ , поглощенной центрами за все время прохождения импульса через кристалл необходимо определить величину двулучепреломления и компоненты тензора восприимчивости кристалла. Рассмотрим три направления приложения механического напряжения к кристаллу: вдоль осей четвертого, третьего и второго порядков. Соответственно, таким же образом будет направлена оптическая ось напряженного кристалла. Возбуждающее излучение, точнее - его волновой вектор, будем направлять перпендикулярно к оптической оси.

Если напряжение действует вдоль оси четвертого порядка  $C_4$  (вдоль ребра куба), например, по оси  $z$  на рисунке 3.1, а волновой вектор направлен

по оси  $y$ , то величина возникающего двулучепреломления будет определяться выражением [287]:

$$\Delta n = \frac{\sigma n^3}{2} (\pi_{11} - \pi_{12}), \quad (3.1)$$

где:  $n$  - показатель преломления исходного ненагруженного кристалла;  $\sigma$  - величина напряжения,  $\pi_{11}$  и  $\pi_{12}$  - пьезооптические коэффициенты.

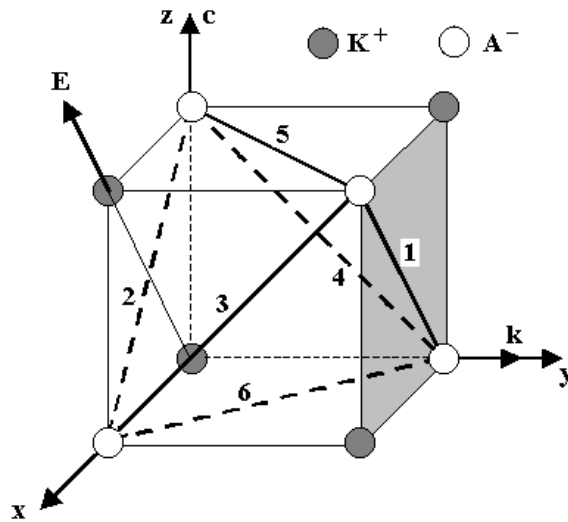


Рисунок 3.1 – Ориентации (1–6) дипольных моментов изучаемых центров в кубической решетке.

$K^+$  – катионный узел,  $A^-$  – анионный узел,  $c$  – направление оптической оси, совпадающее с направлением действия нагрузки,  $E$  – электрический и  $k$  – волновой векторы поля [281].

Электрическая восприимчивость кристалла к оптическому излучению складывается из парциальных восприимчивостей отдельных ориентационных групп центров люминесценции [282, 284-285]. Для рассматриваемых нами центров таких групп - шесть (рисунок 3.1). Направление дипольных моментов  $i$ -той ориентационной группы центров будем определять углами  $\beta_i$  (угол между осью  $z$ , по направлению которой приложена сила напряжения, и вектором  $\mu_i$ ) и  $\eta_i$  (угол между осью  $x$  и проекцией вектора  $\mu_i$  на плоскость

ху). Для произвольной ориентации  $i$  парциальный тензор восприимчивости имеет вид [282]:

$$\chi_{\alpha\beta} = \chi_o a_{\alpha\beta} = \chi_o \begin{pmatrix} \sin^2\beta_i \cos^2\eta_i & \sin^2\beta_i \cos\eta_i \sin\eta_i & \sin\beta_i \cos\eta_i \cos\beta_i \\ \sin^2\beta_i \cos\eta_i \sin\eta_i & \sin^2\beta_i \sin^2\eta_i & \sin\beta_i \sin\eta_i \cos\beta_i \\ \sin\beta_i \cos\eta_i \cos\beta_i & \sin\beta_i \cos\eta_i \cos\beta_i & \cos^2\beta_i \end{pmatrix}, \quad (3.2)$$

где  $\chi_o$  - скалярный множитель, а  $a_{\alpha\beta}$  - матричная часть тензора восприимчивости. Поскольку деформация кристалла под действием приложенного напряжения невелика, то изменениями углов, определяющих ориентацию дипольных моментов, в первом приближении, можно пренебречь. Тогда величины углов, определяющих значения компонент парциальных тензоров электрической восприимчивости представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Величины углов, определяющих значения компонент парциальных тензоров электрической восприимчивости

Номер ориентационной группы	$\beta_i$	$\eta_i$
1	$\pi/4$	0
2	$\pi/4$	$\pi$
3	$\pi/4$	$\pi/2$
4	$\pi/4$	$3\pi/2$
5	$\pi/2$	$\pi/4$
6	$\pi/2$	$7\pi/4$

С учетом данных таблицы 3.1, определим компоненты парциальных тензоров линейной восприимчивости для каждой ориентации:

Для первой ориентации -

$$a_1 = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & 1/2 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}$$

Для второй ориентации -

$$a_2 = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & -1/2 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}$$

Для третьей ориентации -

$$a_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & 1/2 \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{pmatrix}$$

Для четвертой ориентации -

$$a_4 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & -1/2 \\ 0 & -1/2 & 1/2 \end{pmatrix}$$

Для пятой ориентации -

$$a_5 = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Для шестой ориентации -

$$a_6 = \begin{pmatrix} 1/2 & -1/2 & 0 \\ -1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Если механическое напряжение приложено вдоль оси третьего порядка  $C_3$  (вдоль главной диагонали куба), которую направим по оси  $z$ , а волновой вектор, как и ранее, ориентирован по оси  $y$ , то величина возникающего двулучепреломления будет определяться выражением [287]:

$$\Delta n = \frac{\sigma n^3}{2} \pi_{44}, \quad (3.3)$$

где  $\pi_{44}$  - диагональный пьезооптический коэффициент. Для данного случая направления проекций дипольных моментов центров люминесценции на плоскость  $xu$ , выбранные при расчете парциальных тензоров восприимчивости показаны на рисунке 3.2.

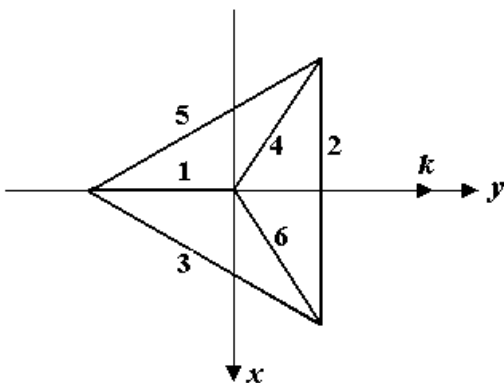


Рисунок 3.2 – Направления проекций дипольных моментов центров люминесценции на плоскость  $xu$ .

Парциальные тензоры восприимчивости для этого случая имеют вид:

Для первой ориентации -

$$a_{\alpha\beta}^{(1)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/3 & -\sqrt{2}/3 \\ 0 & -\sqrt{2}/3 & 2/3 \end{pmatrix}$$

Для второй ориентации -

$$a_{\alpha\beta}^{(2)} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Для третьей ориентации -

$$a_{\alpha\beta}^{(3)} = \begin{pmatrix} 1/4 & \sqrt{3}/4 & 0 \\ \sqrt{3}/4 & 3/4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Для четвертой ориентации -

$$a_{\alpha\beta}^{(4)} = \begin{pmatrix} 1/4 & -1/4\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} \\ -1/4\sqrt{3} & 1/12 & 1/3\sqrt{2} \\ -1/\sqrt{6} & 1/3\sqrt{2} & 2/3 \end{pmatrix}$$

Для пятой ориентации -

$$a_{\alpha\beta}^{(5)} = \begin{pmatrix} 1/4 & -\sqrt{3}/4 & 0 \\ -\sqrt{3}/4 & 3/4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Для шестой ориентации -

$$a_{\alpha\beta}^{(6)} = \begin{pmatrix} 1/4 & 1/4\sqrt{3} & 1/\sqrt{6} \\ 1/4\sqrt{3} & 1/12 & 1/3\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{6} & 1/3\sqrt{2} & 2/3 \end{pmatrix}$$

Если механическое напряжение приложено вдоль оси второго порядка  $C_2$  (вдоль диагонали грани куба), которая, в свою очередь направлена по оси  $z$ , а волновой вектор, как и ранее, ориентирован по оси  $y$ , то величина возникающего двулучепреломления будет определяться выражением [287]:

$$\Delta n = \frac{\sigma n^3}{2} (\pi_{11} - \pi_{12}). \quad (3.4)$$

Парциальные тензоры восприимчивости для этого случая имеют вид:

Для первой ориентации -

$$a_{\alpha\beta}^{(1)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Для второй ориентации -

$$a_{\alpha\beta}^{(2)} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Для третьей ориентации -

$$a_{\alpha\beta}^{(3)} = \begin{pmatrix} 1/4 & -1/2\sqrt{2} & -1/4 \\ -1/2\sqrt{2} & 1/2 & 1/2\sqrt{2} \\ -1/4 & 1/2\sqrt{2} & 1/4 \end{pmatrix}$$

Для четвертой ориентации -

$$a_{\alpha\beta}^{(4)} = \begin{pmatrix} 1/4 & 1/2\sqrt{2} & -1/4 \\ 1/2\sqrt{2} & 1/2 & -1/2\sqrt{2} \\ -1/4 & -1/2\sqrt{2} & 1/4 \end{pmatrix}$$

Для пятой ориентации -

$$a_{\alpha\beta}^{(5)} = \begin{pmatrix} 1/4 & 1/2\sqrt{2} & 1/4 \\ 1/2\sqrt{2} & 1/2 & 1/2\sqrt{2} \\ 1/4 & 1/2\sqrt{2} & 1/4 \end{pmatrix}$$

Для шестой ориентации -

$$a_{\alpha\beta}^{(6)} = \begin{pmatrix} 1/4 & -1/2\sqrt{2} & 1/4 \\ -1/2\sqrt{2} & 1/2 & -1/2\sqrt{2} \\ 1/4 & -1/2\sqrt{2} & 1/4 \end{pmatrix}$$

Рассмотрим распределение поглощенной мощности и энергии фемтосекундных импульсов в кристалле. Наведенную анизотропию кристалла учтем, задавая распространение в нем двух волн, обыкновенной и необыкновенной с комплексными амплитудами следующего вида:

$$\begin{aligned} E_x &= E_e G_e(y, t) \exp(-ik_e y); \\ E_z &= E_o G_o(y, t) \exp(-ik_o y); \\ E_y &= 0. \end{aligned} \quad (3.5)$$

где  $E_e$ ,  $n_e$ ,  $k_e$ ,  $G_e$  и  $E_o$ ,  $n_o$ ,  $k_o$ ,  $G_o$  – действительные амплитуды, показатели преломления, комплексные волновые векторы и огибающие для необыкновенной и обыкновенной волн, соответственно,  $t$  – время. Импульсы распространяются вдоль координатной оси  $y$  перпендикулярно оптической оси  $c$ , которая направлена по координатной оси  $z$ .

Мощность, поглощаемая в единице объема кристалла центрами люминесценции, усредненная за период высокочастотных колебаний, определяется выражением [282]:

$$Q(y, t) = \frac{\omega \varepsilon_o}{2} \sum_{\alpha, \beta} \operatorname{Re}(i \chi_{\alpha\beta} E_{\alpha}^* E_{\beta}), \quad (3.6)$$

где  $\chi_{\alpha\beta}$  – компоненты тензора линейной комплексной электрической восприимчивости центров люминесценции в рассматриваемых переходах,  $\omega$  – частота световых колебаний,  $\varepsilon_o$  – электрическая постоянная,  $\alpha, \beta$  – декартовы координаты:  $x, y, z$ .

После подстановки (3.5) в (3.6) и соответствующих преобразований, пространственно-временное распределение поглощенной мощности получим в следующем виде:

$$\begin{aligned} Q(y, t) = \frac{\omega \varepsilon_o \chi_o}{2} & \left[ a_{xx} E_e^2 G_e^2(y, t) e^{2k_e'' y} + a_{zz} E_o^2 G_o^2(y, t) e^{2k_o'' y} + \right. \\ & \left. + 2a_{xz} E_e E_o G_e(y, t) G_o(y, t) e^{(k_e'' + k_o'') y} \cos \frac{2\pi y}{\Lambda} \right], \end{aligned} \quad (3.7)$$

где  $\chi_o$  – скалярный множитель мнимой части тензора восприимчивости,  $a_{xx}$ ,  $a_{zz}$  и  $a_{xz}$  – безразмерные компоненты мнимой части тензора восприимчивости,

такие, что  $a_{xx}\chi_o = \chi_{xx}$ ,  $a_{zz}\chi_o = \chi_{zz}$  и  $a_{xz}\chi_o = \chi_{xz}$ ,  $k_o'' = \text{Im}(k_o)$ ,  $k_e'' = \text{Im}(k_e)$ . Эти величины,  $k_o''$  и  $k_e''$ , определяют значения обыкновенного и необыкновенного коэффициентов поглощения света:  $\Gamma_o = -2k_o''$ ;  $\Gamma_e = -2k_e''$ ;  $\Lambda = \lambda / |n_e - n_o|$  - период изменения состояния поляризации в анизотропном кристалле;  $\lambda$  - длина волны в вакууме.

Выражение (3.7) можно применить к восприимчивости всей совокупности центров окраски, но можно применить и к парциальным восприимчивостям отдельных ориентационных групп. Если рассматривать оптически одноосные кристаллы, то для них тензор полной восприимчивости в системе координат, построенной на главных осях тензора диэлектрической проницаемости кристалла, имеет диагональный вид [281]. Следовательно,  $a_{xz} = 0$  и поэтому последний перекрестный осциллирующий в пространстве член в выражении (3.7) обращается в ноль. Вместе с тем, для парциальных ориентационных восприимчивостей недиагональные компоненты иногда не равны нулю. Это, например, имеет место, если дипольные моменты центров ориентированы под острым углом к оптической оси [283-285]. Поэтому, применяя выражение (3.7) к парциальным восприимчивостям, мы получаем, что в отдельных ориентационных группах центров существуют скрытые пространственные осцилляции поглощаемой мощности с периодом, определяемым множителем  $\cos(2\pi y/\Lambda)$  [284]. Очевидно, что такие осцилляции не связаны с интерференцией возбуждающего оптического излучения, т. к. электрические векторы обыкновенного и необыкновенного компонентов этого излучения в одноосных кристаллах взаимно ортогональны [283].

Люминесценция центров окраски, возбуждаемая фемтосекундными импульсами, высвечивается и регистрируется фактически уже после прохождения возбуждающего импульса, вследствие ее большой инерционности. Поэтому ее интенсивность будет пропорциональна не поглощаемой мощности, а поглощенной энергии за все время прохождения

импульса через выбранную точку кристалла  $y$ . Эта энергия определяется интегрированием по времени выражения (3.7):

$$W(y) = \int_{-\infty}^{\infty} Q(y,t) dt, \quad (3.8)$$

причем интегрирование начинается не от 0, а от  $-\infty$ , т. к., например, в точке  $y=0$ , часть импульсов (3.5) расположена при временах  $t < 0$ . Рассмотрим частный случай гауссовой формы временной огибающей возбуждающих импульсов:

$$G_e(y, t) = \exp \left[ -\frac{2\left(t - \frac{n_e y}{c}\right)^2}{\tau^2} \right]; \quad G_o(y, t) = \exp \left[ -\frac{2\left(t - \frac{n_o y}{c}\right)^2}{\tau^2} \right], \quad (3.9)$$

где  $\tau$  – длительность импульса, определенная как временное расстояние между точками перегиба на крыльях гауссовой огибающей амплитуды поля,  $c$  – скорость света в вакууме. После интегрирования для  $j$ -той ориентационной группы центров получаем:

$$W^{(i)}(y) = -\frac{\omega \varepsilon_o \chi_o \tau \sqrt{\pi}}{4} \left[ a_{xx}^{(i)} E_e^2 e^{2k_e'' y} + a_{zz}^{(i)} E_o^2 e^{2k_o'' y} + 2a_{xz}^{(i)} E_e E_o e^{(k_e'' + k_o'') y} e^{-\frac{2y^2}{Y^2}} \cos \frac{2\pi y}{\Lambda} \right], \quad (3.10)$$

где  $Y = \frac{c\tau\sqrt{2}}{|n_o - n_e|} = \frac{c\tau\sqrt{2}}{\Delta n}$  – ширина огибающей амплитуды пространственных осцилляций, а  $\Lambda = \frac{2\pi c}{\omega \Delta n} = \frac{\lambda}{\Delta n}$  – пространственный период осцилляций поглощенной энергии, который соответствует периоду изменения состояния поляризации возбуждающего излучения.

Полученное выражение (3.10) для пространственного распределения энергии, поглощенной кристаллом за один импульс, соответствует неэкстремальным интенсивностям фемтосекундных импульсов, при которых концентрация центров, возбужденных за один импульс, существенно меньше полной концентрации центров  $N_v$ . В этих условиях величины  $\chi_o$ ,  $k_o''$  и  $k_e''$  принимаются постоянными во времени, а величина множителя  $\chi_o$  одинакова для всех ориентаций центров люминесценции. Другое фактически

использованное здесь приближение – это условие некогерентного возбуждения центров, которое можно свести к неравенству  $\Delta\omega_l > \Delta\omega_u$ , где  $\Delta\omega_l$  – ширина спектральной полосы возбуждения люминесценции, а  $\Delta\omega_u$  – спектральная ширина возбуждающих импульсов. Такое соотношение выполняется для центров с сильным электрон-фононным взаимодействием, к которым относятся центры окраски, до длительностей импульсов порядка 10 фс [285].

Таким образом, пространственное распределение энергии, поглощенной центрами люминесценции за все время прохождения импульсов через точку кристалла с координатой  $y$ , в общем случае представляет собой осциллирующую в пространстве, постепенно спадающую величину [281]. Уменьшение поглощенной энергии с расстоянием обусловлено двумя факторами, во-первых, разбегом обыкновенной и необыкновенной компонент возбуждающего импульса и, во-вторых, ослаблением самого возбуждающего излучения из-за поглощения [281]. Величины энергий, поглощенных различными ориентационными группами центров, различны, вследствие различия компонент тензоров их восприимчивостей  $a_{\alpha\beta}^{(j)}$ . Поэтому различными будут и вклады этих групп в интенсивность наблюдаемой люминесценции.

Подставляя в данное выражение соответствующие парциальные тензоры восприимчивости, определим для каждой ориентации дипольного момента поглощенную центрами люминесценции мощность.

При деформации вдоль ребра куба (вдоль оси четвертого порядка  $C_4$ ) [281]:

$$W^{(1)}(y) = -\frac{\omega\varepsilon_o\chi_o\tau\sqrt{\pi}}{4} \left[ \frac{1}{2}E_e^2 e^{2k_e''y} + \frac{1}{2}E_o^2 e^{2k_o''y} + E_e E_o e^{(k_e'' + k_o'')y} e^{\left(-\frac{2y^2}{Y^2}\right)} \cos\frac{2\pi y}{\Lambda} \right] \quad (3.11.1)$$

$$W^{(2)}(y) = -\frac{\omega\varepsilon_o\chi_o\tau\sqrt{\pi}}{4} \left[ \frac{1}{2} E_e^2 e^{2k''_e y} + \frac{1}{2} E_o^2 e^{2k''_o y} - E_e E_o e^{(k''_e + k''_o)y} e^{-\frac{2y^2}{Y^2}} \cos \frac{2\pi y}{\Lambda} \right] \quad (3.11.3)$$

$$W^{(3)}(y) = W^{(4)}(y) = -\frac{\omega\varepsilon_o\chi_o\tau\sqrt{\pi}}{4} \frac{1}{2} E_o^2 e^{2k''_o y} \quad (3.11.4)$$

$$W^{(5)}(y) = W^{(6)}(y) = -\frac{\omega\varepsilon_o\chi_o\tau\sqrt{\pi}}{4} \frac{1}{2} E_e^2 e^{2k''_e y} \quad (3.11.4)$$

При деформации вдоль главной диагонали куба (вдоль оси третьего порядка  $C_3$ ) [281]:

$$W^{(1)}(y) = -\frac{\omega\varepsilon_o\chi_o\tau\sqrt{\pi}}{4} \frac{2}{3} E_o^2 e^{2k''_o y} \quad (3.12.1)$$

$$W^{(2)}(y) = -\frac{\omega\varepsilon_o\chi_o\tau\sqrt{\pi}}{4} E_e^2 e^{2k''_e y} \quad (3.12.2)$$

$$W^{(3)}(y) = -\frac{\omega\varepsilon_o\chi_o\tau\sqrt{\pi}}{4} \frac{1}{4} E_e^2 e^{2k''_e y} \quad (3.12.3)$$

$$W^{(4)}(y) = -\frac{\omega\varepsilon_o\chi_o\tau\sqrt{\pi}}{4} \left[ \frac{1}{4} E_e^2 e^{2k''_e y} + \frac{2}{3} E_o^2 e^{2k''_o y} - \frac{2}{\sqrt{6}} E_e E_o e^{(k''_e + k''_o)y} e^{-\frac{2y^2}{Y^2}} \cos \frac{2\pi y}{\Lambda} \right] \quad (3.12.4)$$

$$W^{(5)}(y) = -\frac{\omega\varepsilon_o\chi_o\tau\sqrt{\pi}}{4} \frac{1}{4} E_e^2 e^{2k''_e y} \quad (3.12.5)$$

$$W^{(6)}(y) = -\frac{\omega\varepsilon_o\chi_o\tau\sqrt{\pi}}{4} \left[ \frac{1}{4} E_e^2 e^{2k''_e y} + \frac{2}{3} E_o^2 e^{2k''_o y} + \frac{2}{\sqrt{6}} E_e E_o e^{(k''_e + k''_o)y} e^{-\frac{2y^2}{Y^2}} \cos \frac{2\pi y}{\Lambda} \right] \quad (3.12.6)$$

При деформации вдоль диагонали грани куба (вдоль оси второго порядка  $C_2$ ) [281]:

$$W^{(1)}(y) = -\frac{\omega\varepsilon_o\chi_o\tau\sqrt{\pi}}{4} E_o^2 e^{2k''_o y} \quad (3.13.1)$$

$$W^{(2)}(y) = -\frac{\omega\varepsilon_o\chi_o\tau\sqrt{\pi}}{4} E_e^2 e^{2k''_e y} \quad (3.13.2)$$

$$W^{(3)}(y) = -\frac{\omega \varepsilon_o \chi_o \tau \sqrt{\pi}}{4} \left[ \frac{1}{4} E_e^2 e^{2k_e'' y} + \frac{1}{4} E_o^2 e^{2k_o'' y} - \frac{1}{2} E_e E_o e^{(k_e'' + k_o'') y} e^{-\frac{2y^2}{Y^2}} \cos \frac{2\pi y}{\Lambda} \right] \quad (3.13.2)$$

$$W^{(4)}(y) = -\frac{\omega \varepsilon_o \chi_o \tau \sqrt{\pi}}{4} \left[ \frac{1}{4} E_e^2 e^{2k_e'' y} + \frac{1}{4} E_o^2 e^{2k_o'' y} - \frac{1}{2} E_e E_o e^{(k_e'' + k_o'') y} e^{-\frac{2y^2}{Y^2}} \cos \frac{2\pi y}{\Lambda} \right] \quad (3.13.4)$$

$$W^{(5)}(y) = -\frac{\omega \varepsilon_o \chi_o \tau \sqrt{\pi}}{4} \left[ \frac{1}{4} E_e^2 e^{2k_e'' y} + \frac{1}{4} E_o^2 e^{2k_o'' y} + \frac{1}{2} E_e E_o e^{(k_e'' + k_o'') y} e^{-\frac{2y^2}{Y^2}} \cos \frac{2\pi y}{\Lambda} \right] \quad (3.13.5)$$

$$W^{(6)}(y) = -\frac{\omega \varepsilon_o \chi_o \tau \sqrt{\pi}}{4} \left[ \frac{1}{4} E_e^2 e^{2k_e'' y} + \frac{1}{4} E_o^2 e^{2k_o'' y} + \frac{1}{2} E_e E_o e^{(k_e'' + k_o'') y} e^{-\frac{2y^2}{Y^2}} \cos \frac{2\pi y}{\Lambda} \right] \quad (3.13.5)$$

Зная выражение для пространственной зависимости поглощенной энергии, можно определить пространственную зависимость интенсивности люминесценции, испущенной всеми группами центров в направлении наблюдения [281]:

$$J^{(i)}(y) = \frac{3}{8\pi R^2} \frac{a}{a+b} \sum_{i=1}^p W^{(i)}(y) q^{(i)}, \quad (3.14)$$

где  $q^{(i)} = 1 - [\cos \beta_R \cos \beta_i + \sin \beta_R \sin \beta_i \cos(\eta_R - \eta_i)]^2$  - весовой множитель для линейных электродипольных центров  $i$ -той ориентации;  $\eta_i$  и  $\eta_R$  - углы между осью  $x$  и проекциями векторов  $\mathbf{R}$  и  $\boldsymbol{\mu}_i$  на плоскость  $xu$ ,  $\beta_R$  - угол между единичным вектором  $\mathbf{R}$ , характеризующим направление наблюдения, и осью  $z$ .

Найдем весовые множители для всех ориентаций дипольных моментов.

Если оптическая ось кубического кристалла с наведенной анизотропией направлена вдоль ребра куба, то:

$$q^{(1)}=0; \quad q^{(2)}=1; \quad q^{(3)}=3/4; \quad q^{(4)}=3/4; \quad q^{(5)}=3/4; \quad q^{(6)}=3/4.$$

Тогда выражение (3.14) для  $J(y)$  принимает следующий вид [281]:

$$J(y) = -\frac{3}{8\pi R^2} \frac{a}{a+b} \frac{\omega \varepsilon_o \chi_o \tau \sqrt{\pi}}{4} \left[ \begin{array}{l} \frac{5}{4} E_e^2 e^{2k_e'' y} + \frac{5}{4} E_o^2 e^{2k_o'' y} + \\ - E_e E_o e^{(k_e'' + k_o'') y} e^{-\frac{2y^2}{Y^2}} \text{Cos} \frac{2\pi y}{\Lambda} \end{array} \right] \quad (3.15)$$

Если оптическая ось кубического кристалла с наведенной анизотропией направлена вдоль главной диагонали куба, то весовые множители принимают следующие значения:

$$\begin{aligned} q^{(1)} &= 2/3; & q^{(2)} &= 1/2; & q^{(3)} &= 7/8; \\ q^{(4)} &= (13 + 4\sqrt{6})/24; & q^{(5)} &= 7/8; & q^{(6)} &= (33 + 6\sqrt{6})/54. \end{aligned}$$

При этом зависимость распределения интенсивности люминесценции с расстоянием имеет вид [281]:

$$J(y) = -\frac{3}{8\pi R^2} \frac{a}{a+b} \frac{\omega \varepsilon_o \chi_o \tau \sqrt{\pi}}{4} \left[ \begin{array}{l} \frac{(353 + 20\sqrt{6})}{288} E_e^2 e^{2k_e'' y} + \frac{(131 + 20\sqrt{6})}{108} E_o^2 e^{2k_o'' y} + \\ + \left( \frac{1}{\sqrt{6}} + \frac{4}{27} \right) E_e E_o e^{(k_e'' + k_o'') y} e^{-\frac{2y^2}{Y^2}} \text{Cos} \frac{2\pi y}{\Lambda} \end{array} \right] \quad (3.16)$$

Когда нагрузка и, следовательно, и оптическая ось направлены вдоль диагонали грани куба, значения весовых множителей будут следующими:

$$q^{(1)} = 1/2; \quad q^{(2)} = 1/2; \quad q^{(3)} = 1; \quad q^{(4)} = 1; \quad q^{(5)} = 1/2; \quad q^{(6)} = 1/2.$$

Зависимость полной интенсивности люминесценции кристалла от расстояния в этом случае определяется выражением [281]:

$$J(y) = -\frac{3}{8\pi R^2} \frac{a}{a+b} \frac{\omega \varepsilon_o \chi_o \tau \sqrt{\pi}}{4} \left[ \begin{array}{l} \frac{5}{4} E_e^2 e^{2k_e'' y} + \frac{5}{4} E_o^2 e^{2k_o'' y} - \\ - \frac{1}{2} E_e E_o e^{(k_e'' + k_o'') y} e^{-\frac{2y^2}{Y^2}} \text{Cos} \frac{2\pi y}{\Lambda} \end{array} \right] \quad (3.17)$$

Направления наблюдения люминесценции для всех описанных случаев были одинаковыми и определялись углами:  $\beta_R = \pi/4$  и  $\eta_R = 0$ . На рисунке 3.3 приведены графические иллюстрации некоторых полученных расчетных выражений.

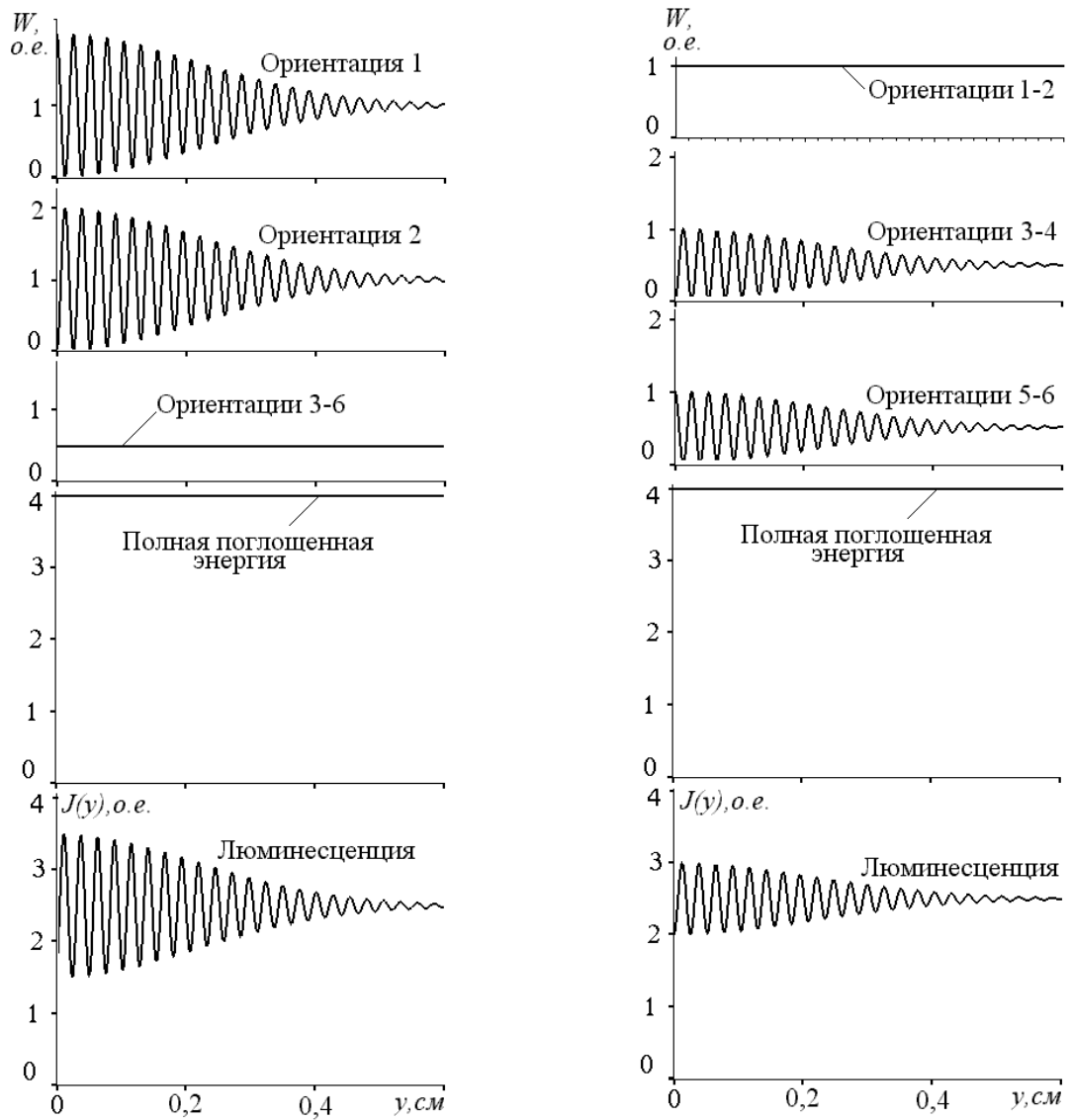


Рисунок 3.3 – Пространственные зависимости энергии  $W(y)$ , поглощенной отдельными ориентационными группами центров люминесценции, а также всем кристаллом при нагрузке вдоль осей  $C_4$  (слева) и  $C_2$  (справа) [281].

Внизу – пространственная зависимость полной интенсивности люминесценции кристалла, наблюдаемой в направлении, задаваемом углами

$$\beta_i = \pi/4 \text{ и } \eta_i = 0.$$

Представленные результаты показывают что, в анизотропных кристаллах и/или в кристаллах с наведенной анизотропией реализуется пространственно-периодический характер взаимодействия ориентированных центров люминесценции с поляризованным оптическим излучением. В результате этого мощность, поглощенная в отдельных ориентационных

группах центров, осциллирует с расстоянием [281]. Однако, полная, суммарная по ориентациям поглощенная мощность не имеет таких осцилляций, т.к. противофазные осцилляции в разных группах компенсируют друг друга. Тем не менее, в суммарной по ориентациям полной интенсивности люминесценции такие осцилляции сохраняются [281].

Таким образом, аксиальное пространственное распределение интенсивности люминесценции возбуждаемой фемтосекундными импульсами в линейном режиме взаимодействия, кроме обычного бугеровского затухания, содержит мелкомасштабные осцилляции, амплитуда которых уменьшается из-за разбега обыкновенного и необыкновенного компонентов возбуждающего излучения [281]. Экспериментально такой характер взаимодействия впервые был подтвержден нами в работе [288], результаты которой более подробно будут рассмотрены ниже.

### **3.2 Лазерное дефектообразование в оптически анизотропных кристаллах фторида магния**

Выше было показано, что при линейном взаимодействии анизотропных кристаллов, содержащих центры свечения с фемтосекундным лазерным излучением, аксиальное пространственное распределение интенсивности люминесценции имеет пространственно-периодический характер. Картина пространственного распределения интенсивности люминесценции представляет собой осциллирующую в пространстве, постепенно спадающую величину. Спад интенсивности обусловлен разбегом обыкновенной и необыкновенной компонент фемтосекундного импульса и ослаблением самого возбуждающего излучения из-за поглощения.

В связи с этим возникает вопрос, как изменится характер пространственного распределения интенсивности люминесценции в случае нелинейного взаимодействия фемтосекундного лазерного излучения с анизотропными кристаллами, содержащими центры свечения? Ответ на

данный вопрос можно найти в работе [289]. В данной работе авторы наблюдали пространственно-периодическую модуляцию интенсивности люминесценции при многофотонном возбуждении анизотропных кристаллов  $Al_2O_3$ , активированных ионами  $Ti^{3+}$  фемтосекундными импульсами лазерного излучения.

Кроме этого, в этой же работе [289] аксиальное пространственно-периодическое распределение интенсивности люминесценции было зарегистрировано в чистых (беспримесных) кристаллах кварца. В данном случае люминесценция обусловлена процессами электронно-дырочной рекомбинации при многофотонном лазерном возбуждении кристалла. Авторы интерпретировали полученные результаты тем, что наблюдаемые картины пространственно-периодического изменения интенсивности люминесценции в лазерных филаментах обусловлены двумя причинами. Во-первых, периодическим изменением поляризации возбуждающего излучения, распространяющегося в двулучепреломляющем кристалле. Во-вторых, различными значениями сечений многофотонного поглощения для линейной и круговой поляризации.

Для возбуждения исследуемых кристаллов в работе [289] авторы использовали фемтосекундные импульсы длительностью 150 фс, с частотой следования 1 кГц и энергией 2,5 мДж, генерируемые титан-сапфировым лазером с длиной волны излучения 800 нм. Исходя из представленных в работе [289] характеристик лазерной установки и оптической схемы эксперимента, можно предположить, что процесс нелинейного многофотонного поглощения в кристаллах кварца мог протекать как в ходе процесса многофотонной ионизации, так и в результате эффекта туннелирования. Однако никаких оценок параметра Келдыша и определения первичного механизма генерации электронно-дырочных пар в кристаллах кварца авторами в данной работе сделано не было. По всей видимости, в качестве первичного механизма генерации электронно-дырочных пар авторы [289] рассматривали только многофотонную ионизацию. По мнению авторов,

сечение 6-фотонной ионизации в кристаллах сапфира и плавленого кварца значительно выше для линейной, чем для круговой поляризации [289]. Данный вывод противоречит данным представленным в процитированных выше работах [200, 203]. Кроме этого, в работе [289] по всей видимости, не учитывалась возможность внутрицентрового возбуждения ионов  $Ti^{3+}$  в кристаллах  $Al_2O_3$ , имеющих максимум поглощения в зеленой и синей областях оптического спектра. В этом случае для нелинейного возбуждения люминесценции не требуется шести фотонов лазерного излучения. Люминесценция кристаллов  $Al_2O_3$ , активированных ионами  $Ti^{3+}$  в работе [289] могла возбуждаться в результате двух и/или трех фотонного поглощения, или в процессе двух и/или трех ступенчатого возбуждения, вследствие высокой интенсивности лазерного излучения.

Одной из первых работ, где экспериментально исследовались процессы многофотонной ионизации в кристаллических средах ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ) в зависимости от состояния поляризации возбуждающего фемтосекундного излучения, является работа В.В. Темнова [346] с коллегами. Для возбуждения исследуемых образцов в экспериментах использовался фемтосекундный лазер генерирующий импульсы длительностью 50 фс на длине волны 800 нм. Интенсивность лазерного излучения в экспериментах достигала  $10 \text{ ТВт/см}^2$ . Для обоих исследуемых материалов ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ) сечения 6-фотонной ионизации оказались значительно выше для линейной поляризации, чем для круговой [346]. При этом, также как и в рассмотренной выше работе [289], авторы не рассматривали возможность реализации туннельного механизма ионизации.

Анализ работ [289, 346], а также данные других теоретических [47, 200, 202] и экспериментальных работ [50, 54, 217, 290-294] показывает, что исследование эффективности протекания процессов нелинейной фотоионизации кристаллических сред в зависимости от состояния поляризации возбуждающего фемтосекундного лазерного излучения представляет значительный научный интерес. Кроме этого, на сегодняшний

день, несмотря на широкую дискуссию, в литературе остаётся открытым вопрос об эффективности дефектообразования в кристаллах в зависимости от состояния поляризации фемтосекундного лазерного излучения.

На рисунке 3.4 показано изображение трека единичного филамента, индуцированного в кристалле фторида магния при его облучении серией фемтосекундных лазерных импульсов, зарегистрированное членом нашего научного коллектива аспирантом Лазаревой Н.Л., при изучении процессов дефектообразования в анизотропных кристаллах [347]. Представленный на рисунке 3.4 люминесцирующий канал содержит центры окраски, характерные при радиационном окрашивании кристаллов фторида магния (см. таблицу Б.3).



Рисунок 3.4 – Пространственная зависимость интенсивности люминесценции в единичном треке филамента, индуцированном в анизотропном кристалле  $\text{MgF}_2$  [347].

На данный кристалл направлялся линейно поляризованный луч излучения титан-сапфирового лазера (длина волны 800 нм; длительность импульса  $\sim 38$  фс; энергия в импульсе  $\sim 1$  мДж; частота следования 1 кГц, фокусировка линзой с  $f = 40$  см). В этом эксперименте были обеспечены условия, при которых поляризация лазерного излучения периодически изменялась с расстоянием от линейной к циркулярной и обратно, как показано на рисунке 3.5.

Рассмотрим механизм образования пространственно-периодического распределения концентраций центров окраски. Переход электрона из валентной зоны в зону проводимости происходит с ионов фтора, находящихся в регулярном узле решетки  $\text{MgF}_2$ . Поскольку напряженность поля, создаваемая фемтосекундным лазерным излучением при

самофокусировке может превышать напряженность кристаллического поля,  $E_0 \gg E_{кр}$  допустимо считать данный ион сферически симметричной квантовой системой (подобно иону в вакууме). Многофотонная и туннельная ионизация (см. рисунок 3.6) такого рода систем (атомов и ионов) в сильном лазерном поле хорошо изучена в теории Келдыша [47].

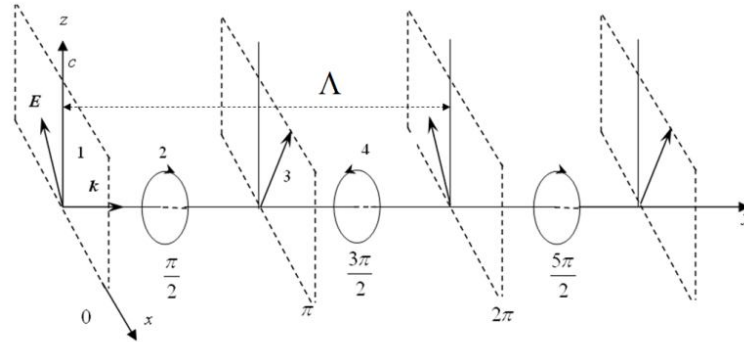


Рисунок 3.5 – Распространение плоско-поляризованного света в анизотропном кристалле. Вектор  $E$  падающего оптического излучения ориентирован под углом  $45^0$  к оси  $c$ .

Здесь:  $\Lambda = \frac{\lambda}{\Delta n}$  - период изменения состояния поляризации возбуждающего излучения.

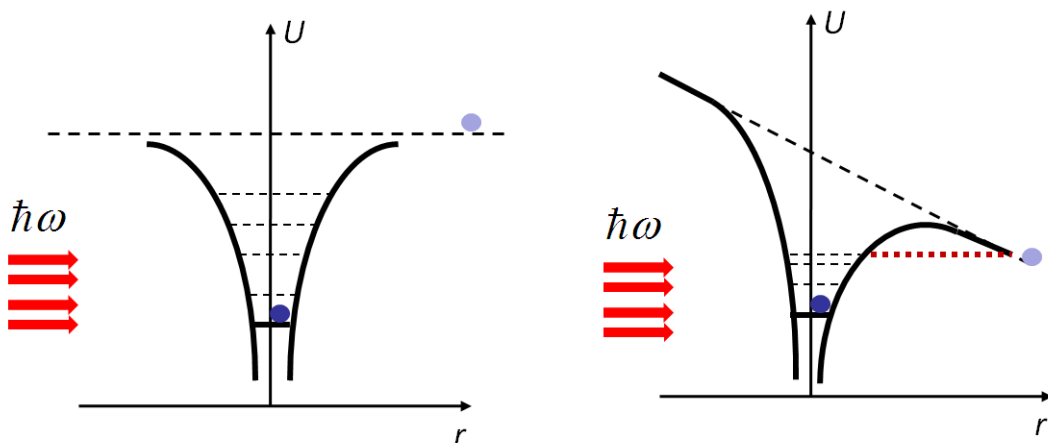


Рисунок 3.6 – Схематическое изображение процесса многофотонной ионизации (слева) и эффекта туннелирования (справа).

Согласно теории Келдыша туннельный эффект в переменном электрическом поле (фемтосекундного импульса) и многофотонная ионизация иона являются двумя предельными случаями процесса нелинейной фотоионизации. Характер этого процесса зависит от параметра Келдыша  $\gamma$  [47]. При  $\gamma \gg 1$  процесс фотоионизации является многофотонным, при  $\gamma \ll 1$  – туннельным.

В случае однофотонного поглощения матричный элемента перехода с уровня 1 на уровень 2 квантовой системы имеет вид:

$$\langle 2 | \hat{H}_{\text{вз}} | 1 \rangle = \langle 2 | (\vec{E} \cdot \vec{D}) | 1 \rangle = (\vec{e} \cdot \vec{\mu}_{12}) E_0 D_0, \quad (3.19)$$

где электродипольный момент перехода:

$$\langle \psi_2 | \vec{d} | \psi_1 \rangle = -e \int \psi_1^*(r) r \psi_2(r) dV = \vec{\mu}_{12} D_0, \quad (3.20.1)$$

$$\left( \langle \psi_2 | \vec{d} | \psi_1 \rangle \cdot \vec{e} \right) D_0 \cdot E_0 = (\vec{\mu}_{12} \cdot \vec{e}) D_0 \cdot E_0, \text{ где } (\vec{\mu}_{12} \cdot \vec{e}) = 1. \quad (3.20.2)$$

Здесь:  $\hat{H}_{\text{вз}}$  – гамильтониан взаимодействия;  $\vec{\mu}_{12}$  – дипольный момент перехода;  $|\psi_1\rangle$  – волновая функция начального состояния атома;  $\langle \psi_2 |$  – волновая функция конечного состояния атома,  $D_0$  – скалярная величина дипольного момента;  $E_0$  – амплитуда напряженности электрического поля;  $\vec{e}$  – вектор Джонса.

Таким образом, в случае однофотонного поглощения вероятность перехода не зависит от состояния поляризации света:

$$w^{(1)} = C(E_0 D_0)^2 = \sigma^{(1)} J. \quad (3.21)$$

Матричный элемент  $K_0$  – фотонной ионизации с учетом переходов через виртуальные уровни 1, 2, 3... можно представить в виде:

$$\langle K_0 | \hat{H}_{\text{вз}} | 1 \rangle = C \cdot \langle K_0 | (\vec{e} \cdot \vec{d}) | K_0 - 1 \rangle \dots \langle 5 | (\vec{e} \cdot \vec{d}) | 4 \rangle \langle 3 | (\vec{e} \cdot \vec{d}) | 2 \rangle \langle 2 | (\vec{e} \cdot \vec{d}) | 1 \rangle D_0^{K_0} E_0^{K_0}. \quad (3.22)$$

При  $\gamma \gg 1$ , т.е. при многофотонной ионизации сферически симметричной квантовой системы вероятность за единицу времени [47] определяется выражением:

$$w^{(K_0)} = C(E_0 D_0)^{2K_0} = CJ^{K_0}, \quad (3.23)$$

где  $C$  - константа,  $J$  - интенсивность света.

То есть скорость  $K_0$  - фотонной ионизации при постоянной интенсивности возбуждающего оптического излучения не зависит от его состояния поляризации. Однако эта симметрия (равноправие) комплексных векторов поляризации (векторов Джонса) нарушается при учете туннельного эффекта.

Скорость фотоионизации при возбуждении эллиптически поляризованным светом в рамках формализма В.С. Попова [47] определяется выражением (1.31). С учетом того, что  $F = \frac{E_0}{k^3 E_a}$  представим данное выражение в виде:

$$w = C \cdot \exp\left(-\frac{k^3 E_a}{3E_0} g(\gamma, \xi)\right), \quad (3.24)$$

где:  $\vec{E}(t) = E_0 \cos(\omega t) \cdot \vec{e}_x + \xi \cdot E_0 \sin(\omega t) \cdot \vec{e}_y$  - напряженность электрического поля световой волны (здесь  $\vec{e}$  - единичный вектор поляризации, вектор Джонса);  $-1 \leq \xi \leq 1$  - параметр эллиптичности лазерного излучения,  $J = (c/8\pi)(1 + \xi^2)E_0^2$  - интенсивность излучения,  $C$  - константа.

Напряженность поля  $\vec{E}(t)$  поляризованной световой волны описывается в рамках формализма Джонса:

$$\vec{E}(x, y, z, t) = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ 0 \end{pmatrix} \cos(\omega t - kz) \quad (3.25)$$

В случае линейной поляризации выражение для напряженности поля имеет вид:

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} E_0 e^{i(\omega t - kz)} \quad (3.26.1)$$

Для случая циркулярной поляризации:

$$\vec{E} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm i \\ 0 \end{pmatrix} E_0 e^{i(\omega t - kz)} \quad (3.26.2)$$

Для случая эллиптической поляризации:

$$\vec{E} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm e^{i\varphi} \\ 0 \end{pmatrix} E_0 e^{i(\omega t - kz)} \quad (3.26.3)$$

Из выражения (3.24) видно, что экспоненциальный фактор в формуле для скорости фотоионизации зависит от значения  $g$ -функции (см. рисунок 1.22), переменными которой являются параметр Келдыша и эллиптичность возбуждающего светового поля. Как видно из рисунка 1.22 с ростом эллиптичности света функция  $g(\gamma, \xi)$  монотонно возрастает при фиксированном  $\gamma$  (и амплитуде напряженности поля  $E_0$ ), а вероятность ионизации соответственно падает, особенно при  $\xi \rightarrow 1$ , т.е. при поляризациях близких к циркулярной. Таким образом,  $w_{лин} > w_{цир}$  при фиксированном  $\gamma$  и амплитуде напряженности поля  $E_0$ .

Заметим, что если скорость ионизации при линейной поляризации больше чем при циркулярной  $w_{лин} > w_{цир}$  при интенсивности света с линейной поляризацией  $J$  (см. рисунок 3.7) и при вдвое большей интенсивности циркулярно поляризованного света  $2J$ , то при одинаковой интенсивности линейно и циркулярно поляризованного света это неравенство, тем более, будет выполняться.

Оценим отношение скоростей фотоионизации при линейной и циркулярной поляризациях светового поля. Скорость фотоионизации в случае линейной поляризации ( $\xi=0$ ) возбуждающей световой волны определяется выражением:

$$w_{лин} = C \cdot \exp\left(-\frac{2}{3F} g(\gamma, 0)\right). \quad (3.27.1)$$

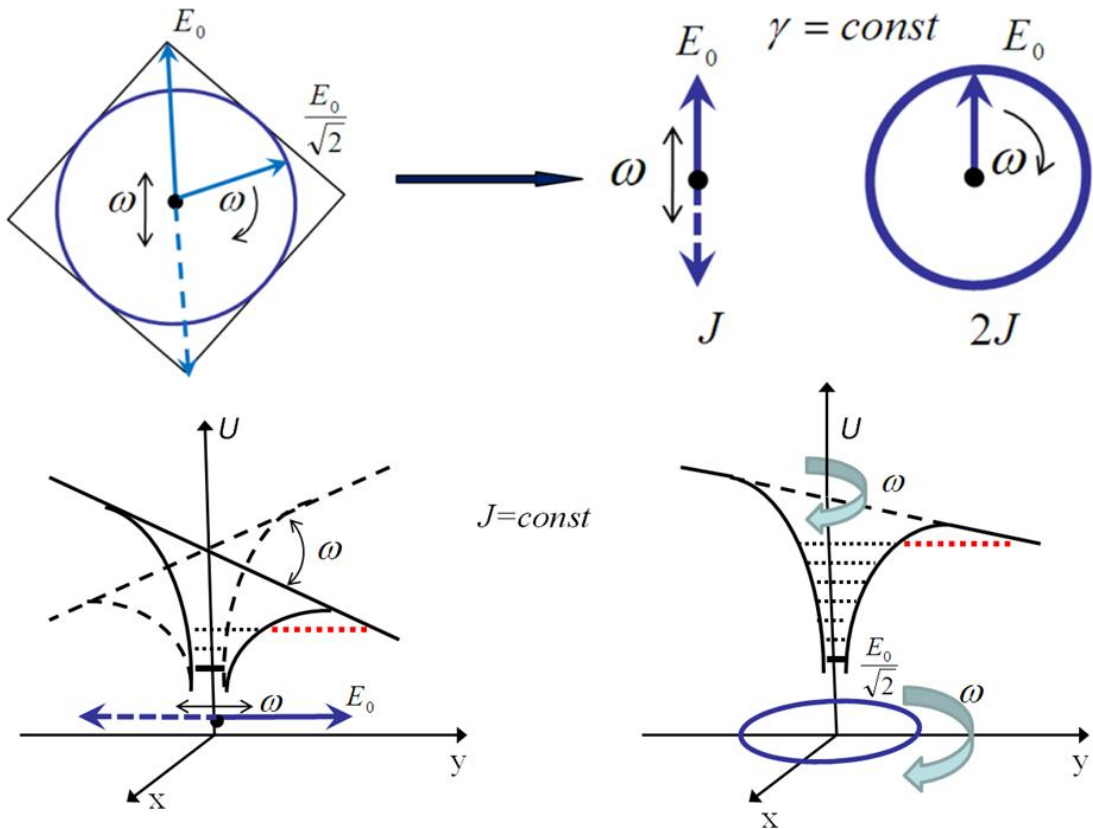


Рисунок 3.7 – Схематическое изображение эффекта туннелирования при линейной и циркулярной поляризациях возбуждающего излучения.

В случае циркулярной поляризации ( $\zeta=1$ ):

$$w_{цир} = C \cdot \exp\left(-\frac{2}{3F} \sqrt{2} g(\gamma, 1)\right). \quad (3.27.2)$$

Откуда отношение скоростей:

$$\frac{w_{лин}}{w_{цир}} = \frac{N_{лин}}{N_{цир}} = \frac{I_{лин}^{люм}}{I_{цир}^{люм}} = \exp\left[\frac{2}{3F} (\sqrt{2} g(\gamma, 1) - g(\gamma, 0))\right] > 1, \quad (3.28)$$

где:  $F_{лин} = \frac{E_0}{k^3 E_a}$ ;  $F_{цир} = \frac{E_0}{k^3 E_a \sqrt{2}}$ , при  $J=const$ .

Таким образом, при фокусировке фемтосекундного лазерного импульса в пятно диаметра  $d$ , концентрация созданных центров окраски  $n$  и интенсивность их люминесценции  $I$  (в отсутствии насыщения) при линейной поляризации будет больше, чем при циркулярной. Для случая когда значение

$g$ -функции известно решив уравнение (3.28), можно определить параметр Келдыша  $\gamma$  в заданных условиях эксперимента:

$$\frac{3E_0}{2k^3 E_a} \ln \frac{I_{лин}^{лю.м}}{I_{цир}^{лю.м}} = (\sqrt{2}g(\gamma,1) - g(\gamma,0)) \quad (3.29)$$

Таким образом, если свет с фиксированной интенсивностью  $J$  падает на сферически симметричную квантовую систему (атом, ион) и периодически меняет состояние поляризации от линейной (в любом направлении) до циркулярной, то наименьшая скорость ионизации атома будет при циркулярной поляризации. То есть, если при чисто многофотонной ионизации, без учета туннелирования, все векторы поляризации равноправны и скорость (3.23) не зависит от состояния поляризации, то эффект туннелирования нарушает эту симметрию и выделяет вектор циркулярной поляризации, точнее, два комплексных вектора правой и левой циркулярной поляризации. Таким образом, наблюдаемые в наших экспериментах пространственно-периодические зависимости интенсивности люминесценции центров окраски свидетельствуют о том, что в процессе нелинейной многофотонной ионизации значительную роль играет туннельный эффект.

Представленные выше результаты экспериментальных исследований свидетельствуют о том, что основным механизмом высоконелинейной генерации электронно-дырочных пар в условиях наших экспериментов является процесс многофотонно-туннельной ионизации. Здесь необходимо вернуться к вопросу о роли лавинной ионизации. Представленные во второй главе расчётные зависимости плотности плазмы от времени в ходе действия лазерного импульса с учетом лавинной ионизации (см. рисунок 2.11) показывают, что вклад лавинной генерации в плотность электронно-дырочной плазмы может быть сопоставим с многофотонно-туннельным механизмом. Выше упоминалось, что процесс лавинной ионизации может протекать при определенных условиях. Во-первых, для образования лавины необходима начальная концентрация «затравочных» электронов. Во-вторых,

согласно представлениям о пассивной ионизационной зоне, для зарождения «лавины» первичные («затравочные») электроны в поле фемтосекундного лазерного импульса должны приобрести энергию превышающую  $1,5 \div 2E_g$ . В частности, для реализации режима лавинной генерации электронно-дырочных пар в кристаллах фторида лития, имеющих ширину запрещенной зоны порядка 14 эВ, первичные электроны должны обладать энергией  $\sim 28$  эВ.

Для оценки концентрации электронно-дырочной плазмы воспользуемся данными термолюминесцентных исследований, представленными выше. Эксперименты по оценке величины поглощенной дозы в дозиметрических кристаллах LiF:Mg,Ti показали, что при облучении образца в режиме низкоапертурной внешней фокусировки единичным импульсом с энергией 5 мДж поглощенная доза  $D$  составляет 11,3 Гр ( $E = D \times \Delta t \approx 0,3$  мкДж). Приведенные данные по величине поглощенной энергии дозиметрическим кристаллом позволяют сделать оценку числа электронно-дырочных пар, индуцированных за время действия одиночного фемтосекундного импульса длительностью 50 фс, как  $N = E/E_g$ . Оно составляет  $10^{10}$ . Энергия возбуждающего излучения аккумулируется в кристалле, имеющим форму круглой таблетки диаметром 4 мм и толщиной  $\sim 1$  мм. Несложные вычисления позволяют оценить концентрацию электронно-дырочной плазмы, индуцированную в результате воздействия одиночного фемтосекундного импульса с энергией 5 мДж и длительностью 50 фс. В нашем случае она равна  $\sim 10^{18}$  м<sup>-3</sup>, что соответствует расчётной зависимости плотности плазмы  $\rho$  от времени в ходе действия лазерного импульса без учета лавинной ионизации (кривая 2 на рисунке 2.11). С учетом того, что доля образовавшихся первичных дефектов при распаде экситонов составляет единицы процентов [20], число френкелевских F, H пар в данном случае составит  $10^8 \div 10^9$ . Полученные оценки полностью согласуются с данными диаграммы Рабина-Клика (рисунок 1.13), исходя из которых, для образования одной пространственно разделенной F, H пары френкелевских

дефектов в кристалле фторида лития необходимо затратить энергию ионизирующего излучения порядка 4 кэВ ( $6,4 \times 10^{-16}$  Дж).

Второе условие, для реализации режима лавинной генерации электронно-дырочных пар предполагает «разогрев» первичных электронов, находящихся в зоне проводимости. В работе [344] представлена теория, описывающая нагрев электронов в кристаллах CsI (энергия запрещенной зоны  $E_g = 6$  эВ), SiO<sub>2</sub> ( $E_g = 9$  эВ) и алмаз ( $E_g = 5.5$  эВ) при воздействии высокоинтенсивных фемтосекундных лазерных импульсов. Представленные в данной работе результаты расчетов, показывают, что при воздействии на данные типы кристаллов фемтосекундного лазерного излучения с длительностью импульса 40 фс и интенсивностью до 4,5 ТВт/см<sup>2</sup> максимальная энергия фотоэлектронов в кристаллах CsI и алмазе достигает значений порядка 30 эВ. В то же время, при данной интенсивности возбуждающего поля в кристалле SiO<sub>2</sub> энергия фотоэлектронов не превышает 25 эВ. Исходя из данных представленных в работе [344], можно предположить, что в условиях наших экспериментов, когда ширина запрещенной зоны кристалла больше, чем у кристаллов CsI, SiO<sub>2</sub> и алмаза, первичные электроны, находящиеся в зоне проводимости не смогут приобрести энергию ~28 эВ, необходимую для образования лавины.

Кроме этого, существует еще одно обстоятельство, указывающее на отсутствие ударного (лавинного) механизма ионизации в наших экспериментах. В работе Ж. Муру [345] исследованы столкновительные эффекты, связанные с процессами многофотонной ионизации в диэлектрических кристаллах. Было установлено, что порог пробоя плавленого кварца одинаков как для линейно, так и для циркулярно поляризованного света при 55 фс и 100 фс, что, по мнению авторов, является показателем подавления многофотонной ионизации в твердых телах при развитии лавинной ионизации [345]. При численном решении нестационарного уравнения Шредингера показано существенное снижение скорости многофотонной ионизации в диэлектриках из-за столкновений

[345]. Опираясь на данные работы [345] можно предположить, что в случае развития лавинной ионизации образование пространственно-периодического распределения концентраций центров окраски в кристалле фторида магния бы не наблюдали. Однако данное обстоятельство противоречит представленным выше результатам экспериментов. Таким образом, совокупность представленных оценок свидетельствует о том, что в условиях наших экспериментов механизм лавинной ионизации не реализуется. При этом концентрация первичных дефектов, необходимая для реализации процессов коагуляции с образованием крупных агрегатных центров окраски и коллоидных частиц достигается в результате длительного фемтосекундного лазерного облучения.

### **3.3 Анизотропия лазерного дефектообразования в оптически изотропных кристаллах фторида лития**

Впервые на анизотропный характер эффективной массы электронов обратил внимание Л.В. Келдыш [53]., рассматривая туннельную ионизацию диэлектрика, но не в световом поле, а в чисто электрическом. В представленном 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. Ниже представлены результаты наших исследований анизотропии лазерного дефектообразования в прозрачных кубических кристаллах фторида лития, которые в приближении линейного взаимодействия оптически изотропны. Следовательно, изучается анизотропия, связанная с высоконелинейными процессами, приводящими к дефектообразованию [295]. Одним из таких важных промежуточных процессов является межзонная фотоионизация. Анизотропия межзонной многофотонной ионизации кристаллических сред исследовалась в лаборатории профессора П.Б. Коркума [54, 217]. Здесь были

проведены эксперименты по так называемой «многофотонной кристаллографии». В этих экспериментах изучалась эффективность межзонной фотоионизации, в частности, для кубического кристалла LiF, под действием фемтосекундного лазерного излучения, волновой вектор которого был ориентирован перпендикулярно грани куба (100). Было установлено, что эффективность многофотонной ионизации зависит от величины азимутального угла между электрическим вектором  $E$  и одним из ребер этой грани, а осевая симметрия этой зависимости в полярной системе координат соответствует симметрии поворотной оси кристалла, вдоль которой направлен лазерный луч. В данном эксперименте это была ось симметрии четвертого порядка. Существование такой азимутальной зависимости вероятности многофотонной ионизации объяснялось тензорным характером эффективной массы электронов. Исследование анизотропии нелинейной фотоионизации было продолжено авторами работы [55], которые использовали для регистрации фотоэлектронов метод накачки-зондирования и провели «фемтосекундный кристаллографический эксперимент» тоже с кристаллами LiF. Эти исследования показали, что вероятность высоконелинейной межзонной фотоионизации заметно выше, когда направление электрического вектора лазерного излучения соответствует направлению, соединяющему точки  $\Gamma$ - $X$  зоны Бриллюэна (см. рисунок 1.1.). В реальном пространстве это направление эквивалентно направлениям ребер куба, когда угол  $\theta = 0$ . В этом случае эффективная масса электрона равна  $1,07 m_e$ . Для направления  $\Gamma$ - $K$ , когда  $\theta = \pi/4$ , она равна  $1,67 m_e$  [217]. Здесь  $m_e$  – реальная масса электрона. Таким образом, из данной работы следует, что межзонная ионизация более эффективна, если электрический вектор ориентирован вдоль ребра куба ( $\theta = 0^\circ$ ) и менее эффективна при ориентации под углом  $\theta = 45$  градусов.

Анизотропию дефектообразования в наших экспериментах мы изучали тоже в кристаллах фторида лития. Исследования проведены с образцами, выращенными на воздухе методом Киропулоса. Один из образцов,

фотография облученной части которого показана на рисунке 3.8 (на вставке), представлял собой параллелепипед, вырезанный по плоскостям спайности кристалла, с размерами  $36 \times 24 \times 8,5$  мм<sup>3</sup>, 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 3.8) 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 3.9 демонстрирует размеры той части лазерного луча, в которой его интенсивность была достаточной для дефектообразования. Облучение проводилось с существенным перекрытием каналов, поскольку диаметр канала на рисунке 3.9 во много раз превышал шаг сканирования. Хорошо просматривается структура канала, обусловленная множественными филаментами.

Спектры поглощения наведенных лазерным излучением центров окраски, измеренные спектрофотометром СФ-56 после завершения всех переходных процессов, представлены на рисунке 3.8. Они однозначно свидетельствуют о том, что эффективность создания дефектов выше, когда электрический вектор ориентирован под углом 45 градусов к ребру кристаллической решетки.

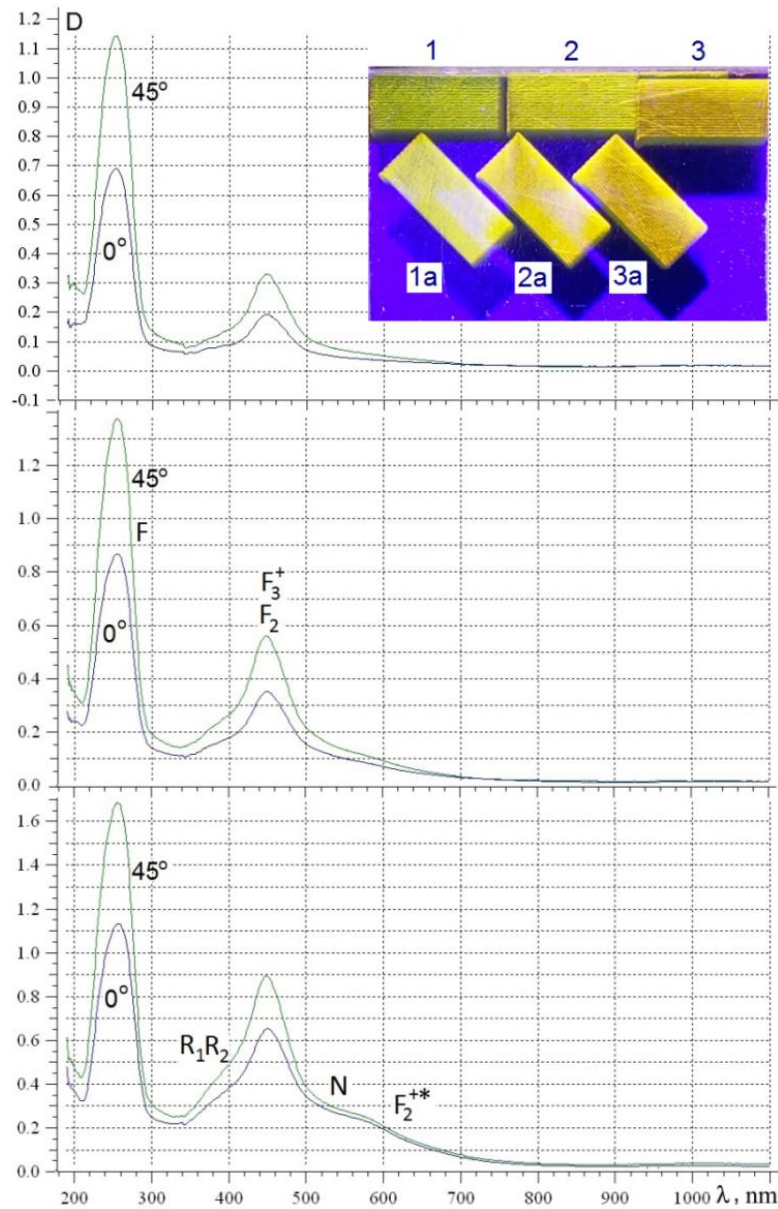


Рисунок 3.8 – Спектры поглощения, наведенного линейно поляризованным лазерным излучением с электрическим вектором, ориентированным под углами  $0^\circ$  и  $45^\circ$  к ребру куба. Обозначены типы образующихся центров окраски, ответственных за регистрируемые спектральные полосы, идентифицированные по спектрам поглощения, люминесценции и времени ее затухания.

Это не согласуется с данными о межзонной лазерной фотоионизации представленными в работе [217], эффективность которой выше при угле  $0$  градусов. Данный результат является неожиданным, так как электроны и дырки и формируемые ими экситоны образуют первичные радиационные

дефекты. Реакция распада экситона на френкелевские пары лежит в основе радиационной физики ионных кристаллов [20]. Последующие процессы перезарядки, миграции и агрегации данных первичных дефектов приводят к формированию всей номенклатуры центров окраски в кристалле. Следовательно, ожидалось, что названные выше азимутальные зависимости генерации носителей заряда и дефектообразования будут идентичными. Однако это не подтвердилось [295].



Рисунок 3.9 – Картина распределения интенсивности фотолюминесценции дефектов в одиночном канале, наведенном серией импульсов. Диаметр канала в области его максимума достигает  $\sim 1,8$  мм.

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  $\mathbf{E}$ , определяемого углом  $\theta$ . Самофокусировка контролируется эффективной величиной восприимчивости третьего порядка [224, 231]. 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 [296]:

$$\chi^{(3)}(\theta) = \left(2\chi_{1122}^{(3)} + \chi_{1221}^{(3)}\right) + \left(\chi_{1111}^{(3)} - 2\chi_{1122}^{(3)} - \chi_{1221}^{(3)}\right) (\cos^2(2\theta) + 1)/2, \quad (3.30)$$

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

$$\chi_{1122}^{(3)} = \chi_{1221}^{(3)}. \quad (3.31)$$

Тогда:

$$\chi^{(3)}(\theta) = 3\chi_{1122}^{(3)} + (\chi_{1111}^{(3)} - 3\chi_{1122}^{(3)}) (\cos^2(2\theta) + 1)/2 \quad (3.32)$$

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 3.10).

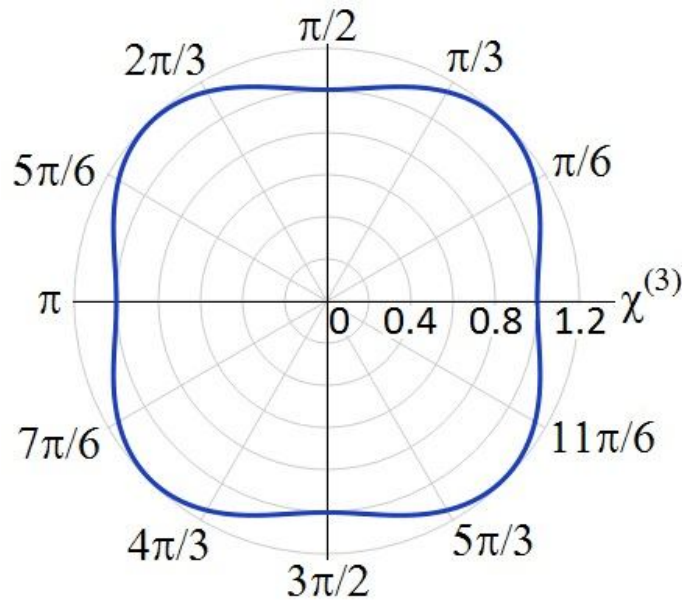


Рисунок 3.10 – Зависимость эффективного значения восприимчивости третьего порядка  $\chi^{(3)}(\theta)$  кристалла LiF в направлении, перпендикулярном грани куба, от угла  $\theta$ . Значения восприимчивости указаны на горизонтальной оси в величинах компонента тензора  $\chi_{1111}^{(3)}$ .

Покажем, как отражаются эти свойства на результатах эксперимента. Восприимчивость третьего порядка и связанный с нею нелинейный показатель преломления  $n_2$  определяют длину самофокусировки, критическую мощность самофокусировки и другие свойства. Из данных

люминесцентного  $z$ -сканирования, частично приведенных на рисунке 3.11, следует, что длины самофокусировки (оцененные по положению максимумов кривых), для площадок, облученных при угле  $\theta$  равном  $45^\circ$ , меньше, чем при угле  $0^\circ$ .

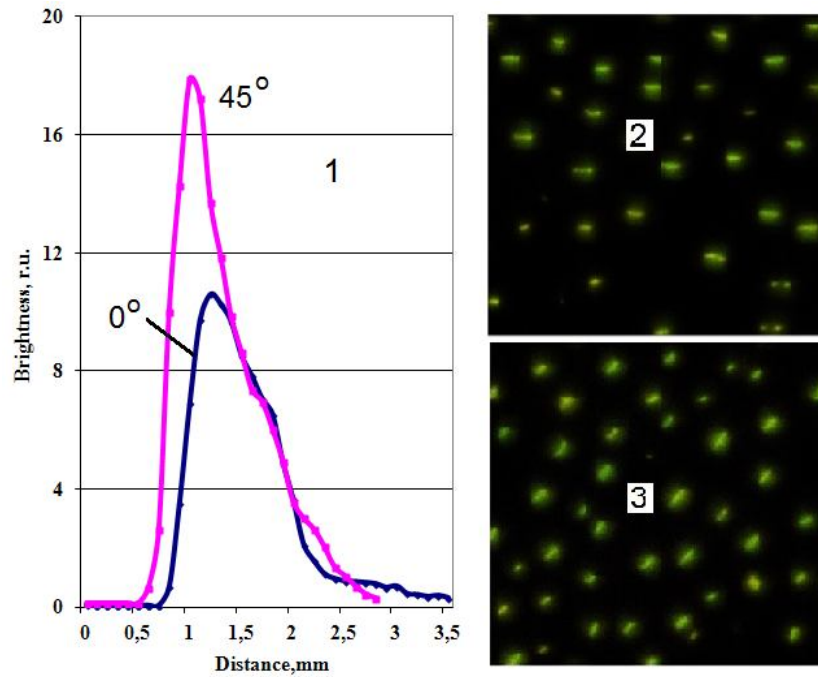


Рисунок 3.11 – Продольное распределение интегральной по сечению интенсивности люминесценции ( $z$ -сканы) при двух указанных значениях угла  $\theta$  (1) и люминесцентные томограммы на дистанциях, соответствующих максимумам кривых на фрагменте 1, при углах  $\theta = 0^\circ$  (2) и  $45^\circ$  (3).

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 3.11, 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  $\theta = 45^\circ$ .

Проведенные исследования показали, что 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. 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  $n = 1, 3, 5, \dots$ .

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.

Числом филаментов, образующихся на единице площади поперечного сечения кубического кристалла, можно управлять, изменяя азимутальный угол  $\theta$  между электрическим вектором  $E$  и фиксированным ребром грани куба, нормально к которой направлен волновой вектор лазерного излучения.

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.

### **3.4 Обоснование методик контроля пьедестала фемтосекундных лазерных импульсов**

При проведении экспериментальных исследований по изучению процессов взаимодействия фемтосекундного лазерного излучения с кристаллическими средами существенное значение имеет форма импульса во временной области. В генераторах фемтосекундного лазерного излучения иногда интенсивные фемтосекундные лазерные импульсы генерируются

совместно с малоинтенсивными фоновыми пикосекундными импульсами («пьедесталом»). За счет значительно большей длительности пьедестала его интегральная энергия может превосходить энергию фемтосекундных импульсов. Паразитное излучение, предшествующее основному импульсу, может нарушить весь процесс взаимодействия лазерного излучения с веществом [297-299]. Предварительные импульсы - пьедесталы, предшествующие основному импульсу, могут ионизовать кристалл задолго до того, как прибудет основной импульс и, как следствие, привести к неправильной интерпретации полученных экспериментальных данных, а зачастую к оптическому пробую материала, его деструкции и полному разрушению [297-299]. В условиях наших экспериментов необходимо, чтобы состояние объекта исследования (кристалла) до прихода рабочего импульса оставалось невозмущённым. Поэтому контроль временного профиля возбуждающего импульсного лазерного излучения в наших экспериментах большое значение. В частности, на необходимость разработки простых в реализации методов контроля временного пьедестала фемтосекундного лазерного излучения обращал внимание профессор Филипп Мартан в ходе своей лекции на научном семинаре в Иркутском филиале Института лазерной физики СО РАН в 2015 году.

Для измерения длительности фемтосекундных импульсов и контроля временного пьедестала в настоящее время применяется сочетание различных интерферометрических и кросс-корреляционных методов, основанных на определении автокорреляционных функций второго и третьего порядков [300-303]. К недостаткам автокорреляторов на основе интерферометров необходимо отнести необходимость их достаточно тщательной настройки: в центре диапазона сканирования длины плеч интерферометра должны быть равны с точностью порядка  $c\Delta\tau$ , где  $\Delta\tau$  – длительность исследуемого импульса. При увеличении диапазона сканирования автокоррелятора упрощается процесс настройки, но возникает другая проблема, связанная с разъюстировкой интерферометра при сканировании. Эта разъюстировка

проявляется либо в дополнительной паразитной модуляции автокорреляционной функции, либо в исчезновении интерференции между световыми пучками, выходящими из разных плеч интерферометра. Совокупность проведенных нами исследований и полученных экспериментальных результатов позволяют в качестве альтернативных предложить два метода, в основе которых лежит тот факт, что при взаимодействии поляризованного оптического излучения с анизотропными кристаллами его состояние поляризации изменяется.

Известно, что длительность спектрально ограниченных фемтосекундных импульсов определяется временем когерентности и может быть определена при измерении автокорреляционной функции первого порядка [303]. Для проведения измерений времени когерентности временного профиля возбуждающего импульсного лазерного излучения может быть использован разработанный нами и предложенный в работе [304] кристаллический поляризационный интерферометр. По сути, данный интерферометр представляет собой автокоррелятор первого порядка, принцип действия которого основан на использовании кристаллической анизотропной среды с управляемой толщиной. Схема сканирующего поляризационного интерферометра представлена на рисунке 3.12 [304].

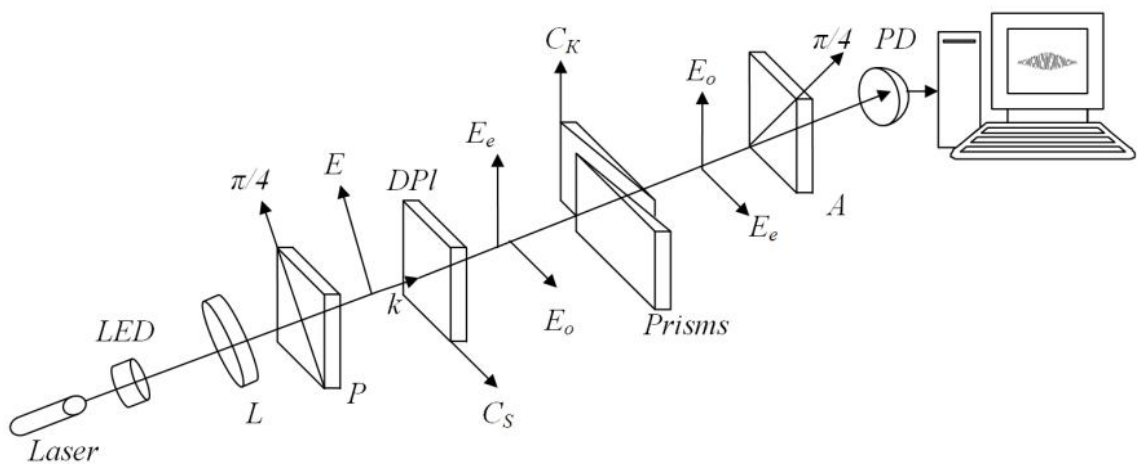


Рисунок 3.12 – Оптическая схема сканирующего поляризационного интерферометра [304].

Анизотропная среда представляет собой два одинаковых кварцевых клина, расположенных на подвижных платформах таким образом, что их смещение происходит вдоль гипотенуз основания призм [304]. Свет, испускаемый источником излучения (LED and Laser), фокусируется линзой ( $L$ ) и, пройдя через поляризатор ( $P$ ), падает на анизотропную пластинку ( $DPI$ ) оптической задержки так, что волновой вектор  $\mathbf{k}$  световой волны перпендикулярен оптической оси  $C_s$  кристалла, а электрический вектор  $\mathbf{E}$  составляет с ней угол  $\pi/4$  (рисунок 3.12).

Вследствие этого, на выходе из пластинки возникают обыкновенный и необыкновенный лучи падающей световой волны, поляризованные во взаимно ортогональных плоскостях и аксиально разделенные друг от друга на расстояние, соответствующее ее двулучепреломлению. Далее эти лучи падают на кристаллические призмы, образующие анизотропный кристалл переменной толщины, оптическая ось которого ортогональна оптической оси пластинки оптической задержки. При этом луч, который вышел из пластинки, как обыкновенный пройдет через кристаллические призмы, как необыкновенный и наоборот. По мере продвижения обыкновенного и необыкновенного лучей вглубь кристалла происходит компенсация начального фазового сдвига между этими лучами, вызванного прохождением через пластинку оптической задержки, а затем они начинают разбегаться один от другого, вследствие разных скоростей распространения [304]. При малой толщине кристалла  $u$ , выходя из него, компоненты обыкновенной и необыкновенной волн почти полностью перекрываются и, следовательно, способны интерферировать в случае сведения направлений колебаний в одну плоскость с помощью анализатора ( $A$ ). До тех пор, пока смещение световых волн в кристалле (обыкновенной и необыкновенной) не превысит длины когерентности, будет наблюдаться интерференционная картина. При плавном изменении эффективной толщины кристаллической среды будет изменяться временная задержка между обыкновенной и необыкновенной компонентами световой волны, а видность полос интерферограммы будет

снижается от 1 до 0 по мере их разбегания. В общем случае интенсивность интерференционного сигнала на выходе в зависимости от толщины кристалла, будет определяться выражением [304]:

$$I(y) = I_0 \left( 1 + \gamma(y) \cos \frac{2\pi y}{\Lambda} \right), \quad (3.34)$$

где  $I_0$  – полная интенсивность падающего на интерферометр излучения;  $\gamma(y)$  – степень взаимной когерентности обыкновенной и необыкновенной волн при толщине  $y$  кристалла.

Функция  $\gamma(y)$  может быть получена из экспериментальных данных, как огибающая модулированной части интерферограммы. Для спектрально ограниченных фемтосекундных импульсов ширина этой кривой на полувысоте амплитуды определяет длительность импульсов, а в общем случае – величину времени когерентности излучения  $\tau_k$ . В нашем интерферометре переменная оптическая задержка задается диапазоном изменения толщины кристаллических призм  $\Delta y$ , а величина времени когерентности, определяемая между точками перегиба огибающей модулированной части интерферограммы, связана с ним соотношением [304]:

$$\tau_k = \frac{\Delta y (n_o - n_e)}{c}. \quad (3.35)$$

С целью проверки возможности применения данного интерферометра для проведения измерений в фемтосекундном диапазоне времен мы провели экспериментальное имитационное моделирование с использованием непрерывных источников оптического излучения, обладающих фемтосекундным временем когерентности. Для сравнения использовались синий светодиод и лампа накаливания, имеющие различную ширину спектра излучения, и следовательно время когерентности. На рисунке 3.13 показаны измеренные и аппроксимированные гауссовой кривой спектры излучения указанных источников. По данным кривым можно определить, что для синего светодиода (рисунок 3.13а) с центральной частотой излучения  $\omega_0$

равной  $4,0 \text{ фс}^{-1}$  ширина спектра  $\Delta\omega$  составляет  $0,25 \text{ фс}^{-1}$ , а для лампы накаливания (рисунок 3.13б) с  $\omega_0$  равной  $3,0 \text{ фс}^{-1}$  ширина спектра –  $1,2 \text{ фс}^{-1}$ .

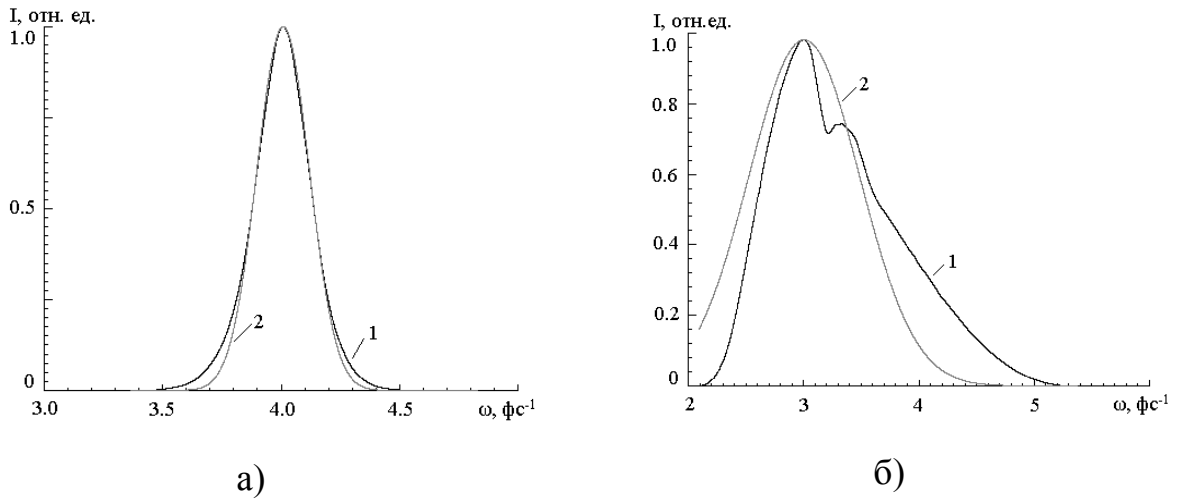


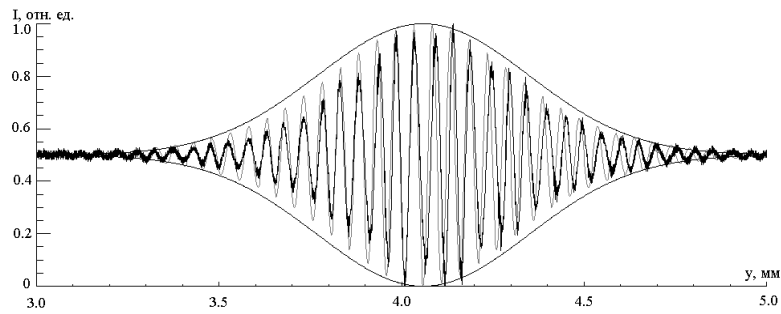
Рисунок 3.13 – Экспериментальные (кривая 1) и аппроксимированные (кривая 2) спектры излучения синего светодиода (а) и лампы накаливания (б).

Результаты экспериментов приведены на рисунке 3.14. На рисунке 3.14а представлена интерферограмма для излучения синего светодиода, а на рисунке 3.14б интерферограмма для излучения лампы накаливания. Видно, что ширина огибающей, представляющая собой функцию взаимной когерентности обыкновенного и необыкновенного лучей  $\gamma(y)$ , увеличивается с увеличением монохроматичности излучения. Время когерентности  $\tau_k$ , определенное по формуле (3.35) составляет для случая а –  $28 \text{ фс}$ , а для случая б –  $6,6 \text{ фс}$ .

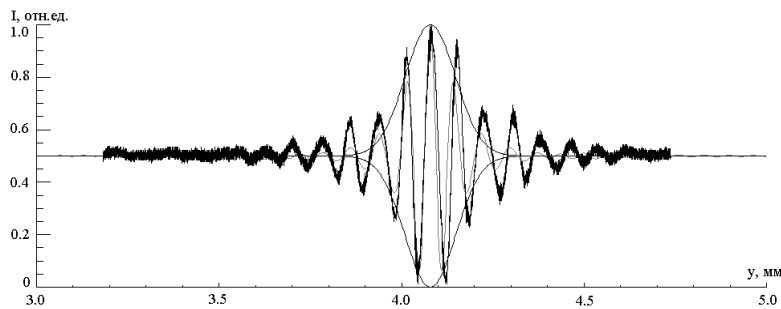
Результаты экспериментального имитационного моделирования показали, что с помощью данного интерферометра можно проводить измерения фемтосекундном временном диапазоне, а следовательно он вполне может быть использован для контроля пикосекундного пьедестала спектрально ограниченных фемтосекундных импульсов.

Второй метод основан на том, что при линейном взаимодействии поляризованного оптического излучения с кристаллами средней категории или со средами с наведенной анизотропией, содержащими анизотропные

центры свечения, обладающие дипольным моментом перехода, ориентированным под острым углом к оптической оси, аксиальное пространственное распределение интенсивности фотолюминесценции имеет периодический характер [281, 283-285].



а)



б)

Рисунок 3.14 – Интерферограммы для синего светодиода (а) и лампы накаливания (б).

Условием образования пространственных осцилляций поглощенной в линейном режиме мощности и энергии оптического излучения является периодическое изменение состояния поляризации излучения, распространяющегося в двулучепреломляющем кристалле и отклонение главных осей тензоров диэлектрической проницаемости и электрической восприимчивости, содержащихся в кристалле центров окраски [281, 283-285]. Ниже экспериментально исследуется возможность создания таких поляризационно-индуцированных периодических структур в облученных быстрыми нейтронами кристаллах лейкосапфира при реализации схемы

«догоняющих» друг друга фемтосекундных лазерных импульсов. Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 3.15.

Эксперимент был реализован следующим образом. В экспериментах использовалось излучение второй гармоники фемтосекундного титан-сапфирового лазера генерирующего импульсы с энергией 400 мВт, длительностью 40 фс, на длине волны 800 нм и средней частотой следования 65 МГц. Усредненная мощность на длине волны второй гармоники составляла около 18 мВт. Излучение с удвоенной частотой лазерного пучка (400 нм) направлялось через первый кристалл сапфира (кристалл (1) на рисунке 3.15), будучи поляризованным под углом  $45^\circ$  по отношению к оптической оси кристалла (1), указанной стрелкой на рисунке 3.15.

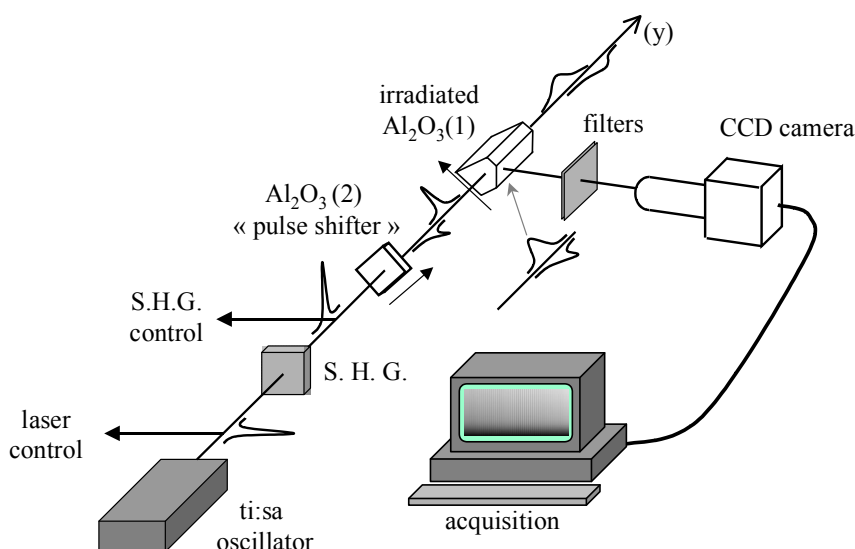


Рисунок 3.15 – Экспериментальная установка по наблюдению пространственно-периодического распределения интенсивности люминесценции в окрашенных кристаллах сапфира при фемтосекундном возбуждении [288].

В результате на выходе из кристалла (1) из-за разности обыкновенной и необыкновенной скоростей распространения света будет два импульса с ортогональной поляризацией и временной задержка относительно друг друга на 125 фс для кристалла толщиной 5 мм. Эти два импульса, слегка

сфокусированные до диаметра 0,5 мм, затем попадают во второй кристалл сапфира (кристалл (2) на рисунке 3.15), оптическая ось которого перпендикулярна оптической оси кристалла (1). Таким образом, в кристалле (2) длиной 2 ~ 3 см, эти два импульса обмениваются своими скоростями по сравнению с кристаллом (1), догоняют друг друга и полностью перекрываются на расстоянии от входной грани, точно равном до толщины кристалла (1), а затем снова разделяются.

Кристалл сапфира (2) предварительно был облучен в реакторе на быстрых нейтронах. В результате чего в кристалле образовались центры свечения с широкополосной люминесценцией с максимумом полосы в желто-зеленой области ~ 550 нм, и временем затухания около 9 нс. Максимум полосы поглощения центров люминесценции находится в области 455 нм, с хвостом поглощения, простирающимся в ближнюю УФ область. Кроме того, известно, что переходы ответственные за поглощение данных центров описываются электрическими диполями, причем дипольные моменты ориентированы примерно под углом  $40^\circ$  относительно оптической оси кристалла.

Проанализируем ожидаемую зависимость сигнала люминесценции как функцию расстояния с началом координат от входной грани кристалла. Все процессы являются линейными, и поэтому интенсивность люминесценции по существу определяется поглощенной интенсивностью, то есть пропорциональна интенсивности возбуждающего импульса и квадратному косинусу угла между поляризацией импульса и ориентацией поглощающего диполя. В области, где импульсы не перекрываются, отсутствует пространственная структура интенсивности люминесценции, кроме медленного экспоненциального уменьшения (согласно закону Бугера-Ламберта-Бера) из-за ослабления интенсивности импульсов при их распространении в кристалле. Оба импульса дают практически одинаковый вклад, поскольку они оба поляризованы под углом около  $45^\circ$  относительно дипольных моментов поглощающих центров. Ситуация становится более

сложной в области, где импульсы перекрываются, так как результирующая поляризация света будет периодически изменяться, вызывая таким образом временную модуляцию вероятности возбуждения - именно интеграл по времени от этой вероятности имеет значение в заданной точке пространства.

Эта ситуация была теоретически проанализирована выше и в работах [283-285]. Согласно расчетам в эксперименте следует наблюдать пространственно-периодическую модуляцию интенсивности люминесценции, локализованную в области, где два фемтосекундных импульса перекрываются. Контраст таких колебаний максимален, когда импульсы поляризованы под углом  $45^\circ$  относительно дипольного момента поглощающего дефекта, что довольно близко к нашей экспериментальной ситуации. Именно это и наблюдалось в наших экспериментах (см. рисунок 3.16).

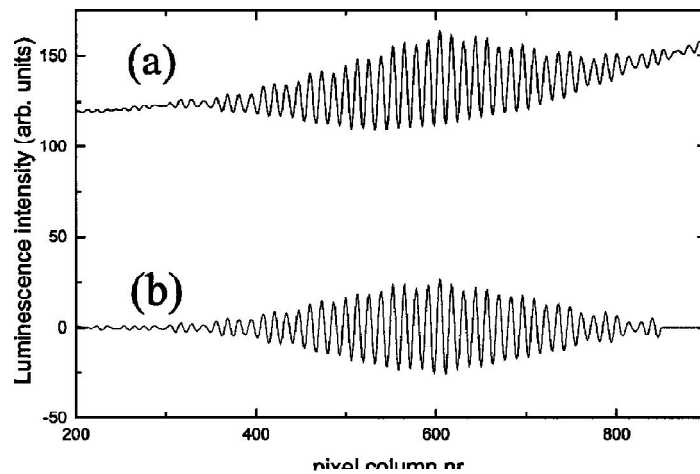


Рисунок 3.16 – Пространственная зависимость интенсивности люминесценции [288]:

- а) – необработанные данные (суммирование проводилось по пиксельным столбцам);
- б) – после численного извлечения высокочастотной составляющей (высокочастотной фильтрацией).

В случае некогерентного возбуждения, то есть когда длительность импульса  $\tau_u$  больше, чем время фазовой релаксации материала, ширина  $Y$

огибающей модуляций однозначно определяется длительностью возбуждающего импульса (время продольной релаксации 9 нс, намного больше, чем длительность импульсов, которые мы используем). Пространственный период наблюдаемых осцилляций определяется периодом изменения состояния поляризации в кристалле и в нашем случае составляет 50 мкм. Можно предположить что, если фемтосекундное лазерное излучение будет содержать большие по длительности импульсы – пьедесталы, то это естественным образом отразится на характере наблюдаемых пространственно-периодических картинах распределения люминесценции.

На рисунке 3.17 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.

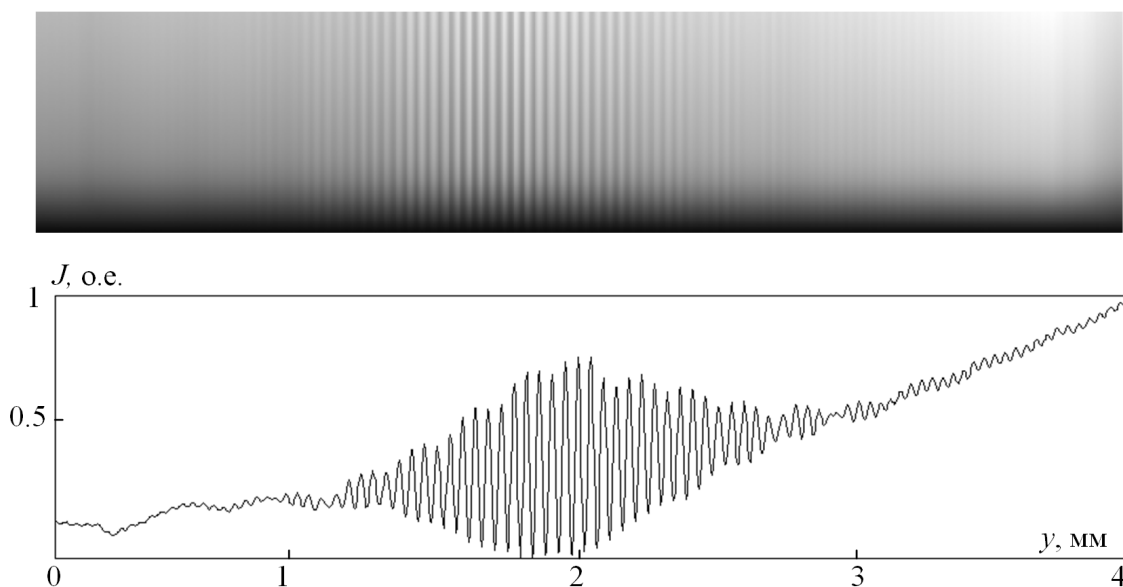


Рисунок 3.17 – Продольное пространственное распределение интенсивности люминесценции центров окраски в облученных нейтронами кристаллах сапфира при возбуждении фемтосекундным импульсом с пьедесталом (вверху) и соответствующая данному распределению интерферограмма (внизу).

Представленная на рисунке 3.17 интерферограмма содержит две временные области – быстроспадающую высокоинтенсивную область, соответствующую длительности фемтосекундного импульса и более протяженную в пространстве пикосекундную область, связанную с пикосекундным временным пьедесталом.

Таким образом, как показали представленные результаты экспериментальных исследований методика, основанная на регистрации пространственно-периодического распределения интенсивности фотолюминесценции, может быть применима для контроля временного пьедестала фемтосекундного лазерного излучения. Необходимо заметить, что данный метод наиболее прост в реализации и позволяет осуществлять контроль прямо в ходе эксперимента. Для этого необходимо иметь сориентированный определенным образом анизотропный кристалл, содержащий люминесцирующие дефекты.

## ГЛАВА 4 ЛАЗЕРНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ КОНФОКАЛЬНАЯ СКАНИРУЮЩАЯ МИКРОСКОПИЯ ОДИНОЧНЫХ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ

### 4.1 Общие замечания

При облучении ЩГК различными видами ионизирующих излучений, индуцируемые в них радиационные дефекты имеют относительно однородное распределение в объеме образца, тогда как при фемтосекундном облучении дефектообразование носит локальный характер, в местах, где происходит самофокусировка и множественная филаментация лазерного излучения. Пространственное распределение концентрации дефектов в шпурах при этом сильно неоднородно и соответствует распределению интенсивности фемтосекундного излучения в кристалле в процессе лазерного возбуждения. При лазерном дефектообразовании в кристалле, наряду с областями высокой концентрации дефектов, где интенсивность фемтосекундного излучения была максимальна, имеются места, содержащие очень малое количество центров окраски, о чем свидетельствуют представленные ранее результаты экспериментальных исследований. В случае, если концентрация центров в исследуемом объеме значительно меньше, чем  $L^{-3}$ , где  $L$  – дифракционный оптический предел на длине волны максимума спектральной полосы люминесценции, реализуются условия для пространственно-селективного возбуждения одиночных дефектов.

Как правило, методы спектроскопической дифференциации квантовых систем, в различных средах, основаны на систематизации их спектральных полос. Например, спектральные линии поглощения и люминесценции в атомарных газах носят резонансный характер. Линии очень узкие и характерные. По их положению в спектре легко различить атомы или ионы в газе. В конденсированных средах ситуация сложнее.

Для исследования характеристик радиационных дефектов в диэлектрических кристаллах применяется совокупность спектроскопических методик, основанных на измерении спектров поглощения, возбуждения и люминесценции. Кинетические параметры центров окраски характеризуются временами разгорания и затухания люминесценции. Наличие сильного электрон-фононного и электронно-колебательного взаимодействия в ЩГК обуславливает однородное уширение спектральных линий, превращающихся в широкие перекрывающиеся полосы. Два типа центров могут иметь одинаковые полосы поглощения и люминесценции (см. рисунок 4.1). Данная ситуация характерна, например для кристаллов фторида лития, в которых  $F_2$  и  $F_3^+$  центры окраски имеют одну М-полосу комплементарную полосу поглощения, а  $F_2^+$  и  $F_3^-$  центры образуют перекрывающиеся полосы люминесценции. В этом случае, основным критерием различия дефектов является значение кинетического параметра – времени затухания люминесценции. Однако значения времён затухания люминесценции также могут быть плохо различимы. Это существенно затрудняет спектральное различие между центрами окраски и требует поиска новых принципов спектроскопического различения радиационных дефектов, дополняющих традиционные спектрально-кинетические методы.

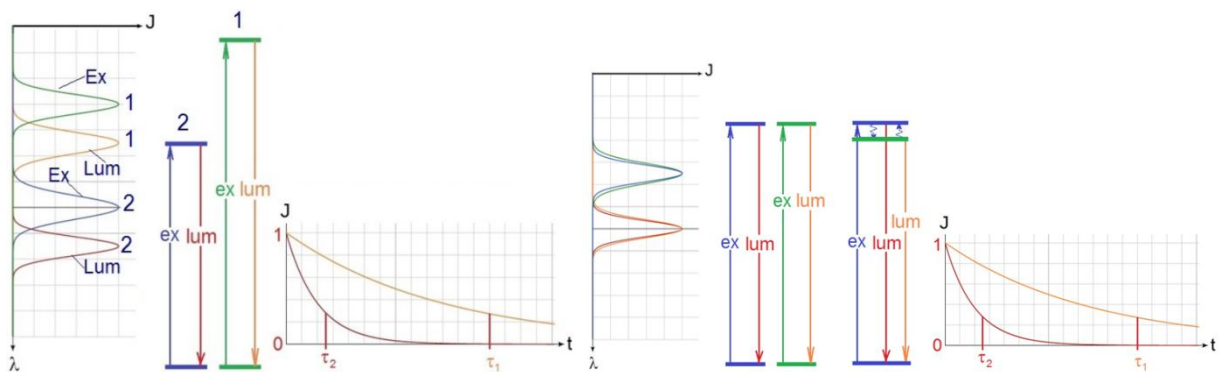


Рисунок 4.1 – Возможные варианты расположения (перекрывания) полос поглощения и люминесценции центров окраски в ЩГК, соответствующие им энергетические переходы и кривые затухания.

В связи с этим, развитие методов спектроскопии одиночных радиационных дефектов может дать новые возможности по сравнению с традиционными методами исследования ансамблей этих дефектов. Такой подход позволяет реализовать принцип познания «от простого к сложному». Таким образом, возникает задача по развитию методов изучения одиночных радиационных дефектов в диэлектрических кристаллах. В связи с малыми размерами исследуемых объектов, используемые методы должны обеспечить высокую чувствительность, значительное пространственное и временное разрешение. Основным экспериментальным методом исследования в данном случае является метод конфокальной сканирующей люминесцентной микроскопии, реализующий принцип время-коррелированного пространственно-селективного счета одиночных фотонов, когда для каждого регистрируемого фотона определяется его время прибытия от момента возбуждения одиночного дефекта, что позволяет измерять кинетику разгорания и затухания люминесценции, определять времена жизни возбужденных состояний центров окраски и судить о вероятностях квантовых переходов в них. Данный метод люминесцентной спектроскопии высокого разрешения интенсивно развивается и уже нашел широкое применение в различных областях науки [57-65]. К началу наших исследований метод конфокальной сканирующей люминесцентной микроскопии 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.

В рамках наших исследований проведены эксперименты по регистрации квантовых траекторий интенсивности фотолюминесценции, измерению их характеристик, и изучению принципиальной возможности их использования для целей спектроскопического различения радиационных дефектов в кристалле фторида лития облученном фемтосекундным лазерным

излучением, гамма- или рентгеновским излучением. В облученных кристаллах содержатся центры окраски  $F$ ,  $F_2$ ,  $F_2^+$ ,  $F_3$ ,  $F_3^+$ ,  $F_4$ ,  $F_4^+$  и др., которые являются собственными дефектами, а также образуются центры окраски, ассоциированные с примесными дефектами, всегда содержащихся в кристаллах. На рисунке 4.2 показана структура некоторых из названных центров окраски.

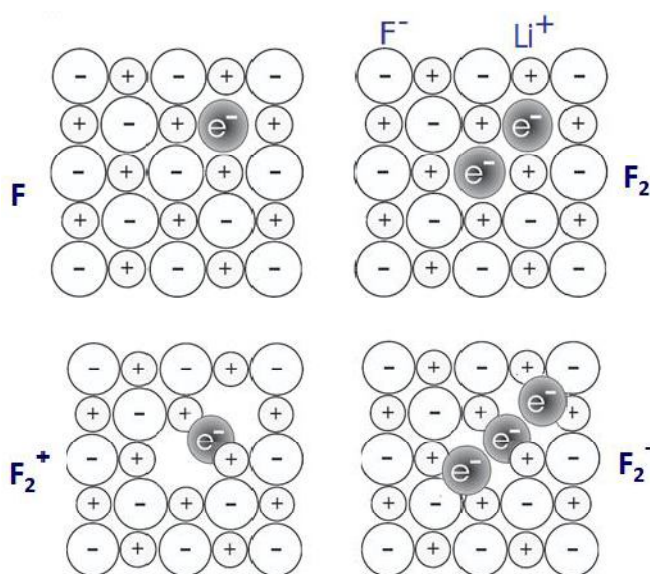


Рисунок 4.2 – Структура  $F$ ,  $F_2^+$ ,  $F_2$ ,  $F_2^-$  центров окраски в кристалле LiF.

Следует отметить, что  $F$ ,  $F_2^+$  центры – это квантовые системы с одним оптическим электроном,  $F_2$ ,  $F_3^+$ ,  $F_2^-$  – центры с двумя оптическими электронами,  $F_2^-$ ,  $F_3$ ,  $F_4^+$  – центры с тремя оптическими электронами. Для центров с двумя и более электронами должны существовать синглетные, триплетные, квартетные и более сложные системы энергетических уровней.

Большинство люминесцентных исследований посвящено изучению центров окраски на ансамблевом уровне, то есть анализировалось свечение большого числа центров, люминесцирующих одновременно. С появлением же флуоресцентной микроскопии одиночных молекул [62-64] стало возможно исследовать отдельные центры окраски, что позволяет избавиться от усреднения по ансамблю и тем самым получить новую информацию о природе центра окраски. Ниже методом лазерной сканирующей

конфокальной флуоресцентной микроскопии в качестве примера рассмотрим мерцающий характер флуоресценции одиночных  $F_2$  и  $F_3^+$  центров в кристаллах LiF и измерим некоторые их физические параметры.

#### **4.2 Квантовые траектории интенсивности фотолюминесценции одиночных $F_2$ центров окраски в кристаллах фторида лития**

В качестве исследуемого образца использовался  $\gamma$ -облучённый кристалл LiF, подвергнутый градиентному отжигу, что позволяло исследовать участки с различной концентрацией центров. В частности, данный образец содержал участки с концентрацией, достаточно малой, чтобы наблюдать одиночные центры окраски. 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 использовался лазер с длиной волны 470 нм, работающий в импульсном режиме с частотой повторения импульсов 5 и 10 МГц при длительности импульса порядка 70 пс. Возбуждающее излучение имело линейную поляризацию.

На рисунке 4.3 представлено флуоресцентное сканированное изображение области  $6 \times 6$  мкм образца LiF при возбуждении пикосекундным лазером с длиной волны возбуждения 470 нм. Светящиеся пятна представляют собой одиночные  $F_2$  центры окраски. После записи люминесцентного изображения прибор наводился на одно из светящихся пятен, и записывалась зависимость интенсивности люминесценции от времени (квантовые траектории фотолюминесценции).

На рисунке 4.4 приведены примеры квантовых траекторий флуоресценции. Интервалы времени, когда имеет место люминесценция принято называть *on*-интервалами, когда она отсутствует *off*-интервалами. На первой квантовой траектории (левая часть рисунка) интенсивность флуоресценции падает до уровня фона, затем восстанавливается до

первоначального уровня. На второй квантовой траектории (правая часть рисунка) интенсивность сначала падает до уровня фона, затем поднимается до уровня, превосходящего первоначальный, после чего снова спадает до уровня фона. Резкое и полное исчезновение флуоресценции («ступенька» на квантовой траектории) служит доказательством, что мы наблюдаем именно одиночный центр окраски.

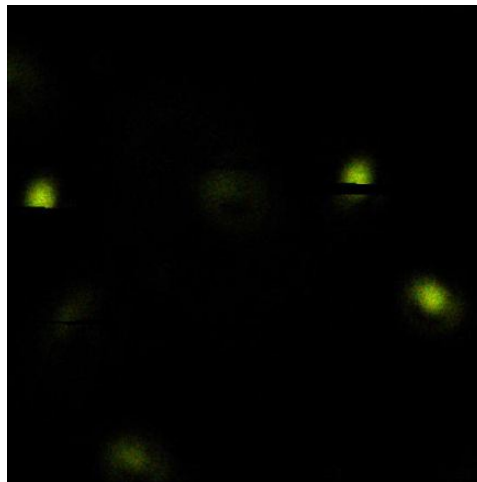


Рисунок 4.3 – Конфокальные люминесцентные изображения одиночных  $F_2$  центров окраски в кристалле LiF (область сканирования  $8 \times 8$  мкм возбуждение 470 нм) [306].

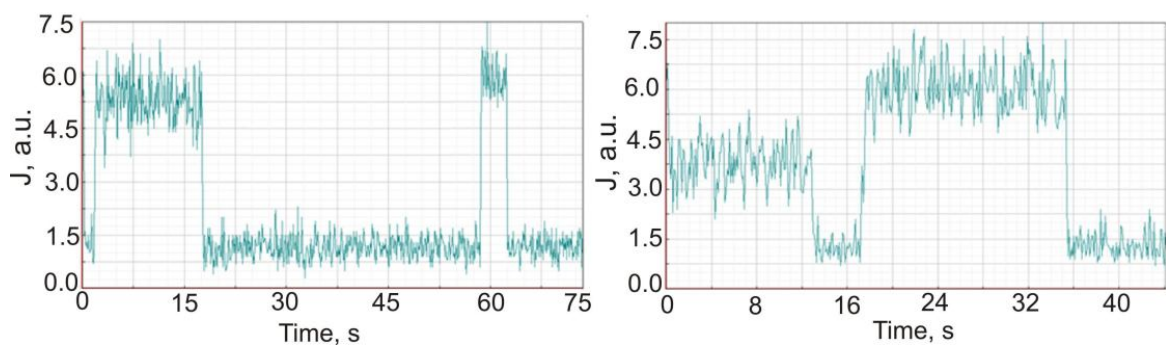


Рисунок 4.4 – Квантовые траектории флуоресценции одиночных  $F_2$  центров окраски.

Предполагается, что  $F_2$  центр окраски взаимодействует с возбуждающим лазерным излучением как трёхуровневая квантовая система

(рисунок 4.5), 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 [62]:

$$\begin{cases} \dot{\rho}_0 = -k\rho_0 + \gamma_f\rho_1 + \gamma_{ST}\rho_2; \\ \dot{\rho}_1 = k\rho_0 - (\gamma_f + \Gamma_{TS})\rho_1; \\ \dot{\rho}_2 = \Gamma_{TS}\rho_1 - \gamma_{ST}\rho_2. \end{cases} \quad (4.1)$$

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 4.5:  $\sigma$  - 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.

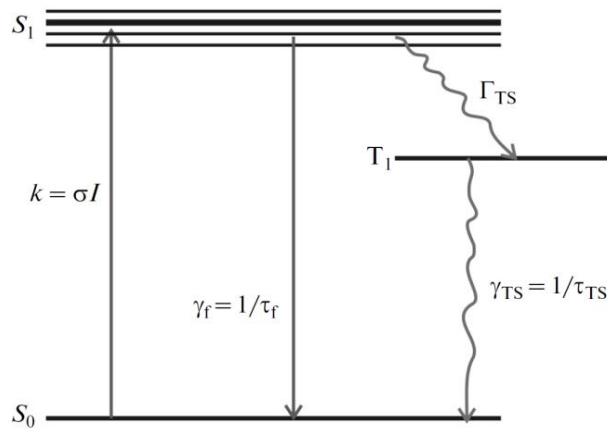


Рисунок 4.5 – Энергетическая модель  $F_2$  центра в кристалле LiF.

В целях оценки данных физических параметров  $F_2$  центра, мы произвели компьютерное моделирование квантовых траекторий, пользуясь системой уравнений (4.1), с последующим сравнением смоделированных траекторий с экспериментально записанными [306-307]. 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 [62].

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-галоидных кристаллах [310]. Оценка частоты переходов  $S_0 \rightarrow S_1$   $k$  произведена на основе следующих данных. Интенсивность регистрируемой прибором флуоресценции составляет порядка  $10 \text{ counts/ms} = 10^4 \text{ counts/s}$  (рисунок 4.6).

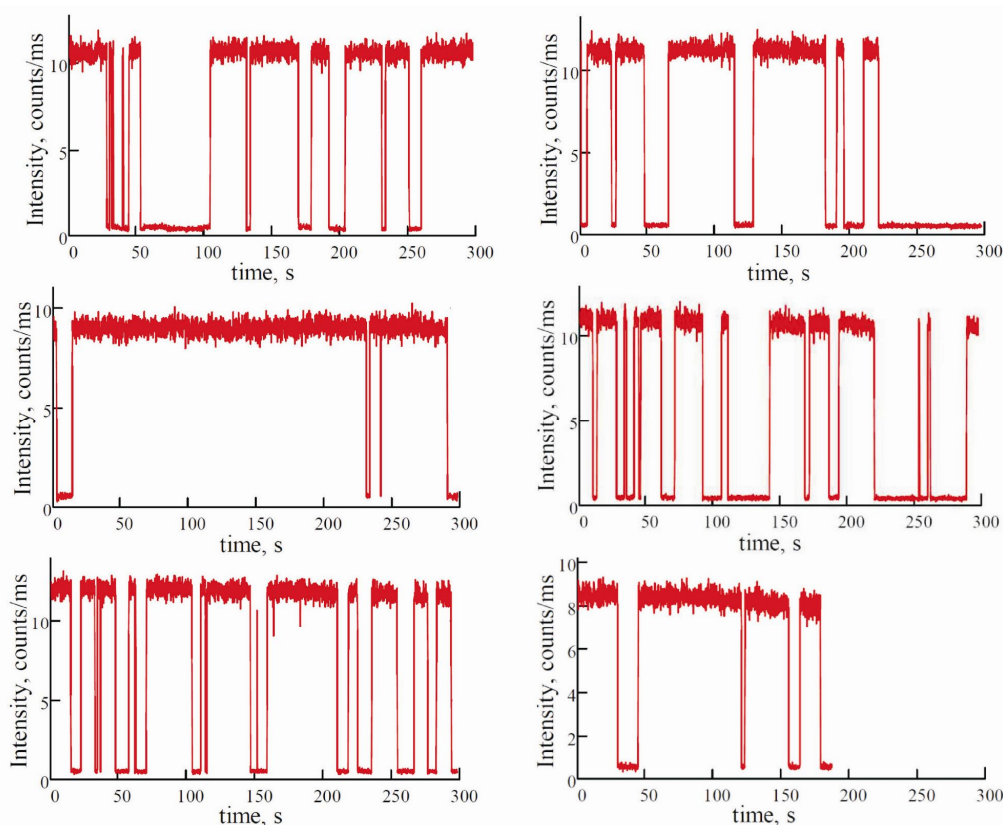


Рисунок 4.6 – Записанные экспериментально траектории интенсивности  $F_2$  центра в кристалле LiF при импульсном возбуждении на длине волны 470 нм.

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.

Распределение плотности вероятности *on*-интервалов, найденное из системы уравнений (4.1) при импульсном возбуждении в предположении  $\tau_p \ll \tau_f \ll 1/\nu$  (смысл этих параметров объясняется выше), задаётся следующим выражением [306-307]:

$$w_{on}(t) = \frac{1}{T_{on}} \exp\left(-\frac{t}{T_{on}}\right). \quad (4.2)$$

Здесь  $t$  – длительность *on*-интервала, а  $T_{on}$  – его средняя длительность. В предположении  $k \ll \gamma_f$ ,  $\gamma_{ST} \ll \gamma_f$ ,  $\Gamma_{TS} \ll \gamma_f$ , она определяется следующим выражением [306-307]:

$$T_{on} = \frac{1}{\nu k_1 \tau_f \Gamma_{TS} \tau_f}. \quad (4.3)$$

Смысл параметров в правой части определён выше. Распределение плотности вероятности *off*-интервалов задаётся выражением:

$$w_{off}(t) = \frac{1}{T_{off}} \exp\left(-\frac{t}{T_{off}}\right), \quad (4.4)$$

где  $t$  – длительность *off*-интервала, а его средняя длительность совпадает с временем жизни триплетного состояния  $T_{off} = \tau_{ST}$ . На рисунке 4.7 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 [306-307].

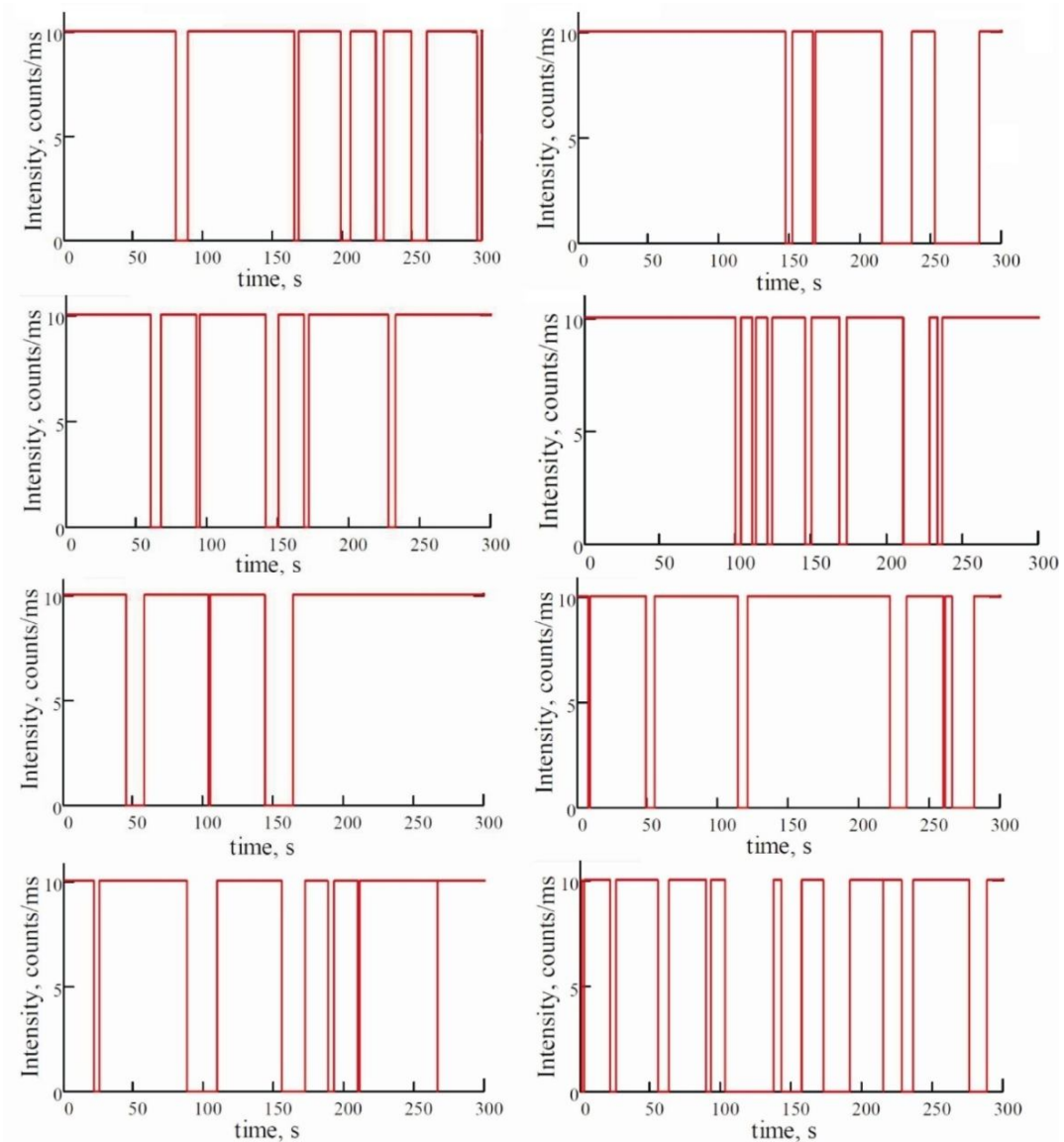


Рисунок 4.7 – Рассчитанные траектории интенсивности  $F_2$  центра в кристалле фторида лития [307].

Как упоминалось выше, мы полагали время жизни триплетного состояния равным 10 с. Однако из внешнего сходства смоделированных и экспериментально записанных квантовых траекторий следует лишь верное определение порядка величины данного параметра, а не его точного значения. Нам известна только одна работа [310], где было бы определено время жизни триплетного состояния  $F_2$  центров в кристаллах LiF. В связи с этим мы решили определить его более точно. В нашем случае это можно сделать путем анализа статистики *off*-интервалов. Отметим, что для определения точного значения параметра  $\Gamma_{TS}$  потребовалось бы проводить

аналогичный анализ статистики on-интервалов, средняя длительность которых зависит от параметра  $k = \sigma I$ .

В условиях нашего эксперимента затруднено как точное определение величины интенсивности возбуждающего светового поля в фокальном объёме, так и поддержание её на стабильном уровне в течение эксперимента. По этой причине, параметр  $\Gamma_{TS}$  оценен лишь по порядку величины. Распределение же *off*-интервалов не зависит от свойств возбуждающего лазерного поля, что позволяет получить сколь угодно большую выборку *off*-интервалов по набору разных экспериментально записанных квантовых траекторий.

Нами был обработан ряд квантовых траекторий и построена функция плотности вероятности распределения *off*-интервалов по длительности (рисунок 4.8). Объём выборки составляет 217 *off*-интервалов, функция плотности интегрально нормирована на единицу. Точки на графике – значения, посчитанные на основе выборки, сплошная линия – подгоночная экспоненциальная кривая (подгонка осуществлялась по методу наименьших квадратов).

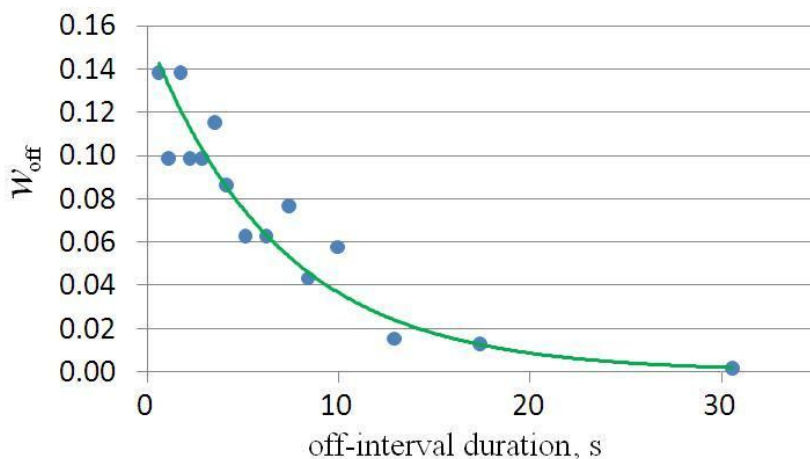


Рисунок 4.8 – Анализ статистики *off*-интервалов  $F_2$  центра в кристалле LiF.

Коэффициент корреляции Пирсона в данном случае составляет 0.96, что свидетельствует об удовлетворительном качестве аппроксимации

экспериментальных данных. Оценка средней длительности *off*-интервала даёт  $T_{off} = 6.9 \pm 0.7$  с. Погрешность определения  $T_{off}$  была найдена путём вычисления матрицы ошибок [311-312]. Как упоминалось выше, время жизни триплетного состояния совпадает с  $T_{off}$ , что даёт окончательный результат  $\tau_{ST} = 6.9 \pm 0.7$  с, что на два порядка больше, чем величина, полученная ранее в работе [310].

Таким образом, посредством изучения квантовых траекторий интенсивности одиночных  $F_2$  центров в кристалле фторида лития нам удалось измерить их физические параметры, определяющие характер люминесценции. А именно, частота интеркомбинационных переходов для данных центров составляет по порядку величины  $10^4$  переходов/с, а время жизни  $F_2$  центра в первом триплетном состоянии равно  $6.9 \pm 0.7$  с.

### **4.3 Квантовые траектории интенсивности фотолюминесценции одиночных $F_3^+$ центров окраски в кристаллах фторида лития**

На рисунке 4.9 представлено флуоресцентное сканированное изображение области  $6 \times 6$  мкм образца LiF при возбуждении пикосекундным лазером с длиной волны возбуждения 470 нм. Светящиеся пятна представляют собой одиночные  $F_3^+$  центры окраски, люминесценция которых выделялась П-образным интерференционным фильтром с максимумом на 550 нм и полосой пропускания  $\pm 20$  нм. Справа на рисунке 4.9 представлена квантовая траектория и кривая затухания люминесценции с характерным для  $F_3^+$  центров временем жизни  $\sim 8,7$  нс.

В зависимости от интенсивности возбуждающего излучения, данные центры разрушаются за времена порядка от нескольких секунд до десятков секунд (это сопровождается скачкообразным падением интенсивности люминесценции до нуля). Время усреднения составляет 0,1 с. Как видно из траекторий интенсивности (см. рисунок 4.9 справа вверху), в течение *on*-интервала флуоресценция способна исчезать на короткие временные

промежутки (сравнимые с величиной времени усреднения). Это может быть связано с переходом центра в неизлучающее состояние на время порядка от миллисекунд до десятков миллисекунд. Для проверки данного предположения мы смоделировали соответствующие траектории интенсивности. В основе моделирования лежит система кинетических уравнений для четырёхуровневой квантовой системы, способной разрушаться под фотовоздействием.

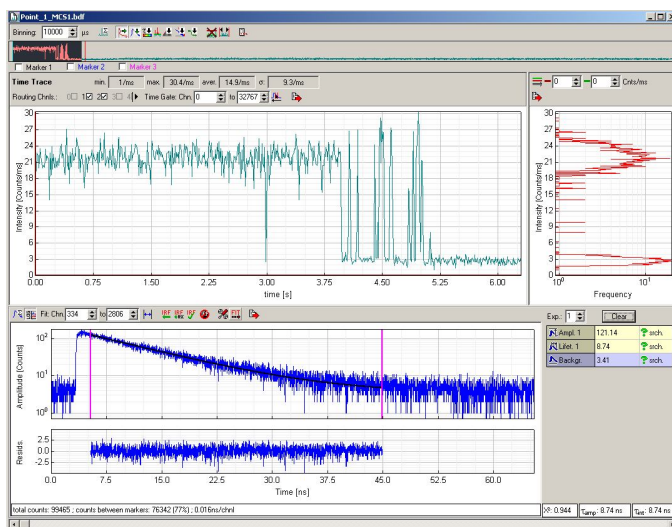
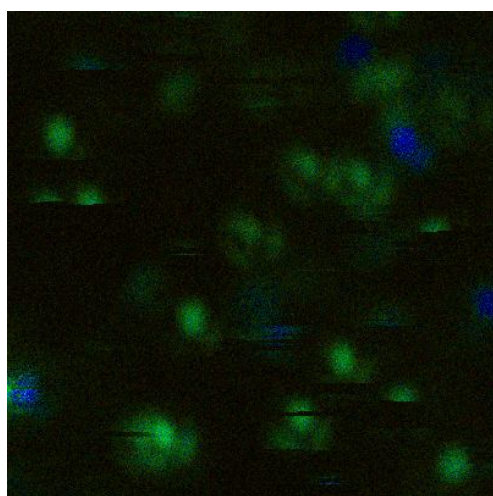


Рисунок 4.9. – Конфокальные люминесцентные изображения (слева), квантовая траектория (справа сверху) и кривая затухания люминесценции (справа внизу) одиночных  $F_3^+$  центров окраски в кристалле LiF (область сканирования  $6 \times 6$  мкм возбуждение 470 нм).

Схема энергетических уровней центра окраски, применявшаяся в модели, приведена на рисунке 4.10. Предполагается, что центр окраски может находиться в основном синглетном состоянии  $S_0$ , первом возбуждённом синглетном состоянии  $S_1$ , первом триплетном состоянии  $T_1$ , короткоживущем неизлучающем состоянии  $K$ , а также, он может необратимо разрушиться. Данная схема описывается следующей системой уравнений для матрицы плотности [62]:

$$\begin{cases} \dot{\rho}_0 = -(k_1 + k_2)\rho_0 + \gamma_f \rho_1 + \gamma_{ST} \rho_2; \\ \dot{\rho}_1 = k_1 \rho_0 - (\gamma_f + \Gamma_{TS} + \Gamma_{KS})\rho_1; \\ \dot{\rho}_2 = \Gamma_{TS} \rho_1 - \gamma_{ST} \rho_2; \\ \dot{\rho}_3 = \Gamma_{KS} \rho_1 - \gamma_{SK} \rho_3. \end{cases} \quad (4.5)$$

Здесь  $\rho_0$ ,  $\rho_1$ ,  $\rho_2$  и  $\rho_3$  дают вероятность пребывания центра окраски в состояниях  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $T_1$  и  $K$  соответственно. Смысл остальных параметров указан на рисунке 4.10:  $\sigma$  - сечение поглощения центра окраски,  $I$  – интенсивность возбуждающего лазерного поля,  $\tau_f$  – время затухания флуоресценции,  $\Gamma_{TS}$  – вероятность синглет-триплетного перехода в единицу времени,  $\tau_{ST}$  – среднее время жизни триплетного состояния,  $\tau_{KT}$  – среднее время жизни короткоживущего неизлучающего состояния,  $\Gamma_{TS}$  – вероятность перехода в короткоживущее неизлучающее состояние в единицу времени,  $k_2$  – вероятность разрушения центра в единицу времени.

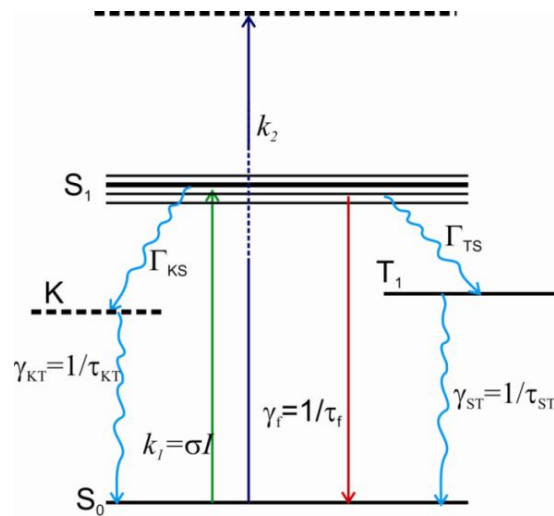


Рисунок 4.10 – Энергетическая модель  $F_3^+$  центра.

Примеры смоделированных траекторий приведены на рисунке 4.11. Параметры моделирования: средняя длительность *on*-интервала – 30 мс,  $k_1 = 2 \times 10^5 \text{ c}^{-1}$ ,  $\tau_{KT} = 10 \text{ мс}$ ,  $\tau_{ST} = 3.2 \text{ с}$ ,  $\Gamma_{TS} = 2.5 \times 10^5 \text{ c}^{-1}$ ,  $\Gamma_{KS} = 2 \times 10^6 \text{ c}^{-1}$ ,  $k_2 = 10 \text{ c}^{-1}$ ; предполагается, что число фотонов, регистрируемых в единицу времени, соответствует распределению Пуассона. Сравнивая рисунки 4.9 и 4.10, видим, что смоделированные траектории ведут себя сходно с

экспериментальными. Таким образом, мы можем заключить, что  $F_3^+$  центр имеет неизлучающее состояние порядка 10 мс.

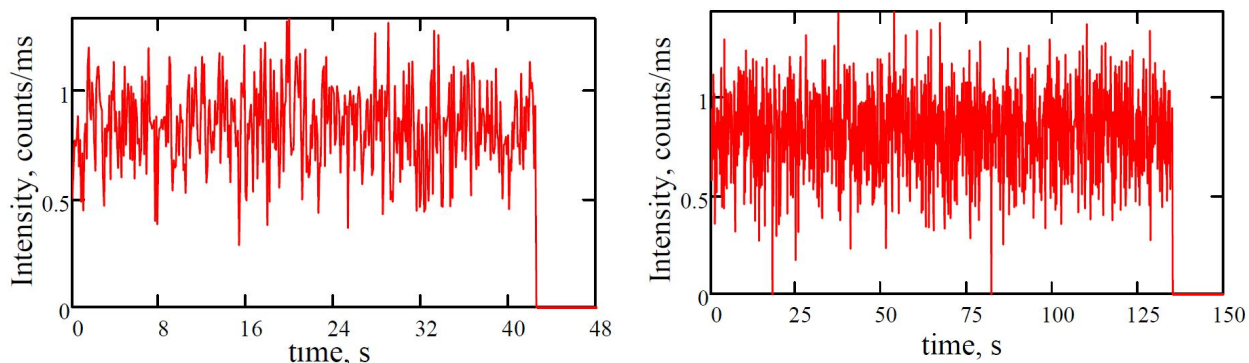


Рисунок 4.11 – Примеры смоделированных траекторий интенсивности флуоресценции  $F_3^+$  центра в кристалле LiF.

#### 4.4 Моделирование мерцающих изображений одиночных центров окраски

Моделирование мерцающих изображений одиночных центров окраски проводилось в рамках расчетных методов предложенных С.В. Бойченко [306, 315]. Известно, что  $F_2$  центр имеет три основных оптических перехода (см. рисунок 4.5). Первый индуцирует светом с электрической напряженностью вдоль оси. Этот  $\sigma$ -переход образует главную М-полосу поглощения. Остальные два перехода индуцируются светом с вектором напряженности, перпендикулярным оси центра. Их энергия близка к энергии F-полосы. Возбуждение в области F полосы поглощения в кристаллах, уже содержащих F агрегатные центры, вызывает образование метастабильного триплетного состояния  $F_2$  центра. Предполагается, что центр окраски может находиться в трёх энергетических состояниях (рисунок 4.5): основном – нижнем синглетном ( $S_0$ ), возбуждённом – верхнем синглетном ( $S_1$ ), неизлучающем – первом триплетном ( $T_1$ ). Последовательность переходов такой системы между синглетными состояниями соответствует *on*-интервалу, т.е. временному промежутку, в течение которого наблюдается

флуоресценция; нахождение в триплетном состоянии – *off*-интервалу, в течение которого свечение не наблюдается. Зная физические люминесцентные параметры центра окраски (время затухания флуоресценции  $\tau_f$ , скорость интеркомбинационной конверсии  $\Gamma_{TS}$ , время жизни в триплетном состоянии  $\tau_{ST}$ ) и пространственное распределение возбуждающего поля, можно моделировать соответствующие мерцающие изображения.

Система кинетических уравнений, описывающая поведение эмиттера в возбуждающем лазерном поле задается системой уравнений 4.1. Задача расчёта распределения возбуждающего светового поля в фокальном объёме при острой фокусировке лазерного излучения решалась с помощью метода Ричардса-Вольфа [313] с учётом дефокусировки луча вследствие различия показателей преломления кристалла и материала линзы [314]. Соответствующий учёт дефокусировки предполагает численное нахождение оптического пути отдельных лучей при их распространении из мнимой сферы в фокальную область.

Нами рассматривалась фокусировка луча, поляризованного по оси  $x$  (выбранная ось в плоскости, перпендикулярной оси микроскопа). При фокусировке такого пучка в фокальной области будет преобладать  $x$ -компонента поля, и мы в дальнейшем будем пренебрегать оставшимися двумя ортогональными ей компонентами (из точных расчётов известно, что они в совокупности составляют не более 15% от  $x$ -компоненты по интенсивности). Математически, поле в фокальной области дается формулой [315]:

$$E_x(x, y, z) = E_0 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\theta_m} d\theta \sqrt{\cos \theta_1} \sin \theta_1 K(\theta_1, \theta_2, \varphi) \exp[iS(x, y, z; \theta_1, \theta_2, \varphi)], \quad (4.6)$$

где

$$K(\theta_1, \theta_2, \varphi) = \tau_p(\theta_1) \cos \theta_2 (\cos \varphi)^2 + \tau_s(\theta_1) (\sin \varphi)^2 \quad (4.7)$$

и

$$S(x, y, z; \theta_1, \theta_2, \varphi) = k_1 S_1(x, y, z; \theta_1, \theta_2, \varphi) + k_2 S_2(x, y, z; \theta_1, \theta_2, \varphi). \quad (4.8)$$

Здесь  $x$ ,  $y$  и  $z$  – координаты точки в фокальной области. Фокальной плоскости соответствует  $z = 0$ , что было принято в наших расчётах. Начало отсчёта принято в геометрическом фокусе, ось  $z$  направлена от выхода объектива к входу.  $\theta_m$  – угловая апертура объектива,  $\varphi$  – азимутальный угол,  $\theta_1$  – полярный угол в полупространстве стекла,  $\theta_2$  – полярный угол в полупространстве кристалла, связанный с углом  $\theta_1$  законом преломления;  $\tau_p$  и  $\tau_s$  – коэффициенты отражения на границе стекло/кристалл для  $p$ - и  $s$ -поляризованной волны, соответственно;  $k_1$  и  $k_2$  – модули волновых векторов в стекле и кристалле, соответственно. Расстояния  $S_1$  и  $S_2$  определялись численно из условия Ферма [315].

Показатель преломления фторида лития был принят равным 1.39, объектива – 1.34 (водоиммерсионный). Параметры объектива микроскопа и лазерного излучения были приняты следующими: длина волны лазерного излучения – 532 нм, расстояние от входной поверхности кристалла до геометрического фокуса объектива внутри кристалла – 300 мкм, угловая апертура объектива –  $64^\circ$ . Входной луч предполагается линейно-поляризованным, взаимодействие центра окраски с возбуждающим полем – линейно-дипольным. Координаты эмиттеров на моделируемом исследуемом участке задавались случайным образом, затем, на основе этих координат и рассчитанного поля в фокальной плоскости, моделировалась методом Монте-Карло последовательность *on*- и *off*-интервалов, соответствующих «ярким» и «тёмным» участкам изображений эмиттеров.

На рисунке 4.12 приведено экспериментально полученное лазерное конфокальное сканированное флуоресцентное изображение группы центров окраски в кристалле фторида лития (левая часть рисунка) и аналогичное изображение, полученное методом моделирования (правая часть рисунка). Размер изображений  $6 \times 6$  мкм<sup>2</sup>.

Представленные на рисунке 4.12 результаты моделирования полностью согласуются с экспериментально зарегистрированными мерцающими

изображениями центров окраски. То есть, при заданной скорости сканирования во время записи конфокального люминесцентного изображения центра окраски, мерцание интенсивности фотолюминесценции на траектории может быть перенесено на изображение центра. Таким образом, можно различить различные центры по их изображениям.

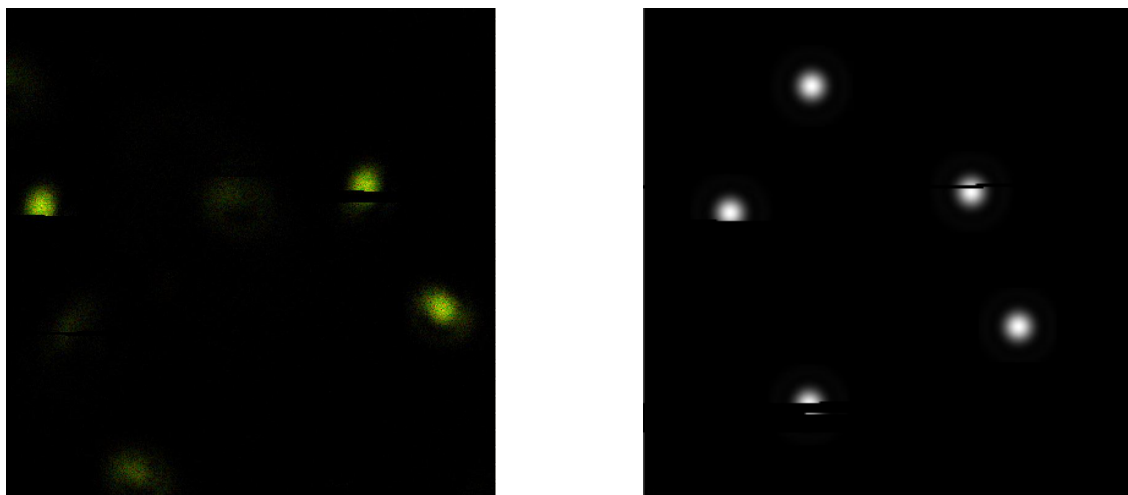


Рисунок 4.12 – Сравнение экспериментально записанного (слева) и смоделированного (справа) лазерного конфокального сканированного флуоресцентного изображений.

#### **4.5 Дифференциация типов радиационных дефектов по характеристикам квантовых траекторий интенсивности их фотолюминесценции**

Основной инструментарий исследования ансамблей радиационных дефектов основан на оптической абсорбционной спектроскопии и люминесцентной спектроскопии. Однако во многих случаях при спектроскопической идентификации центров, созданных различными видами ионизирующих излучений, возникают некоторые проблемы. Они обусловлены тем, что спектральные полосы в оптических спектрах широкие и перекрываются друг с другом. Ниже представлены новые возможности идентификации этих центров. Эти возможности появляются в условиях, когда возможна регистрация свечения отдельных центров.

Исследования проводились на кристалле фторида лития, в котором с помощью гамма-лучей были созданы агрегаты различных центров цвета разных типов. На рисунке 4.13 показан градиент концентрации, который был создан в объеме кристалла для того, чтобы была возможность найти область с концентрацией дефектов, необходимой для регистрации одиночных центров окраски. Типы центров окраски определялись по измеренным на ансамбле дефектов спектрам фотолюминесценции. На рисунке 4.13 представлены спектры люминесценции при возбуждении непрерывным излучением светодиода с длиной волны 455 нм, измеренные в различных областях градиентно окрашенного кристалла. В частности, кривые 2-4 представленные на рисунке 4.13 указывают на присутствие в спектрах излучения полос, связанных  $F_2$  и  $F_3^+$  центрами окраски.

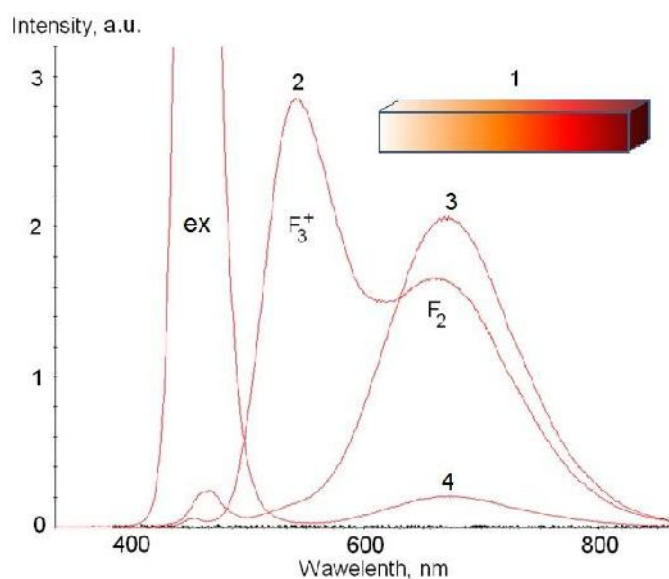


Рисунок 4.13 – Исследуемый образец LiF с градиентным пространственным распределением центров окраски (1) и спектров фотолюминесценции в правой части (2), в центральной части (3) и в левой части (4) кристалла.

Длина волны возбуждения люминесценции составляет 455 нм.

Исследования люминесценции одиночных центров проводились на лазерном сканирующем конфокальном флуоресцентном микроскопе

MicroTime 200 (Picoquant gmbh) с временным разрешением, работающим в режиме коррелированного по времени однофотонного счета. Сначала было выполнено растровое сканирование распределения интенсивности внутри образца. Во время процесса сканирования регистрировалось время излучения каждого фотона, а также изображения отдельных центров.

На рисунке 4.14 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.

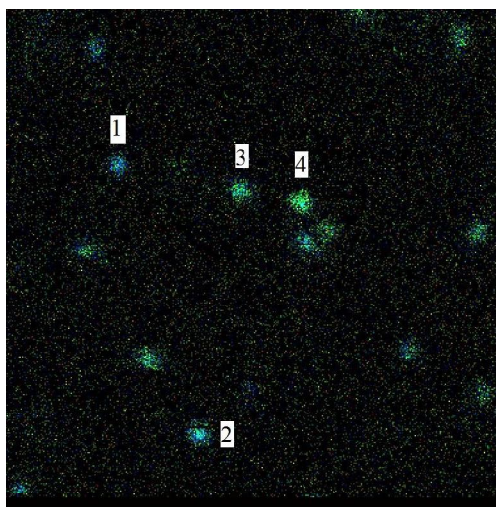


Рисунок 4.14 – Люминесцентные изображения одиночных центров окраски в исследуемом образце. Цвет изображений кодируется в соответствии со значением постоянной времени затухания свечения. Размер области сканирования 6х6 мкм.

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.

После записи люминесцентного изображения сфокусированное лазерное излучение возбуждения было направлено на отдельные центры. Центры возбуждались непрерывной последовательностью пикосекундных лазерных импульсов с длиной волны 532 нм, стабильной интенсивности и регистрировали зависимости интенсивности фотолюминесценции центров в режиме счета одиночных фотонов. Квантовые траектории и кинетические кривые затухания фотолюминесценции для двух типов исследуемых центров представлены на рисунке 4.15.

Сопоставим два вида графиков для каждого типа центра. Первый - это траектория интенсивности флуоресценции (зеленые кривые на рисунке 4.15), а второй - это кинетика люминесценции (синие кривые на рисунке 4.15). Согласно программному анализу кинетики затухания люминесценции, время жизни фотолюминесценции зеленых центров (3-4 на рисунке 4.14) составляет 17,5 нс и совпадает с временем жизни  $F_2$  – центров окраски. Время жизни центров, отображенных синим цветом (1-2 на рисунке 4.14), составляет 13,4 нс. Стоит отметить, что разница между этими двумя значениями невелика, и трудно различить эти два типа центров. Кроме того, оба центра возбуждались с одной и той же длиной волны (532 нм), а люминесценция регистрировалась в одном и том же спектральном диапазоне  $690 \pm 30$  нм, выделяемого с помощью полосового фильтра.

Таким образом, мы имеем два разных типа радиационных дефектов, которые практически не различаются по спектрам излучения, спектрам возбуждения и кинетике затухания флуоресценции; и их можно легко распознать как один и тот же тип центра. Однако, при рассмотрении траекторий интенсивности фотолюминесценции, мы можем видеть, что траектории резко отличаются. Центры, траектории которых отображаются в верхней части рисунка, при пикосекундном лазерном возбуждении, в основном остаются в неизлучающем метастабильном состоянии 3 (см.

рисунк 4.16) в то время как, центры, траектории которых отображаются в нижней части рисунка 4.15, в основном, находятся в первом и во втором состоянии. Существенные различия в характерах квантовых траекторий позволяют явно различать два типа центров.

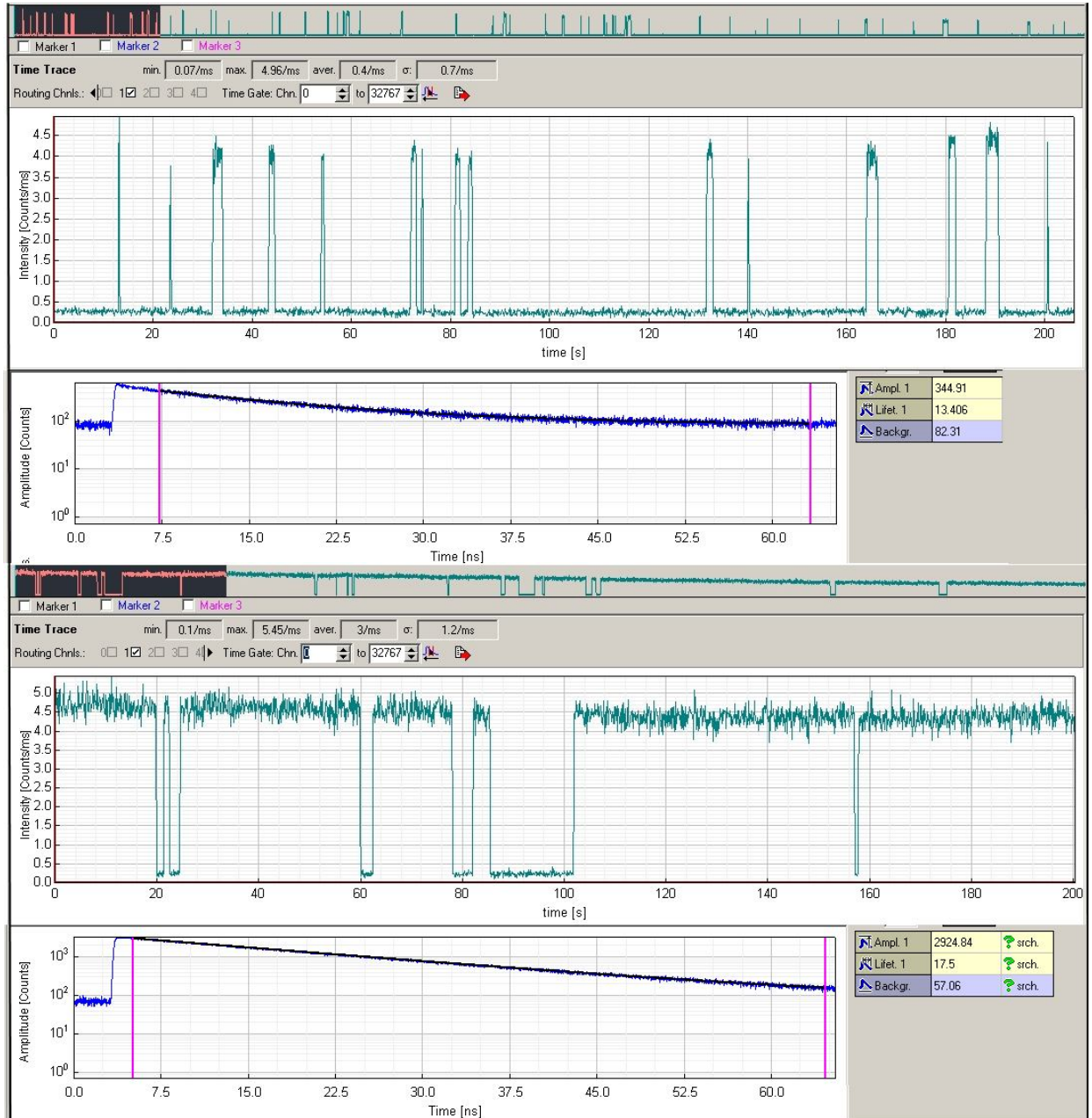


Рисунок 4.15 – Траектории интенсивности фотолюминесценции и кинетические кривые и для двух типов центров окраски, представленных на рисунке 4.14: (1-2) – верхние кривые; (3-4) – нижние кривые.

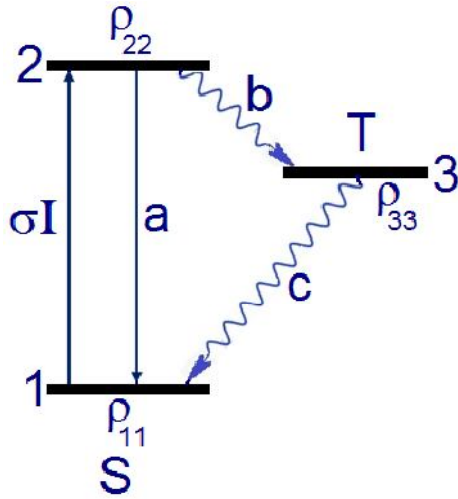


Рисунок 4.16 – Схема энергетических уровней и квантовых переходов в радиационных дефектах.

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.

Выше однозначно было установлено, что 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 [19]. В таблице 4.1 представлены предлагаемые спектроскопические характеристики, определенные по двум типам квантовым траекторий, исследуемых нами центров окраски.

В общем случае, при малых интенсивностях  $\tau_{nem}(I)$  является постоянной величиной, при этом  $\tau_{em}(I)$  не является константой. С целью установить, как изменятся параметры  $\tau_{nem}$  и  $\tau_{em}$  при изменении интенсивности возбуждения, нами был проведен эксперимент в ходе, которого при записи квантовой траектории  $F_2$  центра окраски интенсивность возбуждения была увеличена в

десять раз. Траектория, зарегистрированная при двух разных интенсивностях лазерного излучения возбуждения, представлена на рисунке 4.17. Значения параметров квантовых траекторий в зависимости от интенсивности возбуждающего излучения представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.1 – Предлагаемые спектроскопические характеристики для двух типов центров окраски

	$\tau$ , нс	$\tau_{em}$ , с	$\tau_{nem}$ , с	$S_{em}$	$S_{nem}$
F <sub>2</sub>	17,5	21	5,2	0,81	0,19
F <sub>3</sub> Mg <sup>++</sup> V <sub>c</sub> <sup>-</sup>	13,4	1,4	11,8	0,11	0,89

Таблица 4.2 – Параметры квантовых траекторий при двух значениях интенсивности возбуждения

Интенсивность лазерного возбуждения, $I$ , отн.ед.	Среднее время жизни излучающего состояния, $\tau_{em}$ , с	Среднее время жизни неизлучающего состояния, $\tau_{nem}$ , с
25	2,06	4,65
250	0,13	1,64

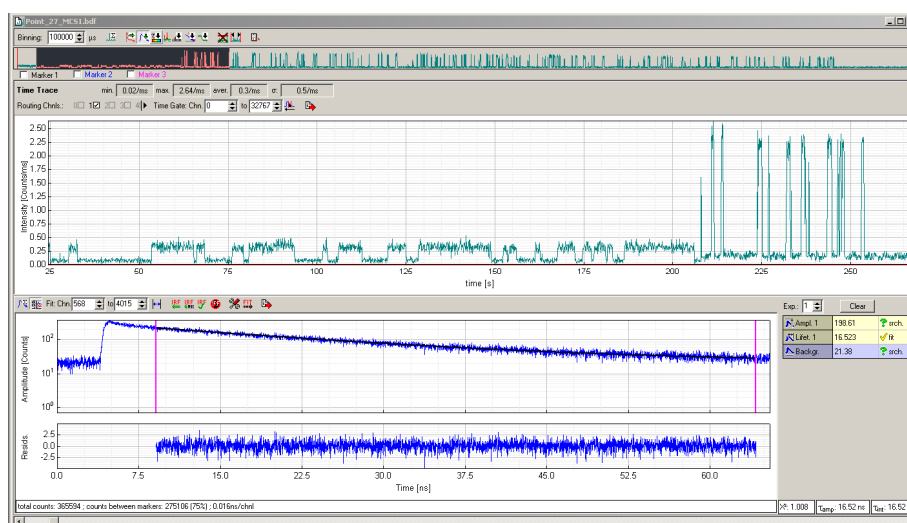


Рисунок 4.17 – Траектория интенсивности фотолюминесценции F<sub>2</sub> – центра окраски, записанная при двух разных интенсивностях возбуждения.

При больших интенсивностях возбуждающего лазерного излучения время жизни триплетного состояния уменьшается в результате межсистемного переноса возбуждения в верхних состояниях.

Таким образом, предложены и экспериментально обоснованы методы спектроскопии квантовых систем, основанные на измерении параметров фотолюминесцентных квантовых траекторий. Определены спектроскопические параметры, которые позволяют численно выбирать различные типы квантовых систем. Обоснован метод дифференцирования единичных центров окраски, основанный на анализе времен нахождения в излучающем и неизлучающем состояниях квантовой системы, и частоты переходов в неизлучающее состояние. Этот метод может быть полезен в тех случаях, когда идентификация центров с помощью обычной люминесцентной спектроскопии затруднена из-за перекрытия спектров.

#### **4.6 Фотофизические процессы в кристаллах фторида лития**

Механизм фотопреобразования  $F_2$  центров окраски в облучённых кристаллах фторида лития при интенсивном воздействии лазерным излучением в области спектральной полосы поглощения этих центров исследовался ранее в ходе изучения свойств лазерных сред на центрах окраски [316-317]. Тогда установилась точка зрения, что  $F_2$  центры преобразуются по механизму двухступенчатой фотоионизации с образованием  $F_2^+$  центров. Как будет показано ниже, такой процесс действительно идет, но он не является доминирующим. После завершения исследований направленных на разработку лазерных сред на центрах окраски к данному вопросу не возвращались. Он был не актуален. Сейчас ситуация изменилась в связи с развитием новых приложений фторида лития в качестве запоминающего фото- и рентгеночувствительных люминесцентных материалов, в которых  $F_2$  и  $F_3^+$  центры окраски являются рабочими квантовыми системами [14-16, 318].

Общепринятым механизмом разрушения  $F_2$  центров окраски при лазерном или мощном ламповом возбуждении в области М-полосы поглощения, считается механизм двухступенчатой фотоионизации [316-317]. В результате такого процесса  $F_2$  центр окраски преобразуется в  $F_2^+$  центр и появляется свободный электрон. Вместе с тем, фактическое обоснование вывода о реализации данного механизма в LiF нельзя считать достаточным. Это связано, во-первых, с тем, что в работах [316-317] не было проведено изучения количественного соответствия между числом разрушенных  $F_2$  центров и числом образованных  $F_2^+$  центров окраски. Во-вторых, эксперименты по лазерному разрушению  $F_2$  центров проведены, в основном, с использованием второй гармоники неодимового лазера с длиной волны 532 нм, фактически попадающей лишь в край М-полосы поглощения  $F_2$  центров. Центры окраски других типов, поглощающие излучение второй гармоники, могут дать свой вклад в процессы преобразования.

В работе Е.Ф. Мартыновича [1] представлены результаты экспериментальной оценки соответствия числа разрушающихся  $F_2$  центров окраски числу образующихся  $F_2^+$  центров на основе принятого в литературе механизма двухступенчатой оптической ионизации  $F_2$  центров при лазерном воздействии в области М-полосы поглощения. Полученные в работе [1] экспериментальные результаты отражают несоответствие изменений концентраций  $F_2^+$  и  $F_2^-$  центров окраски с изменением концентрации  $F_2$  центров. Он находится в резком противоречии с ионизационным механизмом разрушения  $F_2$  центров. Факт состоит в том, что число образовавшихся  $F_2^+$  центров в  $\sim 20$  раз ниже того, которое должно быть по ионизационному механизму [1]. Полученные Е.Ф. Мартыновичем [1] результаты показывают, что рано ставить точку в исследованиях механизма фоторазрушения  $F_2$  центров в кристаллах LiF. Имеющиеся в литературе данные противоречивы. Требуются новые исследования, позволяющие получить однозначный ответ на вопрос о механизме фотопреобразования.

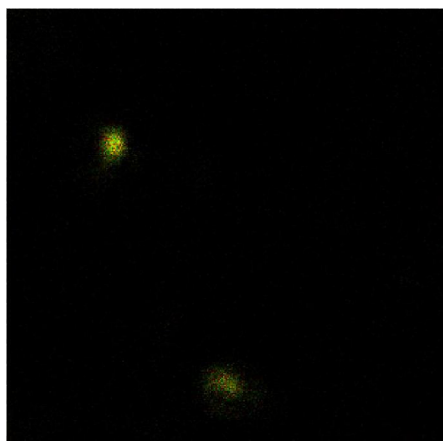
Предлагаемая нами новая методология изучения фотофизических процессов на одиночных радиационных дефектах позволяет выявить принципиальные преимущества исследований элементарных актов фотопреобразования центров окраски, по сравнению с исследованиями интегральных ансамблей этих дефектов. Используя развиваемую методику, планируется раскрыть механизмы фотопревращения  $F_2$  центров окраски в облучённых кристаллах фторида лития при интенсивном воздействии лазерным излучением в области спектральной полосы поглощения этих центров. Для решения этой задачи были проведены экспериментальные исследования фотофизических процессов на одиночных  $F_2$  центрах окраски. Кроме этого, были проведены исследования направленные на изучение механизмов образования  $F_2$  центров окраски при протекании процессов пострадиационной релаксации, в результате реализации реакций диффузно-контролируемой туннельной рекомбинации.

Исследования проводились с помощью конфокального сканирующего люминесцентного микроскопа с временным разрешением MicroTime-200 фирмы PicoQuant GmbH. В экспериментах использовались градиентно окрашенные образцы кристаллов с малым содержанием  $F_2$  центров при низкой относительной концентрации сопутствующих центров, что подтверждалось видом контрольных спектров люминесценции образцов, измеренных на спектрометре Ocean Optics 65000 (см. рисунок 4.13). Возбуждение люминесценции  $F_2$  центров производилось пикосекундным импульсным лазером с длиной волны 532 нм. Был установлен следующий режим работы лазера: частота следования лазерных импульсов – 40 МГц, длительность импульсов – 70 пс, средняя мощность излучения – 15 мВт. Конфигурация микроскопа включает объектив с числовой апертурой  $NA=1,2$ . Поперечный размер области фокуса, определяющий поперечную пространственную разрешающую способность микроскопа, имеет величину приблизительно 0,3 мкм, исходя из чего средняя интенсивность возбуждающего излучения в фокусе оценивается величиной  $2 \cdot 10^3$  Вт/см<sup>2</sup>.

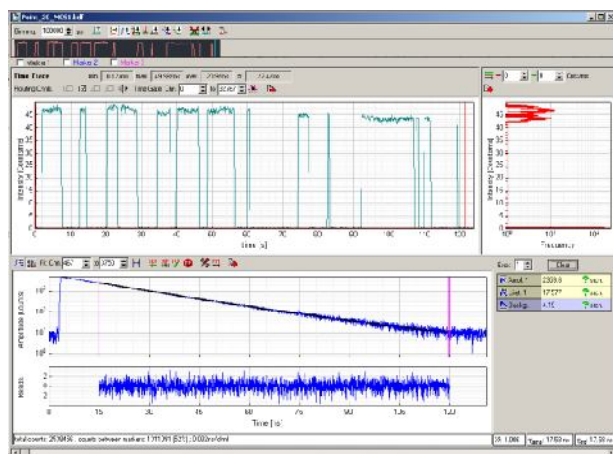
Длина волны 532 нм обеспечивает возбуждение  $F_2$  и  $F_2^+$  центров окраски на краю их полос поглощения, при этом возбуждаются оба типа центров. Спектральная область наблюдения  $F_2$  и  $F_2^+$  центров и подавление возбуждающего лазерного излучения обеспечивались при помощи Г-образного интерференционного светофильтра с длиной волны отсечки 550 нм.

Результаты экспериментальных исследований фотопреобразования одиночных  $F_2$  центров окраски представлены на рисунке 4.18. В ходе возбуждения лазерным излучением происходили процессы фоторазрушения и восстановления центров. Это видно из характера квантовых траекторий представленных на рисунке 4.18. В некоторых случаях имеет место повторное появление люминесценции, что объясняется восстановлением разрушенного центра. По всей видимости, восстановление связано с пребыванием  $F_2$  центра окраски в триплетном состоянии, точнее, возвращением из него.

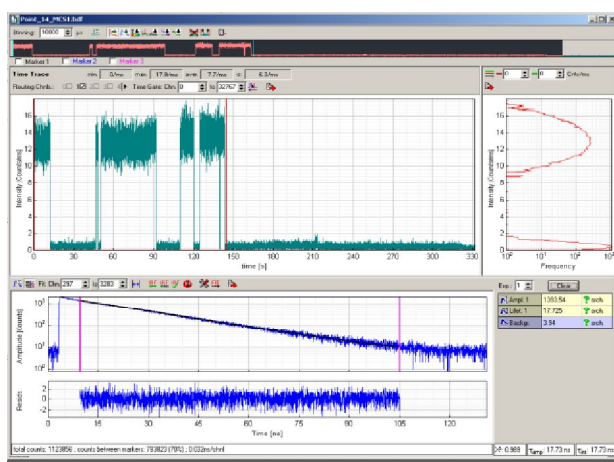
Наиболее часто наблюдается исчезновение люминесценции центра без ее последующего восстановления в течение времени наблюдения, что интерпретируется как фоторазрушение центра, в результате процессов ионизации, сопровождающихся отрывом электрона и образованием  $F_2^+$  центров и/или фотодиссоциации с образованием пары F центров. Известно, что F центры в кристаллах фторида лития не люминесцируют. Их свечение в ходе эксперимента зарегистрировано быть не может. Поэтому при разрушении  $F_2$  центров окраски в результате реализации механизма фотодиссоциации наблюдается отсутствие люминесценции, при этом квантовая траектория имеет характерный вид, представленный на рисунке 4.18 б. При реализации ионизационного механизма, разрушение  $F_2$  центров окраски сопровождается отрывом электрона и образованием  $F_2^+$  центра, и мы можем зарегистрировать его квантовую траекторию, представленную на рисунке 4.18 г.



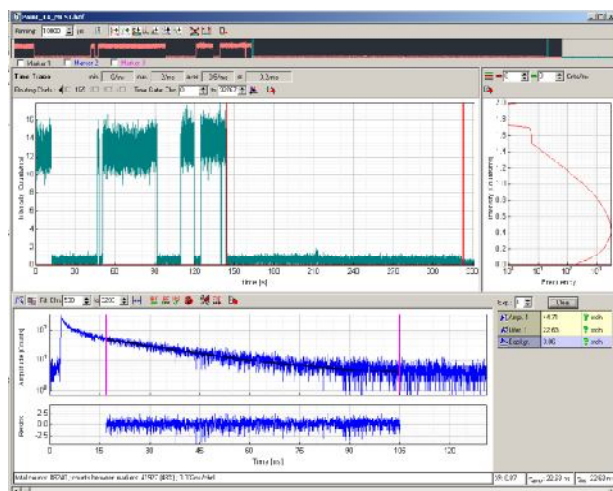
а)



б)



в)



г)

Рисунок 4.18 – Механизмы фотопреобразования  $F_2$  центров окраски:

а) – сканированные флуоресцентные изображения (размер поля  $6 \times 6$  мкм) исследуемых  $F_2$  центров окраски в кристалле фторида лития при возбуждении люминесценции непрерывной последовательностью пикосекундных лазерных импульсов;

б) – квантовая траектория и кривая затухания люминесценции одиночного  $F_2$  центра окраски и его квантовая траектория, завершающаяся фотодиссоциацией;

в, г) – квантовые траектории и кривые затухания люминесценции одиночного  $F_2$  центра перед ионизацией (в) и образовавшегося (г)  $F_2^+$  центра в результате ионизации, и квантовая траектория, в ходе регистрации которой произошла фотоионизация.

Зарегистрированные в ходе проведения экспериментов и представленные на рисунке 4.18 кривые затухания фотолюминесценции позволяют однозначно определить тип дефекта, по значению постоянной времени затухания  $\sim 17$  нс для  $F_2$  центра и  $\sim 22$  нс для  $F_2^+$  центра окраски.

В ходе проведенных экспериментов были записаны и проанализированы более 200 зависимостей интенсивности люминесценции от времени (квантовых траекторий), сопровождающиеся фоторазрушением  $F_2$  центров окраски. В результате проведенных оценок установлено, что механизм фотодиссоциации реализуется чаще. При этом, проведенные оценки показали, что вероятность реализации процесса фотоионизации, с образованием пары электрон и  $F_2^+$  центр составляет не более 10 %. Данный результат хорошо согласуется с проведенными для ансамбля радиационных дефектов оценками, представленными в работе [1].

Для проведения исследований направленных на изучение механизмов образования  $F_2$  центров окраски при протекании процессов пострадиационной релаксации мы облучили кристалл фторида лития рентгеновским излучением в течении нескольких секунд при комнатной температуре. Исследования на конфокальном сканирующем люминесцентном микроскопе начинались через 20 минут после облучения. Данный временной интервал в два раза превышает время жизни анионных вакансий в кристалле фторида лития при комнатной температуре. Таким образом, к началу регистрации экспериментальных данных на конфокальном микроскопе в кристалле отсутствовали подвижные анионные вакансии и зонные электроны. При этом за это время уже должна была сформироваться некоторая концентрация  $F_2^+$  центров.

Условия проведения экспериментов на конфокальном сканирующем люминесцентном микроскопе были аналогичны описанным выше. Возбуждение люминесценции  $F_2^+$  и  $F_2$  центров производилось пикосекундным импульсным лазером с длиной волны 532 нм. Был установлен следующий режим работы лазера: частота следования лазерных

импульсов – 40 МГц, длительность импульсов – 70 пс, средняя мощность излучения – 15 мкВт. Конфигурация микроскопа включает объектив с числовой апертурой  $NA=1,2$ . Для выделения спектральной области наблюдения  $F_2^+$  и  $F_2$  центров и подавления возбуждающего лазерного излучения использовался Г-образный интерференционный светофильтр с длиной волны отсечки 550 нм.

Характер изменений наблюдаемых в картине распределения центров окраски в поле зрения микроскопа размером  $6\times 6$  мкм в процессе пострадиационной релаксации люминесцирующих дефектов показан на рисунке 4.19. Необходимо отметить, что возбуждение  $F_2^+$  и  $F_2$  центров лазерным излучением 532 нм происходит на краю их полос поглощения, поэтому эффективность возбуждения фотолюминесценции данных типов центров небольшая. Тем не менее, практика проведения подобного рода исследований показала, что менее яркое свечение, наблюдаемое на представленных флуоресцентных изображениях (рисунок 4.19) принадлежит  $F_2^+$  центрам, а более яркое образующимся  $F_2$  центрам окраски.

Из представленных на рисунке 4.19 данных видно, что с течением времени после окончания облучения кристалла количество ярких пятен на изображениях увеличивается. В ходе исследований производилось сканирование одной и той же области кристалла, то есть координаты поля зрения микроскопа оставались неизменными. Зарегистрированные в ходе проведения исследований на конфокальном сканирующем люминесцентном микроскопе квантовые траектории и кривые затухания фотолюминесценции  $F_2^+$  и  $F_2$  центров окраски в кристалле фторида лития в процессе пострадиационной релаксации представлены на рисунке 4.20.

Из представленных на рисунке 4.20 кинетических кривых следует, что, постоянная времени затухания люминесценции нестабилизированного  $F_2^+$  центра несколько меньше, чем у стабильного центра,  $\sim 18$  нс и  $\sim 22$  нс соответственно, и близка по своему значению к времени затухания  $F_2$  центров окраски,  $\sim 16$  нс.

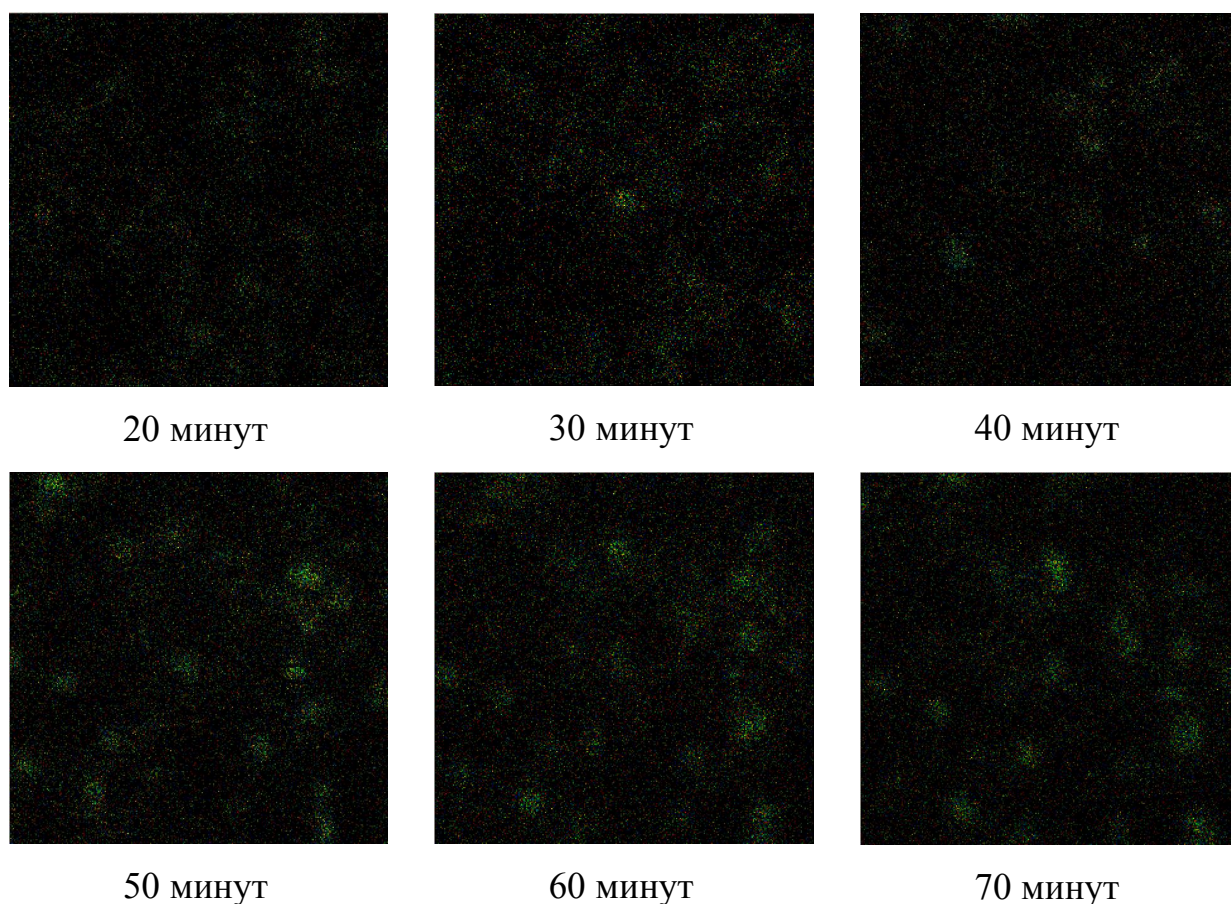
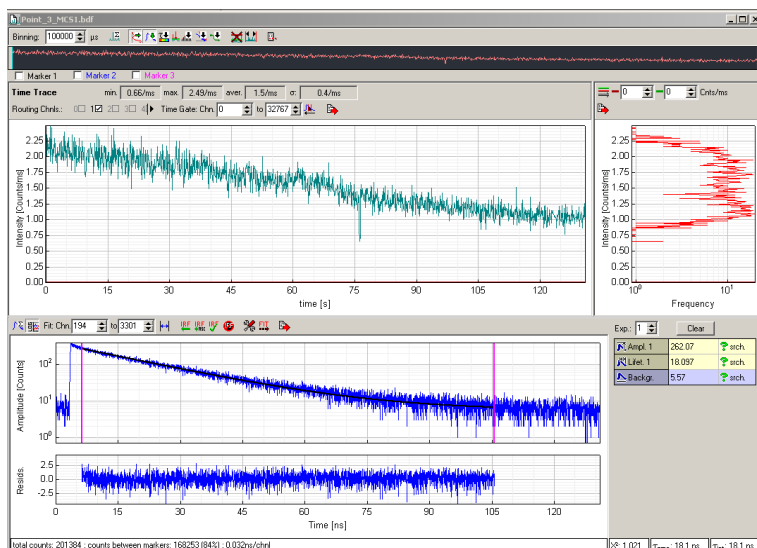
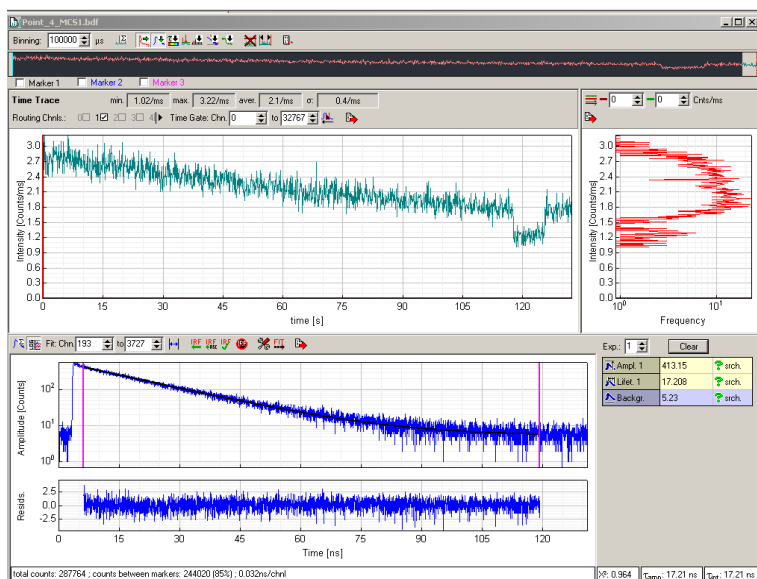


Рисунок 4.19 – Сканированные флуоресцентные изображения (размер поля  $6 \times 6$  мкм)  $F_2^+$  и  $F_2$  центров окраски в кристалле фторида лития в процессе пострадиационной релаксации (указан временной интервал после облучения).

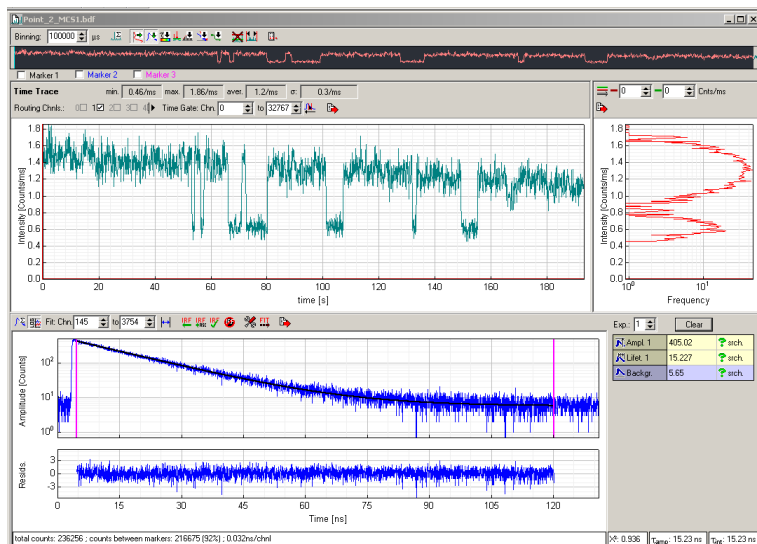
Программное обеспечение микроскопа строит растровое цветное изображение люминесцирующих объектов с селекцией по времени затухания. Поэтому на изображениях, представленных на рисунке 4.19,  $F_2^+$  и  $F_2$  центры имеют одинаковый зеленый цвет. Дифференцировать данные типы центров можно только по характеру их квантовых траекторий. Из данных представленных на рисунке 4.20 видно, что квантовые траектории нестабилизированного  $F_2^+$  и образовавшегося  $F_2$  центров окраски имеют существенные отличия. Это обусловлено тем, что  $F_2^+$  центр является одноэлектронным и его структура не предполагает наличие триплетного состояния.



Квантовая траектория и кривая затухания люминесценции одиночного нестабилизированного  $F_2^+$  центра окраски



Квантовая траектория одиночного нестабилизированного  $F_2^+$  центра, завершающаяся образованием  $F_2$  центра окраски



Квантовая траектория и кривая затухания люминесценции образовавшегося одиночного  $F_2$  центра окраски

Рисунок 4.20 – Образование  $F_2$  центров окраски в процессе пострадиационной релаксации (справа приведены необходимые комментарии).

Представленные на рисунке 4.20 результаты указывают на то, что процесс пострадиационной релаксации завершается образованием  $F_2$  центров окраски. Данный факт хорошо известен и не подлежит обсуждению. Однако результаты наших экспериментов показывают, что образование  $F_2$  центров происходит по механизму, связанному с преобразованием  $F_2^+$  центров окраски. Об этом, в частности, свидетельствует квантовая траектория одиночного нестабилизированного  $F_2^+$  центра, завершающаяся образованием  $F_2$  центра окраски, представленная на рисунке 4.20. При этом к началу регистрации экспериментальных данных на конфокальном микроскопе в кристалле отсутствовали подвижные анионные вакансии и зонные электроны. Следовательно, возможен только один механизм, приводящий к образованию  $F_2$  центров. В ходе сближения  $F_2^+$  центра с другими электронными центрами, например F центрами, происходит диффузно-контролируемая туннельная рекомбинация [1].

Представленные выше экспериментальные результаты лазерной конфокальной сканирующей люминесцентной микроскопии раскрывают принципиальные преимущества новой методологии исследования фотофизических процессов на единичных радиационных дефектах, т. е. в элементарных актах фотопреобразования дефектов, по сравнению с исследованиями интегральных ансамблей этих дефектов.

## ГЛАВА 5 ПОЛЯРИЗАЦИОННАЯ ЛАЗЕРНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ КОНФОКАЛЬНАЯ СКАНИРУЮЩАЯ МИКРОСКОПИЯ ОДИНОЧНЫХ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ

### 5.1 Методы определения типов и мультипольности квантовых систем в диэлектрических кристаллах

При изучении люминесценции кристаллов, усиления и генерации в них лазерного излучения, применении кристаллов для пассивной модуляции добротности резонаторов, во многих других случаях рассматриваются явления, связанные с взаимодействием оптического излучения с веществом [1, 281]. В работе [281] показано, что эффективность такого взаимодействия в значительной мере определяется типом (мультипольностью) и ориентацией элементарных осцилляторов, моделирующих квантовые системы, взаимодействующих с излучением. Поэтому изучению этих свойств поглощающих и излучающих центров уделяется большое внимание. Моделирование центров различными типами осцилляторов обосновывается наличием соответствующих членов в мультипольном разложении энергии взаимодействия этих центров с излучением [319]. Основными типами элементарных излучателей являются электрический диполь и электрический ротатор, как комбинация сдвинутых по фазе электрических диполей. Значительно менее вероятно взаимодействие излучения с магнитными диполями, квадрупольными и более сложными излучателями. Каждый тип элементарного излучателя имеет характерную, присущую ему диаграмму направленности излучения (см. рисунок 5.1). Поэтому в первых работах по определению природы и ориентации центров использовались характерные различия в их диаграммах направленности.

История развития методов исследования ориентации и природы элементарных осцилляторов связана с именем С.И. Вавилова. Им в 1932 г. были опубликованы результаты расчета [320] и экспериментальной проверки

[321] метода широкоугольной интерференции. Данный метод основывался на исследовании интерференционных картин, полученных от световых пучков, испускаемых дипольными излучателями под широкими углами друг к другу.

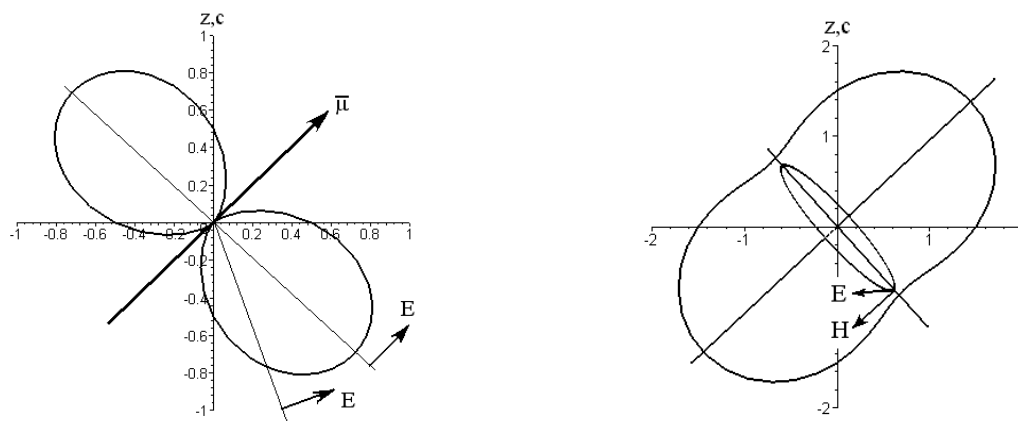


Рисунок 5.1 – Диаграммы направленности излучения элементарных излучателей [281]: слева – линейного электрического диполя; справа – линейного электрического ротатора.

Дальнейшие расчеты интерференционных полей для квадруполя, магнитного диполя и других более сложных осцилляторов показали, что пространственное распределение видимости интерференционных полос характерно только для излучателей определенной природы [321]. Используя метод широкоугольной интерференции Фрид и Вейсман [286] показали, что некоторые линии в спектре люминесценции растворов редких земель представляют собой излучение магнитных диполей. Это доказывало, что пространственное распределение видимости интерференционных полос специфично для излучателей различной мультипольности и допускает их разграничение. При этом данный метод не давал полноты информации о природе элементарного осциллятора, позволяя тем самым, высказать лишь определенные суждения о мультипольности переходов, сопровождаемых излучением [281].

В 1940 г. С.И. Вавилов предложил метод поляризационных диаграмм [321], который в дальнейшем был использован и развит в работах

П.П. Феофилова [286, 322-323]. Позже [286] был сформулирован метод азимутальных зависимостей по определению ориентации центров люминесценции в кубических кристаллах. Указанные методы легли в основу метода поляризованной люминесценции, с помощью которого можно было определять тип и ориентацию элементарных осцилляторов.

Наличие в кристаллах с анизотропными центрами набора ориентационно вырожденных групп центров приводит к тому, что при возбуждении таких кристаллов светом, при соответствующей взаимной ориентации действующего (электрического или магнитного) вектора падающей световой волны и осей симметрии кристалла, поглощать свет будут преимущественно (или исключительно) центры, имеющие определенную ориентацию [281, 286]. В результате распределение центров, поглотивших свет и перешедших в возбужденное состояние, оказывается анизотропным. Если поглощенная энергия (частично или целиком) в конечном счете, испускается центром как люминесценция и если в процессе преобразования энергии возбуждения пространственная анизотропия распределения возбужденных центров не утрачивается, то излучаемый свет оказывается частично или полностью поляризованным [281, 286].

Для извлечения информации из наблюдения поляризованной люминесценции кубических кристаллов необходимо иметь возможность исследовать степень поляризации излучения в зависимости от относительной ориентации электрического вектора возбуждающей световой волны, осей кристалла и направления наблюдения [281, 286]. Это может быть осуществлено, например, при наблюдении по схемам, позволяющим исследовать так называемые азимутальные зависимости поляризации люминесценции (рисунок 5.2 а), т. е. кривые, выражающие изменение степени поляризации  $P = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp})$  при изменении угла поворота  $\alpha$  исследуемой кристаллической пластинки, и так называемые поляризационные диаграммы (рисунок 5.2 б), характеризующие изменение  $P$  при изменении угла поворота поляризатора  $\eta$  [323].

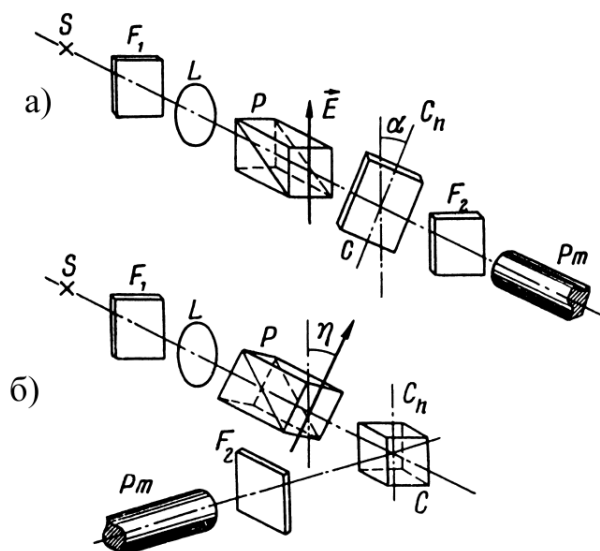


Рисунок 5.2 – Схемы установок для исследования [323]:

а) – азимутальных зависимостей поляризации люминесценции  $P(\alpha)$ ;

б) – поляризационных диаграмм люминесценции  $P(\eta)$ .

$S$  – источник возбуждения,  $F_1$  и  $F_2$  – светофильтры,  $L$  – линза,  $P$  – поляризатор,  $C$  – исследуемый кристалл,  $P_m$  – поляриметр.

Как правило, оптические переходы в центрах полностью анизотропны и моделируются анизотропными линейными  $\pi$ - или круговыми  $\sigma$ - осцилляторами [322]. Исследование азимутальных зависимостей  $P(\alpha)$  позволяет вполне однозначно определить такую важнейшую характеристику анизотропных центров, как их симметрию, т. е. характер их ориентации относительно кристаллографических направлений кубического кристалла. Действительно, проведенные в работе [323] исследования показали, что ход  $P(\alpha)$  качественно различен при различной ориентации анизотропных центров. Зависимости  $P(\eta)$ , также оказываются специфическими не только для центров, имеющих различную ориентацию, но и для поглощающих и излучающих осцилляторов различной природы.

Таким образом, исследование поляризационных диаграмм дает возможность определять мультипольность осцилляторов (электрические или

магнитные, линейные или круговые), которыми моделируются переходы (поглощения, люминесценции) в центрах окраски.

Не менее существенна такая характеристика поляризованной люминесценции, как поляризационный спектр - зависимость  $P$  от длины волны возбуждающего света. Поляризационные спектры определяют относительное расположение и характер осцилляторов, которыми могут быть моделированы отдельные полосы в спектре поглощения, и их исследование дает очень существенную информацию для построения схемы энергетических состояний центра. В некоторых случаях для этой цели исследуется зависимость степени поляризации от длины волны испускаемого света [323].

Одной из первых работ по применению метода поляризованной люминесценции для исследования анизотропии излучения центров окраски в кристаллах кубической симметрии стала работа П.П. Феофилова [322]. В указанной работе [322] на основе классической модели осциллятора произведен расчет азимутальной зависимости степени поляризации люминесценции центров окраски в кубических кристаллах. Расчет проведен для ориентации элементарных осцилляторов вдоль осей симметрии четвертого, третьего, и второго порядков и для возбуждения люминесценции в различных областях спектра поглощения [322]. Сравнение расчетных и экспериментальных данных позволило автору установить ориентации осцилляторов некоторых центров окраски и высказать предположение о структурной модели этих центров. Так, например, указывается, что  $F_2$  центры, представляющие собой пары анионных вакансий, расположенные в соседних узлах решетки, захватившие пару электронов, в облученных кристаллах LiF ориентируются вдоль осей второго порядка ( $C_2$ ), в то время как в кристаллах CaF<sub>2</sub> они ориентированы вдоль осей симметрии четвертого порядка ( $C_4$ ) [323]. В работах [324-326] отмечается, что элементарные осцилляторы ответственные за переходы в  $F_3^+$  центрах в  $\gamma$ -облученных кристаллах LiF ориентируются вдоль осей симметрии третьего порядка, при этом тип элементарного осциллятора, ответственного за переходы в этих

центрах установлен не был. Первые обобщенные результаты исследований направленных на определение ориентации и природы радиационных и примесных центров люминесценции в ионных кристаллах с помощью метода поляризованной люминесценции опубликованы в монографии [286]. В дальнейшем метод поляризованной люминесценции получил широкое распространение.

Научным коллективом Т.Т. Басиева [327-329] были разработаны методики исследования поляризационных зависимостей при двухфотонном возбуждении  $F_2$  и  $F_3^+$  центров окраски в кристаллах фторида лития. Проведенными экспериментальными исследованиями [327-329] установлено, что осью симметрии  $F_3^+$  центра определенно является ось симметрии третьего порядка, подтверждение этому можно найти в работе, при этом природа (мультипольность) осциллятора, ответственного за переходы в этих центрах окраски, на тот момент являлась предметом дискуссии [327, 329].

Метод поляризованной люминесценции нашел применение и при исследовании природы и ориентации центров окраски в анизотропных кристаллах. В своих работах К. Ли и И. Крауфорд [330], М.Е. Спрингис [331], а также другие авторы [332] доработали указанный метод и применили его для определения типа и ориентации центров в анизотропных кристаллах, содержащих радиационные дефекты. Следует отметить, что в ряде случаев метод поляризованной люминесценции не дает однозначного ответа о природе и ориентации элементарных осцилляторов. Это связано с факторами деполяризации излучения, связанными, например, с влиянием безызлучательных переходов между возбужденными состояниями [333].

Для определения ориентации и типа элементарных излучателей в анизотропных кристаллах в работах [283-284, 334] предложен новый метод пространственных модуляционных зависимостей интенсивности люминесценции. В работах [284, 334] показана взаимосвязь глубины пространственно-периодической модуляции интенсивности люминесценции с углом между направлением оптической оси кристалла и ориентацией

люминесцирующих центров. В работах [283, 334] были рассчитаны пространственные зависимости интенсивности люминесценции для модели электрических диполей и ротаторов в анизотропных средах. Показано, что конкретный вид пространственных зависимостей интенсивности люминесценции определяется природой элементарного осциллятора. Делается вывод, что указанные зависимости можно использовать для изучения мультипольности и ориентации центров [334]. Однако этот метод применим только для анизотропных сред.

Автором данного диссертационного исследования в работе [281] было показано, что в кубических кристаллах, с наведенной путем одноосного сжатия анизотропией, при взаимодействии поляризованного излучения с центрами люминесценции аксиальное распределение интенсивности может иметь пространственно-периодический характер, при условии, что угол между направлением приложения механического напряжения и характерной осью симметрии центров не равен 0 или  $\pi/2$  [335-339]. Экспериментально показана возможность определения ориентации и типа элементарных осцилляторов центров окраски кубических кристаллов по параметрам индуцируемых в них периодических структур [281]. Предложен пьезооптический модуляционно-люминесцентный метод исследования ориентации и типа элементарных излучателей в кубических кристаллах [281, 335-339]. В частности этим методом однозначно установлено, что элементарным осциллятором  $F_3^+$  центра в облученном кристалле LiF является ротатор [281, 335-339].

Необходимо отметить, что подобные исследования, направленные на определение типа (мультипольности) и ориентации элементарных осцилляторов, моделирующих квантовые системы, взаимодействующих с излучением достаточно трудоемки и не всегда дают однозначные результаты. Поэтому поиск универсальных методов исследования в этих направлениях продолжается.

## 5.2 Динамические модели квантовых траекторий одиночных $F_2$ и $F_3^+$ центров окраски

В предыдущей главе было показано, что реализация методов исследования одиночных центров окраски позволяет избавиться от усреднения по ансамблю и тем самым получить новую информацию о поведении центра окраски и притекающих процессах. Ниже методом лазерной сканирующей конфокальной флуоресцентной микроскопии исследуем динамику одиночных  $F_2$  и  $F_3^+$  центров.

В качестве исследуемого образца использовался  $\gamma$ -облучённый градиентно окрашенный кристалл LiF, описанный в предыдущей главе. Данный образец содержал участки с концентрацией, достаточно малой, чтобы наблюдать одиночные центры окраски. Наблюдение люминесценции от одиночных  $F_2$  центров в LiF проводилось с помощью лазерного люминесцентного конфокального сканирующего микроскопа MicroTime 200 (PicoQuant, GmbH). Для возбуждения люминесценции использовался лазер с длиной волны 470 нм, работающий в импульсном режиме с частотой повторения импульсов 5 и 10 МГц при длительности импульса порядка 70 пс.

Как известно,  $F_2$  центр представляет собой две соседние анионные вакансии (расположенные вдоль оси  $C_2$ ) в решётке кристалла LiF, захватившие пару электронов (рисунок 5.3). Поглощение (при 440 нм) и люминесценция (при 670 нм)  $F_2$  центра описываются линейным осциллятором, ориентированным по одной из шести возможных осей  $C_2$  [281].

Возбуждающее излучение имело линейную поляризацию. Луч лазера был направлен по нормали к поверхности кристалла - плоскость (100); поворотом кристалла вокруг оси луча вектор поляризации возбуждающего излучения направлялся по одной из кристаллографических осей либо по [100] (ориентация " $0^\circ$ "), либо по [110] (ориентация " $45^\circ$ "). Характерные квантовые траектории центра показаны на рисунке 5.4.

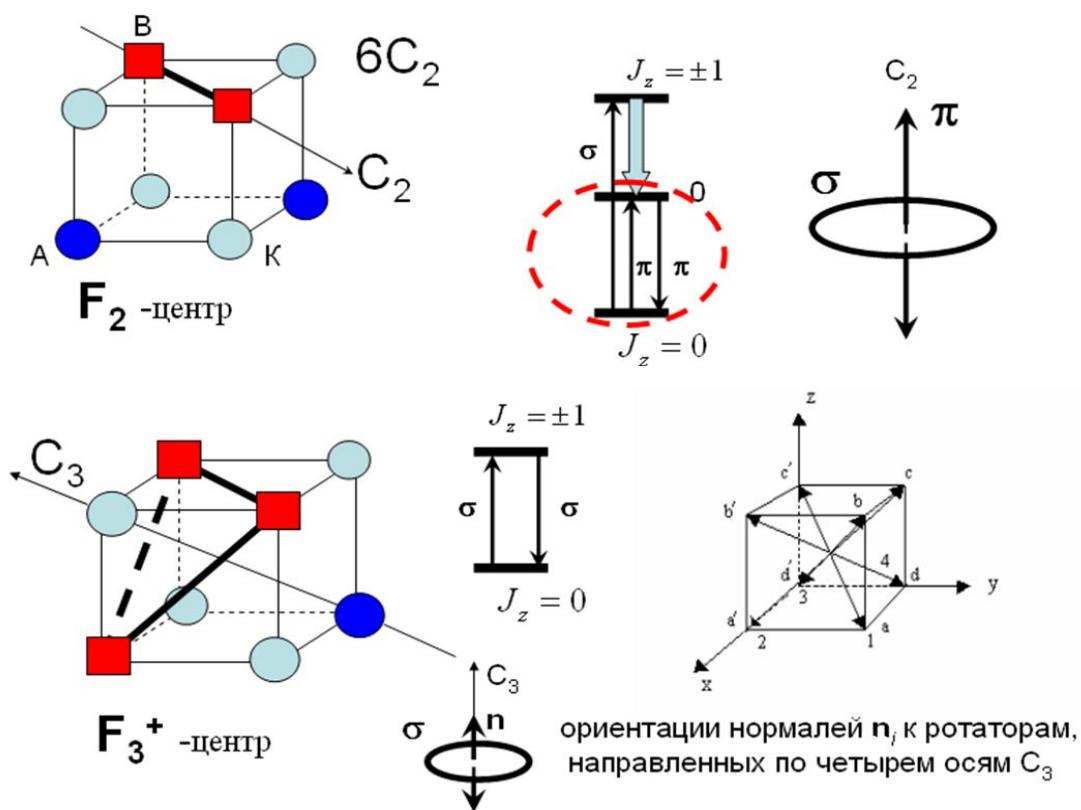


Рисунок 5.3 – Общепринятые модели агрегатных  $F_2$  (вверху) и  $F_3^+$  (внизу) центров в щелочно-галогидных кристаллах.

Обозначения: В – вакансия; А – анион; К – катион;  $\pi$ - линейный осциллятор;  $\sigma$ - ротатор.

Как видим, помимо характерного для систем с триплетным уровнем чередования *on* и *off* - интервалов, наблюдались скачки интенсивности люминесценции, причем для экспериментов с ориентацией образца "0°" отношение интенсивностей было 1:1 или 1:2, а с ориентацией образца "45°" 1:1 или 1:8. Такое поведение квантовых траекторий можно объяснить, если допустить, что в триплетном («темном») состоянии центр переориентируется. Действительно, несложный расчет интенсивностей люминесценции в направлении наблюдения для шести возможных ориентаций центра в кристалле предсказывает именно эти соотношения интенсивностей (рисунок 5.5).

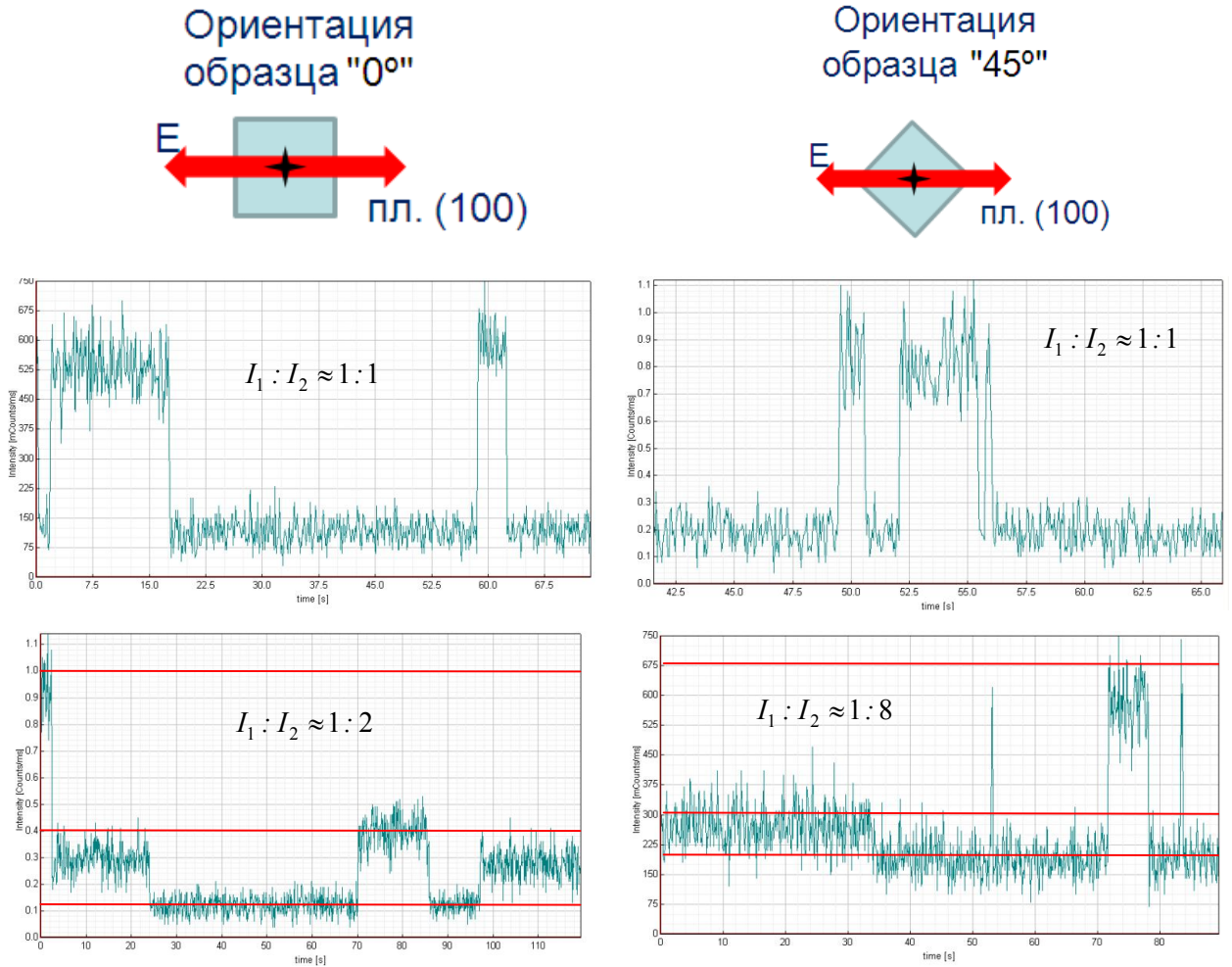


Рисунок 5.4 – Зависимость люминесценции одиночного F<sub>2</sub> центра от времени при поляризации возбуждающего света вдоль ребра куба (слева) и вдоль боковой диагонали куба (справа).

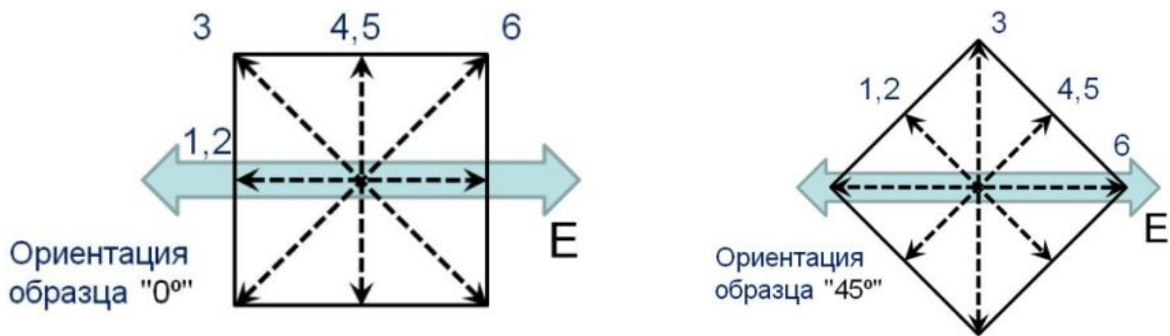


Рисунок 5.5 – Проекция линейных осцилляторов на плоскость (100) соответствующие одной из шести возможных ориентаций F<sub>2</sub> центра. Возбуждающий свет падал по нормали к плоскости рисунка и вектор  $E$  был поляризован, как показано на рисунке.

Вероятность поглощения фотона линейным осциллятором определяется выражением [286]:

$$P_{\text{погл}} = C \cos^2 \alpha ,$$

где:  $C$  – константа;  $\alpha$  – угол между направлением дипольного момента перехода и вектором напряженности электрического поля  $E$  возбуждающего оптического излучения.

Вероятность излучения фотона возбужденным линейным осциллятором определяется как:

$$P_{\text{изл}} = C \sin^2 \beta ,$$

где  $\beta$  – угол между направлением наблюдения люминесценции и направлением дипольного момента перехода.

Полная вероятность излучения фотона линейным осциллятором

$$I = P_{\text{погл}} \cdot P_{\text{изл}}$$

Результаты оценок представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Значения вероятностей переходов и отношений интенсивностей для двух ориентаций

	$P^{\text{погл}}$	$P^{\text{изл}}$	$I$
ориентация "0°"	$P_{1,2}^{\text{погл}} = C \cos^2 \alpha = C \left(\frac{1}{2}\right)$ $P_{3,6}^{\text{погл}} = C \left(\frac{1}{2}\right)$ $P_{4,5}^{\text{погл}} = 0$	$P_{1,2}^{\text{изл}} = C \left(\frac{1}{2}\right);$ $P_{3,6}^{\text{изл}} = C(1);$ $P_{4,5}^{\text{изл}} = 0$	$I_{1,2} = C \left(\frac{1}{4}\right);$ $I_{3,6} = C \left(\frac{1}{2}\right);$ $I_{4,5} = 0;$
ориентации "45°"	$P_{1,2,4,5}^{\text{погл}} = C \left(\frac{1}{4}\right)$ $P_3^{\text{погл}} = 0$ $P_6^{\text{погл}} = C(1)$	$P_{1,2,4,5}^{\text{изл}} = C \left(\frac{1}{2}\right)$ $P_3^{\text{изл}} = 0$ $P_6^{\text{изл}} = C(1)$	$I_{1,2,4,5} = C \left(\frac{1}{8}\right)$ $I_6 = C(1)$ $I_3 = 0$

При ориентации "0°" соотношение интенсивностей:

$$I_{1,2} : I_{3,6} : I_{4,5} = 1 : 2 : 0$$

и при ориентации "45°"

$$I_6 : I_{1,2,4,5} : I_3 = 8 : 8 : 0.$$

Переходы в рассматриваемом центре описываются системой уравнений (4.1) для матрицы плотности, учитывая, что время жизни возбужденного синглетного состояния  $I(S)$   $\tau_{ex}$  много меньше времени жизни триплетного состояния  $2(T)$   $\tau_{off} = \frac{1}{\gamma_{ST}}$  из этой системы следуют уравнения для длительностей *on* и *off* - интервалов, решением этих уравнений являются функции [10]:

$$w_{on} = \frac{1}{\tau_{on}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{on}}\right), \quad (5.1)$$

где  $w_{on}$  – плотность вероятности обнаружения *on* интервала длительностью  $t$ ,  $\tau_{on}$  – время жизни квантовой системы в *on*-состоянии,  $\frac{1}{\tau_{on}} = k \frac{\Gamma_{TS}T_1}{1+\Gamma_{TS}T_1}$ .

$$w_{off} = \gamma_{ST} \exp(-\gamma_{ST}t), \quad (5.2)$$

где  $w_{off}$  – плотность вероятности обнаружения *off* интервала длительностью  $t$ .

Переходы из *on* - состояния в *off* - состояние и обратно будут происходить в случайные моменты времени с вероятностями описываемыми формулами (5.1) и (5.2). Чтобы найти такие случайные моменты воспользуемся уравнением [62]:

$$rnd(1) = \int_0^t w(\tau) d\tau, \quad (5.3)$$

где функция  $rnd(1)$  определяет случайное число между 0 и 1, с постоянной плотностью вероятности. Величины  $t$ , найденные из уравнения (5.3), будут случайными моментами времени, распределенными с плотностью вероятности  $w(t)$ . На рисунке 4.7 приведены рассчитанные на основе уравнений (5.1)-(5.3) флуктуации флуоресценции квантовой системы с триплетным уровнем (квантовые траектории).

Моделирование квантовых траекторий на основе уравнений (5.1)-(5.3) находится в хорошем согласии с экспериментом (см. рисунок 4.7). Поскольку, акты переориентации происходят в триплетном («темном») состоянии на *off* - интервалах и в эксперименте мы их наблюдать не можем, то возможна лишь грубая оценка  $\tau_{reo}$  времени жизни центра в одной ориентации  $\tau_{reo} \leq \tau_{ST}$ . Время жизни триплетного состояния  $F_2$  центра было определено выше, как  $\tau_{ST} = 6.9 \pm 0.7$  с.

Для построения динамических моделей  $F_2$  центра помимо уравнений (5.1)-(5.3), описывающих длительность *on* и *off* - интервалов, необходимо ввести дополнительное уравнение, описывающее случайные скачки ориентации центра в триплетном состоянии, т.е. в *off* - интервалах:

$$w_{reo} = \frac{1}{\tau_{reo}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{reo}}\right), \quad (5.4)$$

где  $w_{reo}$  - плотность вероятности интервала длительностью  $t$  обнаружения  $F_2$  центра в одной ориентации,  $\tau_{reo}$  - время жизни центра в одной ориентации.

На рисунке 5.3 показана модель  $F_3^+$  центра, который представляет собой три соседние анионные вакансии (лежащие в плоскости, нормаль к которой направлена по одной из четырех осей  $C_3$ ) в решётке кристалла LiF, захватившие пару электронов [281]. Хорошо наблюдаемые спектральные полосы поглощения ( $\lambda_{abs}^{max} = 452$  нм) и люминесценции ( $\lambda_{ex}^{max} = 540$  нм)  $F_3^+$  центра связаны с переходом  $^1A_1(1) \Leftrightarrow ^1E_1(1)$  [340]. Такой переход между орбитально невырожденным состоянием и дважды вырожденным по орбитальному моменту состоянием согласно [341] описывается «ротатором» нормаль которого, ориентирована по одной из четырех возможных осей  $C_3$ .

Эксперименты по регистрации люминесценции от одиночных  $F_3^+$  центров в LiF проводились на лазерном люминесцентном конфокальном микроскопе PicoQuant MicroTime 200. Для возбуждения люминесценции использовался полупроводниковый лазер с длиной волны 405 нм, работающий в импульсном режиме с частотой повторения импульсов 5 и

10 МГц при длительности импульса порядка 70 пс. Возбуждающее излучение имело линейную поляризацию. Луч лазера был направлен по нормали к поверхности кристалла – плоскость (100) (грань куба); поворотом кристалла вокруг оси луча вектор поляризации возбуждающего излучения направлялся по одной из кристаллографических осей либо по [100] (ориентация "0°", по ребру куба), либо по [110] (ориентация "45°", по диагонали куба). Люминесценция образца измерялась также в направлении нормали к плоскости (100). На рисунке 5.6 приведена небольшая серия экспериментально записанных траекторий интенсивности люминесценции одиночных  $F_3^+$  центров для ориентаций образца "0°" (рисунок 5.6 а, б, в) и "45°" (рисунок 5.6 г, д, е).

Как видно из рисунка 5.6, при ориентации образца "0°" величина флуктуаций сигнала сравнима с фоновой, а при ориентации образца "45°" величина флуктуаций сигнала значительно превышает фоновую, и составляет примерно  $\frac{I_{max}}{I_{min}}=3$ . Мы предполагаем, что такой рост флуктуаций связан с переориентацией центра.

Как уже упоминалось, поглощение и сопряженная ему люминесценция  $F_3^+$  центра описывается моделью «ротаторов». Т.е. поглощение и люминесценция центра описывается парой единичных взаимно перпендикулярных линейных осцилляторов  $\vec{\mu}_1^{(i)}, \vec{\mu}_2^{(i)}$ , лежащих в плоскости перпендикулярной одной из четырех осей  $C_3^{(i)}$ :

$$p_i = (\vec{e} \cdot \vec{\mu}_i^{(1)})^2 + (\vec{e} \cdot \vec{\mu}_i^{(2)})^2 = \cos^2 \alpha_i^{(1)} + \cos^2 \alpha_i^{(2)} \quad (5.5)$$

Тогда, нетрудно видеть, что при конфигурации эксперимента "0°" (рисунок 5.6, вверху, слева) все четыре возможных ориентации центра эквивалентны (относительно вектора  $E$ ) и, следовательно, флуктуации интенсивности люминесценции будут на уровне фоновых. При конфигурации эксперимента "45°" (рисунок 5.6 вверху, справа) ориентации центра 1,2 неэквивалентны ориентациям 3,4 (относительно вектора  $E$ ).

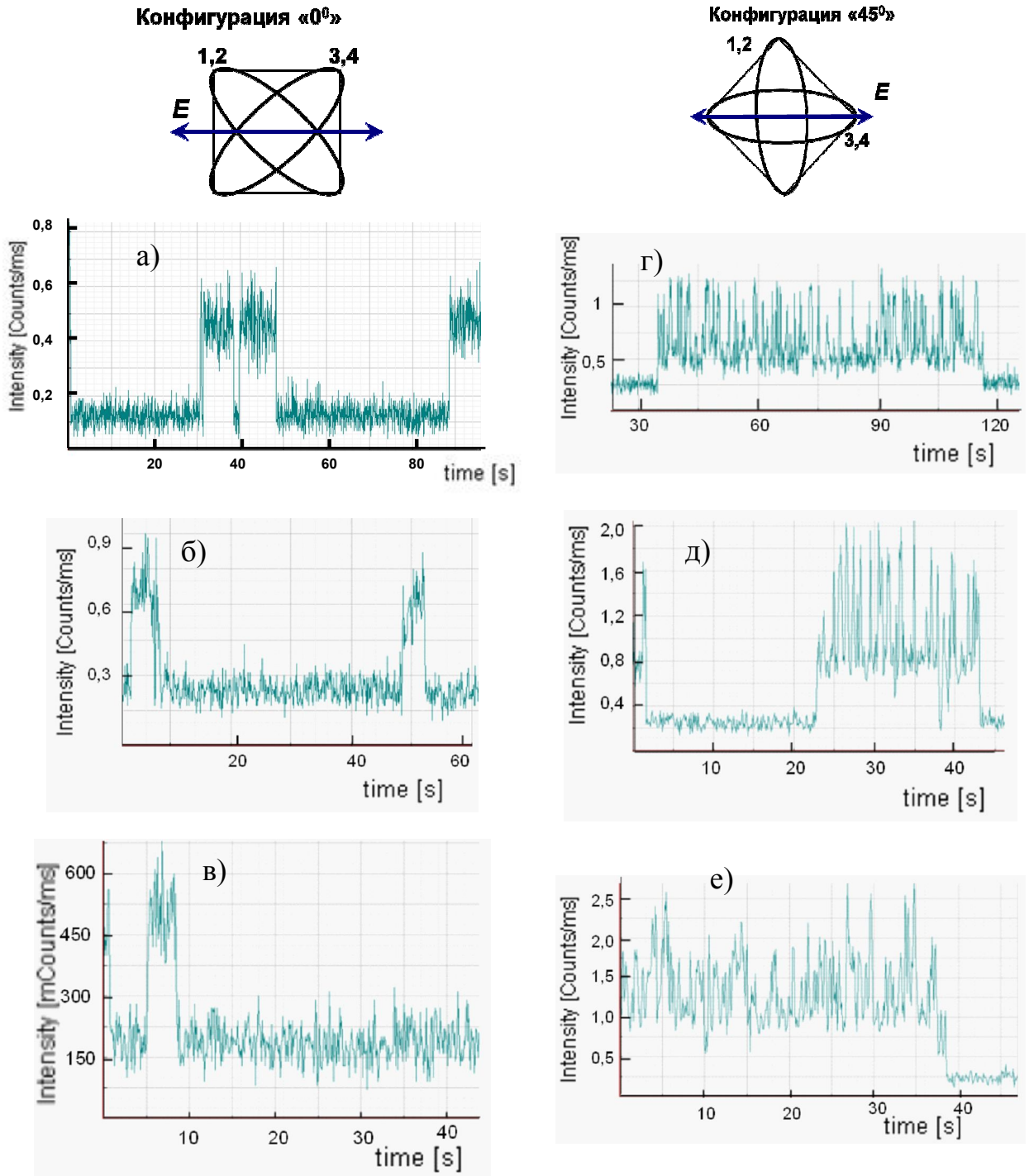


Рисунок 5.6 - Вверху, показаны возможные проекции «ротаторов» на плоскость (100) и вектор напряженности электрического поля возбуждающего света. Траектории интенсивности люминесценции одиночных  $F_3^+$  центров для ориентаций образца "0°" (а, б, в) и "45°" (г, д, е).

Исходя из модели «ротатора», можно рассчитать отношение интенсивностей люминесценции одиночного  $F_3^+$  центра для его четырех

возможных ориентаций в кристалле (рисунок 5.3), для конфигурации эксперимента "45°":

$$P_{1,2}^{\text{погл}} = C_1 \cos^2 \alpha = C_1 \left( \frac{1}{3} \right), \quad P_{1,2,3,4}^{\text{изл}} = C_2 \left( 1 + \frac{1}{3} \right), \quad I_{1,2} = C_1 C_2 \left( \frac{4}{9} \right);$$

$$P_{3,4}^{\text{погл}} = C_1 (1), \quad I_{3,4} = C_1 C_2 \left( \frac{4}{3} \right);$$

$$\frac{I_{1,2}^{\text{min}}}{I_{3,4}^{\text{max}}} = \frac{1}{3}, \quad \frac{\langle \sqrt{(\Delta I)^2} \rangle}{\langle I \rangle} = 1,$$

где  $P_i^{\text{погл}}$ ,  $P_i^{\text{изл}}$  - вероятности поглощения и испускания фотона в заданном направлении за единицу времени «ротатора» с  $i$  - ориентацией нормали, соответственно,  $C_{1,2}$  - константы.

Полученные отношения интенсивностей люминесценции для конфигурации "45°" –находятся в качественном согласии с экспериментом (см. рисунок 5.6).

Для того чтобы окончательно убедиться в правильности нашей гипотезы, были рассчитаны и измерены поляризованные компоненты интенсивности люминесценции одиночного  $F_3^+$  центра  $I_{1,2,3,4}^{\parallel}$  и  $I_{1,2,3,4}^{\perp}$  с поляризацией параллельной и перпендикулярной поляризации возбуждающего света, соответственно. Для конфигурации "0°", ввиду ее высокой симметрии, получим тривиальный результат:  $I_{1,2,3,4}^{\parallel} = I_{1,2,3,4}^{\perp} = \frac{1}{2} I$ . Для конфигурации эксперимента "45°":

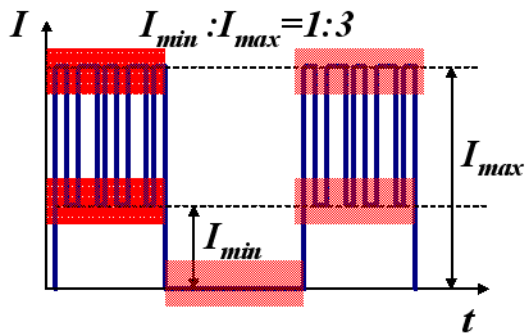
$$P_{1,2}^{\text{погл}} = C_1 \left( \frac{1}{3} \right), \quad P_{1,2}^{\text{изл}, \parallel} = C_2 \left( \frac{1}{3} \right), \quad P_{1,2}^{\text{изл}, \perp} = C_2 (1), \quad I_{1,2}^{\parallel} = C_1 C_2 \left( \frac{1}{9} \right), \quad I_{1,2}^{\perp} = C_1 C_2 \left( \frac{1}{3} \right);$$

$$P_{3,4}^{\text{погл}} = C_1 (1), \quad P_{3,4}^{\text{изл}, \parallel} = C_2 (1), \quad P_{3,4}^{\text{изл}, \perp} = C_2 \left( \frac{1}{3} \right), \quad I_{3,4}^{\parallel} = C_1 C_2 (1), \quad I_{3,4}^{\perp} = C_1 C_2 \left( \frac{1}{3} \right);$$

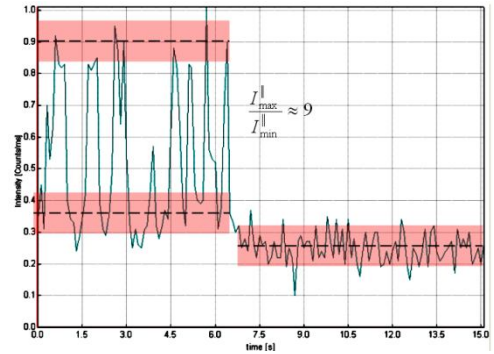
$$\frac{I_{1,2}^{\parallel}}{I_{3,4}^{\parallel}} = \frac{1}{9}, \quad \frac{I_{1,2}^{\perp}}{I_{3,4}^{\perp}} = 1; \quad I_{\text{max}} : I_{\text{max}}^{\parallel} : I^{\perp} = 4 : 3 : 1.$$

На рисунке 5.7 (слева) приведены результаты моделирования квантовых траекторий центра на основе расчетных оценок вероятностей переходов. Как видим, из расчета следует, что в случае измерения траектории

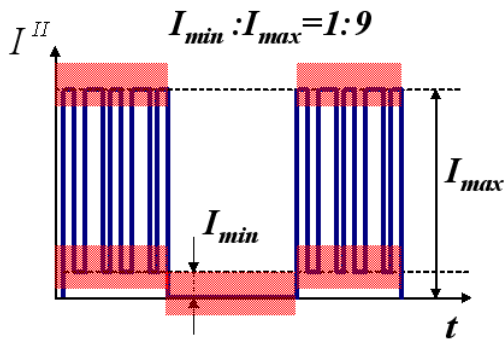
компоненты люминесценции  $I^{\parallel}$ , флуктуации должны еще возрасти до ,  
 $\frac{I_{1,2}^{\parallel}}{I_{3,4}^{\parallel}} = \frac{1}{9}$ , что и подтверждается в эксперименте (рисунок 5.7 г, д, е).



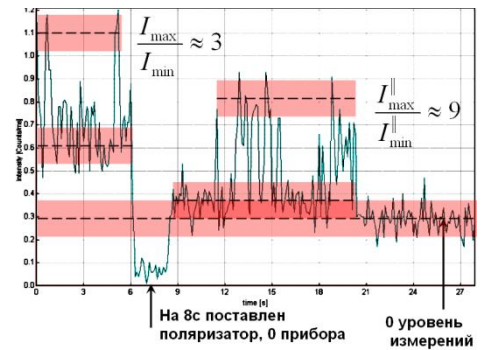
а)



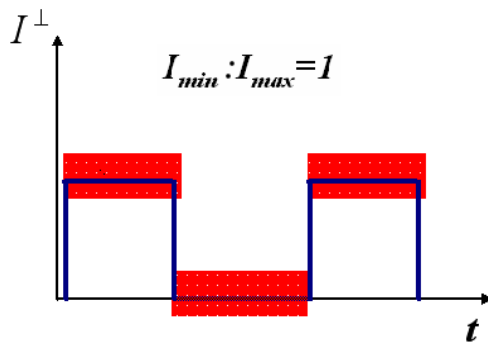
б)



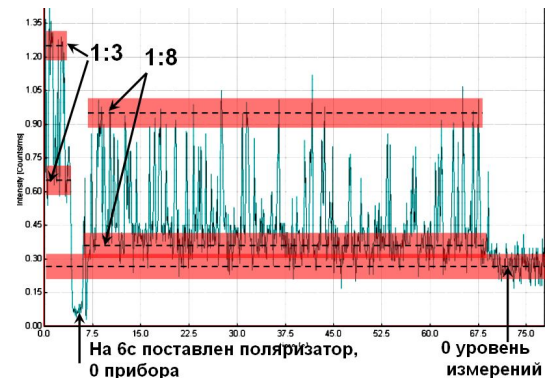
в)



г)



д)



е)

Рисунок 5.7 – Сопоставление теоретических и экспериментальных квантовых траекторий: а, б, в – расчетные квантовые траектории интенсивности люминесценции одиночных  $F_3^+$  центров для ориентаций образца "45°"; г, д, е – измеренные траектории.

Таким образом, следует считать доказанным, что при комнатной температуре имеет место переориентационная диффузия  $F_3^+$  центра в основном (синглетном) состоянии. Для построения динамической модели  $F_3^+$  центра помимо уравнений (5.1) и (5.2) описывающих длительность *on* и *off* - интервалов необходимо ввести дополнительное уравнение (5.4), описывающее случайные скачки ориентации центра в синглетном состоянии на *on* - интервалах, в отличие от  $F_2$  центра, где скачки происходят в триплетном состоянии, т.е. в *off* - интервалах.

Следует иметь ввиду, что реальная «частота» случайных переориентаций центра в два раза больше наблюдаемой «частоты» в траекториях, т.к. следует учесть ориентационное вырождение в данном эксперименте (рисунок 5.6). Т.е.  $\tau_{reo} = \frac{1}{2} \tau_{reo} \approx 0.1$  с.

Следует отметить, что обнаружение описанных выше явлений переориентации  $F_2$  и  $F_3^+$  центров окраски стало возможным благодаря применению конфокальной флуоресцентной микроскопии, которая позволяет измерять интенсивность люминесценции от одиночных квантовых систем или небольшого их количества. Традиционными методами, когда измеряется интенсивность люминесценции (и ее поляризованные компоненты) от большого числа квантовых систем, это было бы невозможно. Поскольку время жизни возбужденного состояния  $F_3^+$  центра порядка 8 нс, много меньше среднего времени переориентации центра (около 1 с), то эффект переориентации не окажет ни какого заметного влияния на деполяризацию люминесценции.

Таким образом, экспериментально наблюдалась переориентация одиночных  $F_2$  и  $F_3^+$  центров окраски. Полученные теоретические соотношения интенсивностей при различных ориентациях центров, соответствуют эксперименту. В отличие от  $F_2$  центра, который переориентируется только в триплетном («темном») состоянии,  $F_3^+$  центр

переориентируется в основном состоянии, причем такая переориентационная диффузия не приводит к поступательной диффузии центра.

### **5.3 Поляризационные квантовые траектории интенсивности фотолюминесценции одиночных центров окраски и универсальный метод определения типов и мультипольности квантовых систем в диэлектрических кристаллах**

Наличие в кристаллах с анизотропными центрами набора ориентационно вырожденных групп центров люминесценции приводит к тому, что при возбуждении таких кристаллов светом, при соответствующей взаимной ориентации действующего (электрического или магнитного) вектора падающей световой волны и осей симметрии кристалла, поглощать свет будут преимущественно (или исключительно) центры свечения, имеющие определенную ориентацию [281, 286]. В результате распределение центров, поглотивших свет и перешедших в возбужденное состояние, оказывается анизотропным. Если поглощенная энергия (частично или целиком) в конечном счете, испускается центром как люминесценция и если в процессе преобразования энергии возбуждения пространственная анизотропия распределения возбужденных центров не утрачивается, то излучаемый свет оказывается частично или полностью поляризованным. Например, переход из основного состояния центра в возбужденное и обратно, т.е. поглощение и излучение света центром окраски в кристалле моделируется либо линейным электродипольным осциллятором, либо ротатором, ориентированными по одной из кристаллографических осей. [281, 286]. Таким образом, свет испускаемый данным центром будет определенным образом поляризован, причем при суммировании по всем возможным ориентациям центра степень поляризации суммарной люминесценции данных центров будет отлична от нуля и зависит от

ориентации кристалла относительно направления и поляризации возбуждающего света и направления наблюдения люминесценции [286].

В наших экспериментах исследовались центры с триплетными энергетическими уровнями (рисунки 4.5 и 4.10), для таких систем характерны квантовые траектории с чередованием *on* и *off* - интервалов (рисунки 5.4 и 5.6). Выше было показано, что на относительно простую динамику синглет-триплетных переходов в наших экспериментах накладывается динамика связанная с переориентацией центра.

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**. Напомним 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 5.8.

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 5.8, справа вверху) появляется в среднем в 4 раза реже, чем «ступенька» с высотой 1.

Расчет характеров квантовых траекторий рассмотрим на примере центров  $6S_2$ , поглощают и излучают линейные осцилляторы  $\pi$ - $\pi$ . Для случая **a**:

$$P_{1,2}^{ногл} = C_1 \left( \frac{1}{2} \right), \quad P_{1,2}^{изл} = C_2 \left( \frac{1}{2} \right), \quad P_{1,2}^{изл, II} = C_2 \left( \frac{1}{2} \right), \quad P_{1,2}^{изл, \perp} = 0,$$

$$I_{1,2} = C_1 C_2 \left( \frac{1}{4} \right), \quad I_{1,2}^{II} = C_1 C_2 \left( \frac{1}{4} \right), \quad I_{1,2}^{\perp} = 0;$$

$$P_{3,6}^{ногл} = C_1 \left( \frac{1}{2} \right), \quad P_{3,6}^{u3л} = C_2 (1), \quad P_{3,6}^{u3л, II} = C_2 \left( \frac{1}{2} \right), \quad P_{3,6}^{u3л, \perp} = C_2 \left( \frac{1}{2} \right),$$

$$I_{3,6} = C_1 C_2 \left( \frac{1}{2} \right), \quad I_{3,6}^{II} = C_1 C_2 \left( \frac{1}{4} \right), \quad I_{3,6}^{\perp} = C_1 C_2 \left( \frac{1}{4} \right);$$

$$P_{4,5}^{ногл} = 0, \quad P_{4,5}^{u3л, II} = 0, \quad P_{4,5}^{u3л, \perp} = 0, \quad I_{4,5}^{II} = 0, \quad I_{4,5}^{\perp} = 0.$$

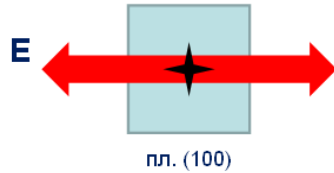
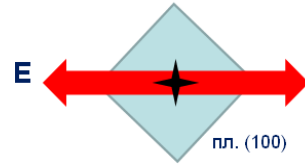
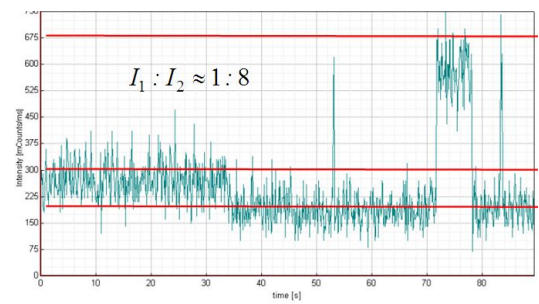
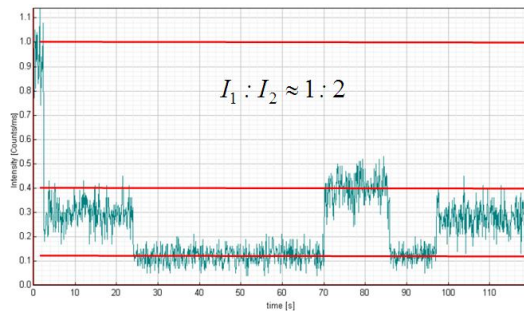
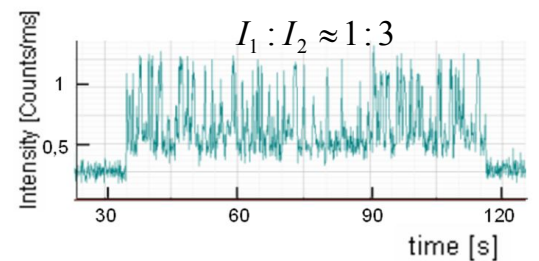
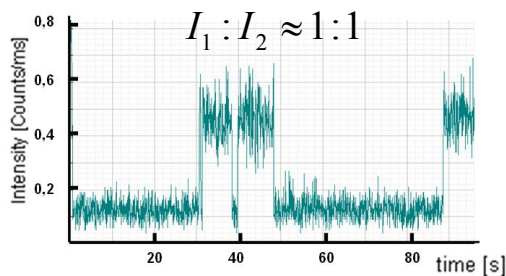
**a****b****1****2**

Рисунок 5.8 – Характерные квантовые траектории центров  $X1$  и  $X2$  при ориентациях образца **a** и **b**, соответственно, показаны отношения интенсивностей флуктуаций.

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**:

$$\begin{aligned}
P_{1,2,4,5}^{nozл} &= C_1 \left( \frac{1}{4} \right), & P_{1,2,4,5}^{uzл} &= C_2 \left( \frac{1}{2} \right), & P_{1,2,4,5}^{uzл, II} &= C_2 \left( \frac{1}{4} \right), & P_{1,2,4,5}^{uzл, \perp} &= C_2 \left( \frac{1}{4} \right), \\
I_{1,2,4,5} &= C_1 C_2 \left( \frac{1}{8} \right), & I_{1,2,4,5}^{II} &= C_1 C_2 \left( \frac{1}{16} \right), & I_{1,2,4,5}^{\perp} &= C_1 C_2 \left( \frac{1}{16} \right); \\
P_6^{nozл} &= C_1(1), & P_6^{uzл} &= C_2(1), & P_6^{uzл, II} &= C_2(1), & P_{3,6}^{uzл, \perp} &= 0, \\
I_6 &= C_1 C_2(1), & I_6^{II} &= C_1 C_2(1), & I_6^{\perp} &= 0; \\
P_3^{nozл} &= 0
\end{aligned}$$

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  $I_i^{\parallel}$  и  $I_i^{\perp}$  - интенсивности излучения осциллятором  $i$  ориентации с поляризацией параллельной и перпендикулярной вектору **E** в направлении наблюдения.

Для измерения  $I^{\parallel}$  - интенсивности поляризационной компоненты люминесценции, поляризованной в той же плоскости, что и возбуждающий свет, и  $I^{\perp}$  - в ортогональной к ней, нами была реализована на конфокальном сканирующем люминесцентном микроскопе с временным разрешением MicroTime-200 фирмы PicoQuant GmbH двухканальная схема регистрации поляризованных компонент квантовых траекторий (рисунок 5.9). Возбуждение люминесценции, изучаемых центров в микроскопе производилось пикосекундным импульсным диодным лазером с длиной волны 470 нм. Режим работы и конфигурации микроскопа соответствовала описанным выше экспериментам.

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 5.10). Выше было показано, что эти флуктуации обусловлены переориентацией центров в ходе эксперимента.

Чтобы определить тип осцилляторов описывающих поглощающий и излучающий переход в центре и их ориентацию в кубическом кристалле,

воспользуемся методом во многом схожим с методом азимутальных зависимостей, предложенным в свое время П.П. Феофиловым [286].

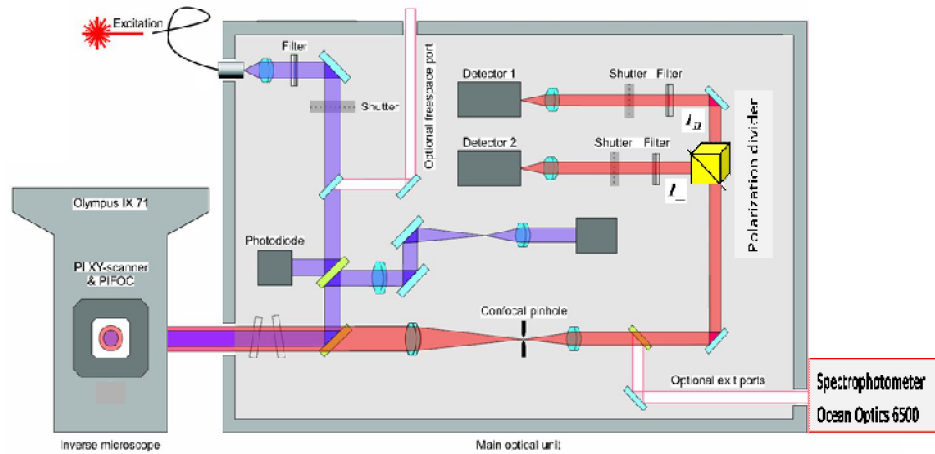


Рисунок 5.9 – Двухканальная схема регистрации компонент  $I^{\parallel}$  и  $I^{\perp}$  квантовых траекторий, реализованная на конфокальном сканирующем люминесцентном микроскопе с временным разрешением MicroTime-200 фирмы PicoQuant GmbH.

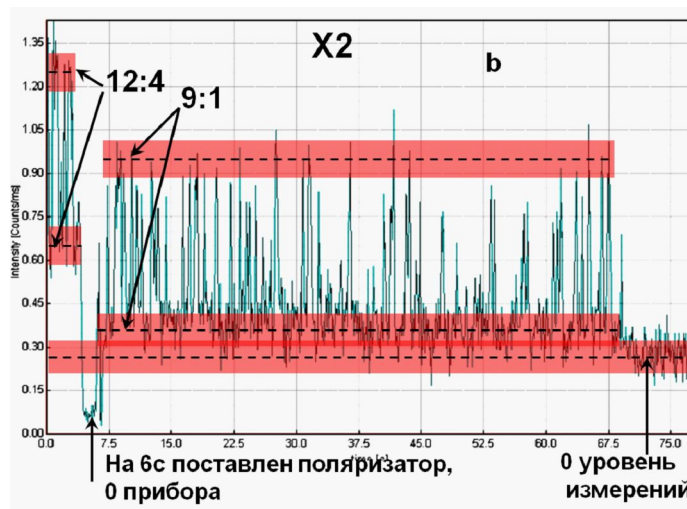


Рисунок 5.10 – Поляризованные квантовые траектории  $I^{\parallel}$  центра  $X2$ , в ориентации образца  $b$ .

Данный метод основан на трех постулатах (рисунок 5.11):

- 1) Поглощающий и излучающий переходы в центре люминесценции описываются линейными осцилляторами и «ротаторами».

2) Данные линейные осцилляторы и «ротаторы» в кубическом кристалле направлены по осям симметрии либо  $3C_4$ , либо  $4C_3$ , либо  $6C_2$ .

3) Отсутствует миграция энергии между центрами, т.е. центр поглотил фотон, он же его и испустил.

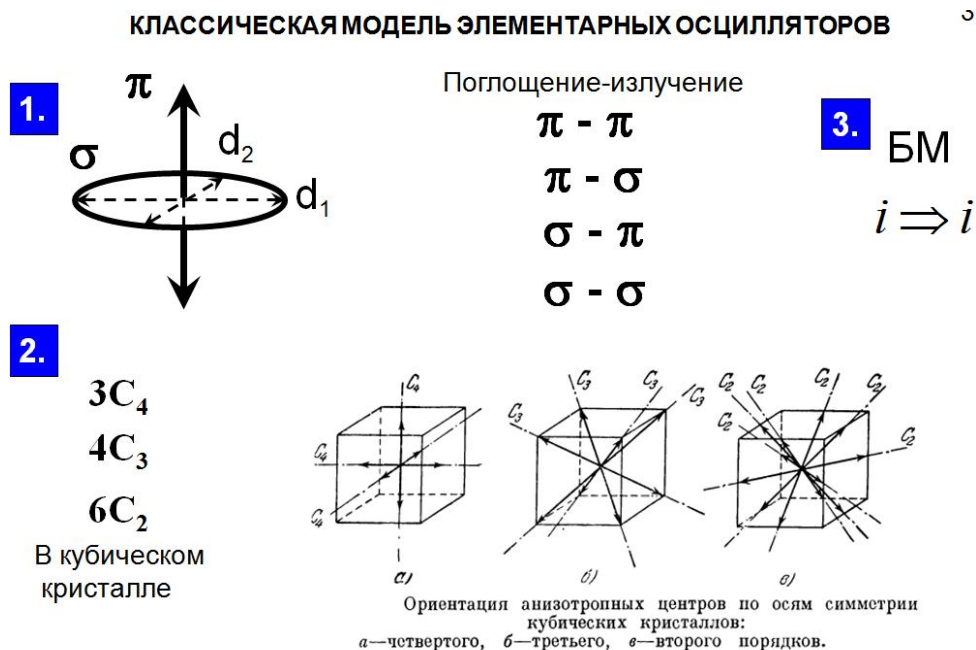


Рисунок 5.11 – Постулаты метода азимутальных зависимостей [286].

1.  $\pi$  - единичный линейный осциллятор,  $\sigma$  – «ротатор» (в кавычках потому, что это не вектор, хотя имеет направление по нормали, поглощение и излучение описываются парой ортогональных единичных векторов ( $d_1, d_2$ )).

2. Возможные ориентации поглощающих и излучающих линейных осцилляторов и «ротаторов» (причем ориентация поглощающего и излучающего осциллятора совпадают, например  $\sigma - \pi$ ).

Как видно из рисунка 5.11, в кубическом кристалле возможно двенадцать типов центров люминесценции, с ориентациями поглощающих и излучающих осцилляторов представленных на рисунке 5.12. Для каждого типа центра люминесценции были рассчитаны характеры квантовых траекторий (таблица 5.2).

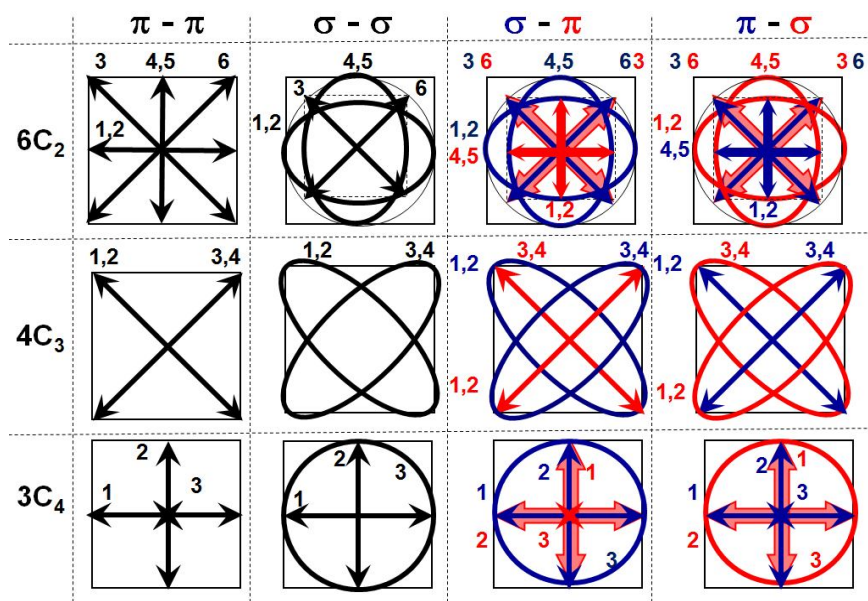


Рисунок 5.12 – Проекция на плоскость (100) линейных осцилляторов и «ротаторов» для всех возможных в кубическом кристалле центров.

Таблица 5.2 - Характеристики квантовых траекторий одиночных центров окраски (квантовых систем) возможных в кубическом кристалле. Возбуждающее излучение падает по нормали к плоскости (100).

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

Как видим из таблицы 5.2, последние две клетки не различимы (в плоскости (100)), остальные случаи вполне различаются (даже лучше, чем в методе азимутальных зависимостей). Также из таблицы 5.2 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: **a** -  $I_1:I_2 \approx 1:1$ ; **b** -  $I_1:I_2 \approx 12:4$  и  $I_1^{\parallel}:I_2^{\parallel} \approx 9:1$ ) однозначно соответствуют ячейке таблицы -  $4C_3$ ,  $\sigma - \sigma$ . Такими характеристиками обладает  $F_3^+$  центр (три соседних анионных вакансии, захватившие два электрона, аналог молекула  $H_3^+$ ), 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  $C_3$ .

Таким образом, предложен обобщенный метод, позволяющий определить симметрию и тип осциллятора одиночного центра в кубическом кристалле, т.е. идентифицировать центр, исходя только из его измеренных поляризованных компонент квантовых траекторий.

Сравнение экспериментально измеренных характеров 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.

#### 5.4 Лазерная люминесцентная поляризационная микроскопия дефектов индуцированных фемтосекундными импульсами в кристаллах фторида лития

Теория поляризованной люминесценции кубических кристаллов с анизотропными центрами строится, с одной стороны, на теоретико-групповых представлениях спектроскопии твердого тела об энергетических состояниях активных центров в полях различной симметрии и о переходах между этими состояниями, моделируемых классическими осцилляторами, и, с другой стороны, на представлениях о скрытой анизотропии кубических кристаллов — об ориентационном вырождении отдельных эквивалентных групп центров, отличающихся ориентацией [281, 323]. Ниже представлены результаты применения методов поляризованной люминесценции в лазерной сканирующей конфокальной микроскопии для исследования пространственного распределения дефектов, наведенных интенсивными фемтосекундными импульсами в режиме самофокусировки и филаментации лазерного излучения.

Прежде чем перейти к исследованию пространственного распределения центров окраски, возникающих после прохождения фемтосекундного лазерного импульса в кристалле LiF, необходимо рассмотреть механизм филаментации, процессы самофокусировки и дефокусировки в кристалле луча лазера. Предполагаем, что в данном случае применима модель движущихся фокусов. Согласно модели движущихся фокусов [230-231] начало филаментации будет определяться фокусировкой временного слоя с мощностью  $P_{peak}$  (см. рисунок 5.13 слева), расстояние до старта (точка 1 на рисунок 5.13 справа) можно рассчитать по формуле Марбургера [234]. Последующие фокусы 2; 3; ..... $N$  от временных слоев с большей мощностью  $P^{(m)}$  до максимальной  $P^{(N)}$  идут навстречу ходу распространения импульса. Убывающие по мощности временные слои с  $P^{(N)}$ ;  $P^{(N+1)}$ ; .....до  $P^{(2N)} = P_{peak}$  фокусируются в точках  $N$ ;  $N+1$ ; .....;  $2N$  идущих по ходу импульса. Таким

образом, фокус движется от наиболее удаленной (от входа импульса) точки 1 навстречу импульсу до точки  $N$ , и затем обратно по ходу импульса от точки  $N$  до точки  $2N$  (рисунок 5.13 справа).

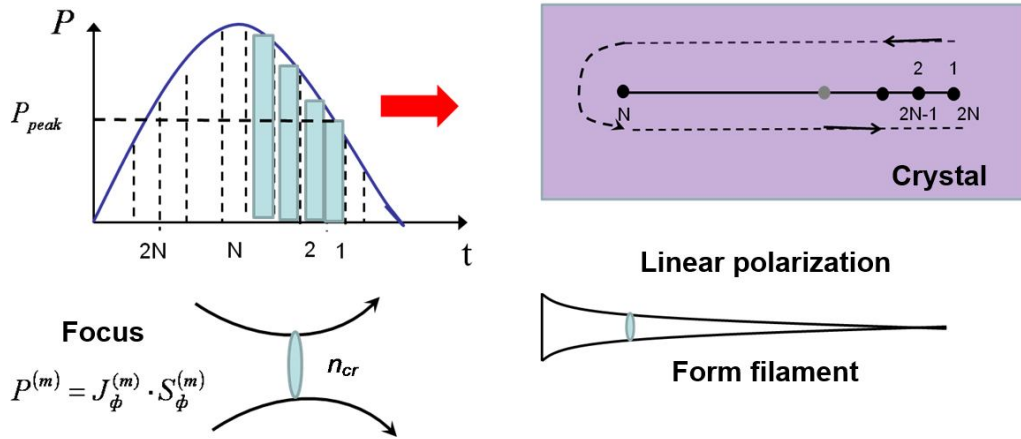


Рисунок 5.13 – Вверху слева зависимость мощности лазерного импульса от времени, показаны временные слои импульса 1; 2; .....;  $2N$ . Вверху справа показано движение фокуса в филаменте по мере прохождения импульса через среду. Внизу слева показана область фокуса в среде, где достигается баланс оптической силы фокусирующей керровской и дефокусирующей плазменной линз. Сечение фокуса  $m$ :  $S_{\phi}^{(m)} = \frac{P^{(m)}}{J_{\phi}^{(m)}}$ , где  $P^{(m)}$  - мощность временного слоя,  $J_{\phi}^{(m)}$  - интенсивность света в  $m$  фокусе. Внизу справа показана форма филамента при постоянной поляризации света, наибольшее сечение фокуса в точке  $N$ , соответствует фокусировке временного слоя  $P^{(N)}$ .

Как показано на рисунке 5.14 а большая часть лучей от лазерного пучка, при достижении баланса между самофокусировкой и дефокусировкой, отражается от цилиндрической поверхности, т.е. на этой поверхности достигнута критическая плотность электронов  $n_{cr}$  в зоне проводимости и поверхность ведет себя как металлическое зеркало. Большая часть излучения лазерного импульса внутрь короткого цилиндра не попадает. После прохождения импульса в этом цилиндрическом слое образуются экситоны,

при распаде которых генерируются ряд подвижных при комнатной температуре первичных дефектов.

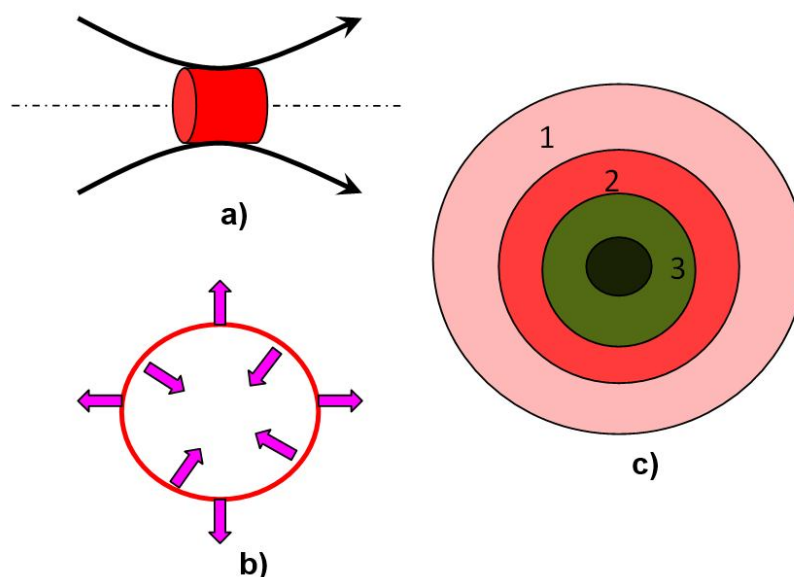


Рисунок 5.14 – Модель распределения агрегатных центров и других конечных продуктов реакций в области прохождения филамента: а) поверхность движущегося фокуса; б) генерация подвижных первичных дефектов с поверхности фокуса в сечении; в) модель распределения стабильных дефектов в поперечном сечении следа филамента.

Концентрация данных дефектов, очевидно, зависит от расстояния от оси цилиндра  $r$  как  $const/r$ , т.е. растёт по мере приближения к центру шпура. Таким образом, можно предположить, что на периферии шпура – область 1 (рисунок 5.14 в), находятся преимущественно стабильные F центры. Затем область 2 с  $F_2$  центрами окраски. С ростом концентрации анионных вакансий появляются  $F_3^+$  центры – область 3 и т.д. Данное предположение подтверждается результатами экспериментальных исследований методом поляризационной конфокальной сканирующей люминесцентной микроскопии реализованном на микроскопе MicroTime 200.

Наличие в кристаллах с анизотропными центрами набора ориентационно вырожденных групп центров приводит к тому, что при возбуждении таких кристаллов светом, при соответствующей взаимной

ориентации действующего электрического вектора падающей световой волны и осей симметрии кристалла, поглощать свет будут преимущественно центры, имеющие определенную ориентацию. В результате распределение центров, поглотивших свет и перешедших в возбужденное состояние, оказывается анизотропным. Свет, испускаемый данными центрами будет определенным образом поляризован, причем при суммировании по всем возможным ориентациям центра степень поляризации суммарной люминесценции данных центров будет отлична от нуля и зависит от ориентации кристалла относительно направления и поляризации возбуждающего света и направления наблюдения люминесценции. Мерой поляризованности люминесценции при линейно поляризованном возбуждающем свете является степень поляризации  $P = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}}$ .

Рассчитаем степень поляризации люминесценции  $F_2$  центров в кристалле LiF при условиях их хаотического распределения. Пусть  $P_i^{abs}$  – вероятность поглощения возбуждающего света  $i$  осциллятором за единицу времени, а  $P_i^{em}$  – вероятность испускания фотона люминесценции в направлении наблюдения  $i$  осциллятором за ед. времени. Тогда  $I_i^{\parallel}$  и  $I_i^{\perp}$  – интенсивности излучения  $i$  осциллятором с поляризацией параллельной и перпендикулярной вектору  $\mathbf{E}$  в направлении наблюдения будут:  $I_i^{\parallel} = P_i^{abs} P_i^{em} \cos^2 \alpha_i$  и  $I_i^{\perp} = P_i^{abs} P_i^{em} \sin^2 \alpha_i$ , соответственно, где  $\alpha_i$  - угол между проекцией осциллятора на плоскость (100) и вектором  $\mathbf{E}$  (рисунок 5.15).

Рассчитанные значения вероятностей и интенсивностей поляризованных компонент люминесценции приведены в таблице 5.3, где  $C_1$ ;  $C_2$  и  $C = C_1 C_2$  – константы. Далее, суммируя вклады от ориентационных ансамблей центров, получим:

$$I_{\parallel} = \sum_{i=1}^6 I_i^{\parallel} = C \frac{1}{4} (4 + \sin^2 2\alpha); \quad I_{\perp} = \sum_{i=1}^6 I_i^{\perp} = C \frac{1}{4} (1 + \cos^2 2\alpha),$$

и для степени поляризации люминесценции:

$$P = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}} = \frac{(1 + \sin^2 2\alpha)}{3}$$

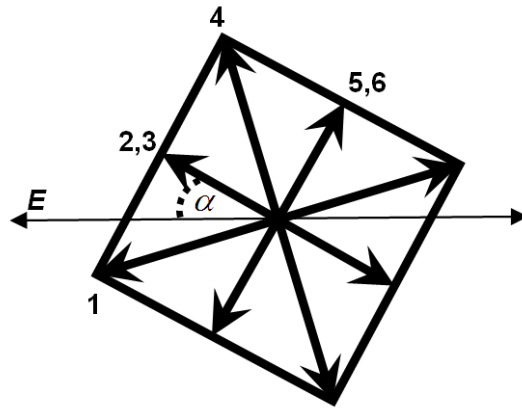


Рисунок 5.15 – Проекция линейных осцилляторов на плоскость (100) соответствующие одной из шести возможных ориентаций  $F_2$  центра, возбуждающий свет падал по нормали к плоскости рисунка и имел горизонтальную поляризацию. Люминесценция наблюдалась также в направлении перпендикулярном плоскости рисунка.

Таблица 5.3 – Значения вероятностей и интенсивностей поляризованных компонент люминесценции

$P_1^{abs} = C_1 \cos^2\left(\frac{\pi}{4} - \alpha\right)$	$P_{2,3}^{abs} = C_1 \frac{1}{2} \cos^2 \alpha$	$P_4^{abs} = C_1 \cos^2\left(\frac{\pi}{4} + \alpha\right)$	$P_{5,6}^{abs} = C_1 \frac{1}{2} \cos^2\left(\frac{\pi}{2} - \alpha\right)$
$P_1^{em} = C_2$	$P_{2,3}^{em} = C_2 \frac{1}{2}$	$P_4^{em} = C_2$	$P_{5,6}^{em} = C_2 \frac{1}{2}$
$I_1^{  } = C \cos^4\left(\frac{\pi}{4} - \alpha\right)$	$I_{2,3}^{  } = C \frac{1}{4} \cos^4 \alpha$	$I_4^{  } = C \cos^4\left(\frac{\pi}{4} + \alpha\right)$	$I_{5,6}^{  } = C \frac{1}{4} \cos^4\left(\frac{\pi}{2} - \alpha\right)$
$I_1^{\perp} = C \cos^2\left(\frac{\pi}{4} - \alpha\right) \times \sin^2\left(\frac{\pi}{4} - \alpha\right)$	$I_{2,3}^{\perp} = C \frac{1}{4} \cos^2 \alpha \sin^2 \alpha$	$I_4^{\perp} = C \cos^2\left(\frac{\pi}{4} + \alpha\right) \times \sin^2\left(\frac{\pi}{4} + \alpha\right)$	$I_{5,6}^{\perp} = C \frac{1}{4} \cos^2\left(\frac{\pi}{2} - \alpha\right) \times \sin^2\left(\frac{\pi}{2} - \alpha\right)$

Расчет степени поляризации люминесценции  $P$  возбуждаемой и наблюдаемой при данных условиях от угла поворота кристалла  $\alpha$  показывает, что степень поляризации люминесценции меняется от 0,33 до 0,66 ,

полученная зависимость подтверждается экспериментально. При других кристаллографических срезах, отличных от (100), значение  $P$  лежит в этом же интервале 0,33 – 0,66 и зависит от ориентации кристалла.

Экспериментальная проверка метода осуществлялась на микроскопе MicroTime 200. Была реализована двухканальная схема регистрации люминесценции (приемниками SPAD1 и SPAD2), в которой излучение с помощью поляризатора делится на две компоненты: перпендикулярно и параллельно поляризованные по отношению к возбуждающему излучению (см. рисунок 5.9). В результате мы получаем два изображения, после обработки которых, строится изображение соответствующее распределению степени поляризации люминесценции.

Мы исследовали монокристалл LiF, облученный серией из 1000 фемтосекундных импульсов в режиме самофокусировки и филаментации лазерного излучения. В данном эксперименте вектор напряженности электрического поля  $E$  возбуждающего излучения был направлен по диагонали грани куба (кристаллографической оси  $C_4$ ), т.е. составлял угол ( $45^\circ$ ) с осью [100]. Для данной геометрии наблюдения люминесценции значение степени поляризации для каждого типа исследуемых центров будет иметь свое фиксированное значение.

На рисунке 5.16 приведены изображения поперечного сечения следов филаментов, справа – распределение по степени поляризации (шкала значений от 0 до 0,8). Зелёный цвет соответствует значению степени поляризации 0,33 – это  $F_3^+$  центры окраски с временем затухания 8 нс. Красный соответствует значению степени поляризации 0,66 – это  $F_2$  центры с постоянной времени затухания 16 нс. В центре находится сильно поврежденная область решетки, содержащая коллоидные частицы лития.

Таким образом, предложена пространственная статистическая модель распределения агрегатных центров и других конечных продуктов реакций после прохождения фемтосекундного лазерного импульса в кристалле фторида лития. Данная модель подтверждена экспериментально методом

поляризационной конфокальной люминесцентной сканирующей микроскопии.

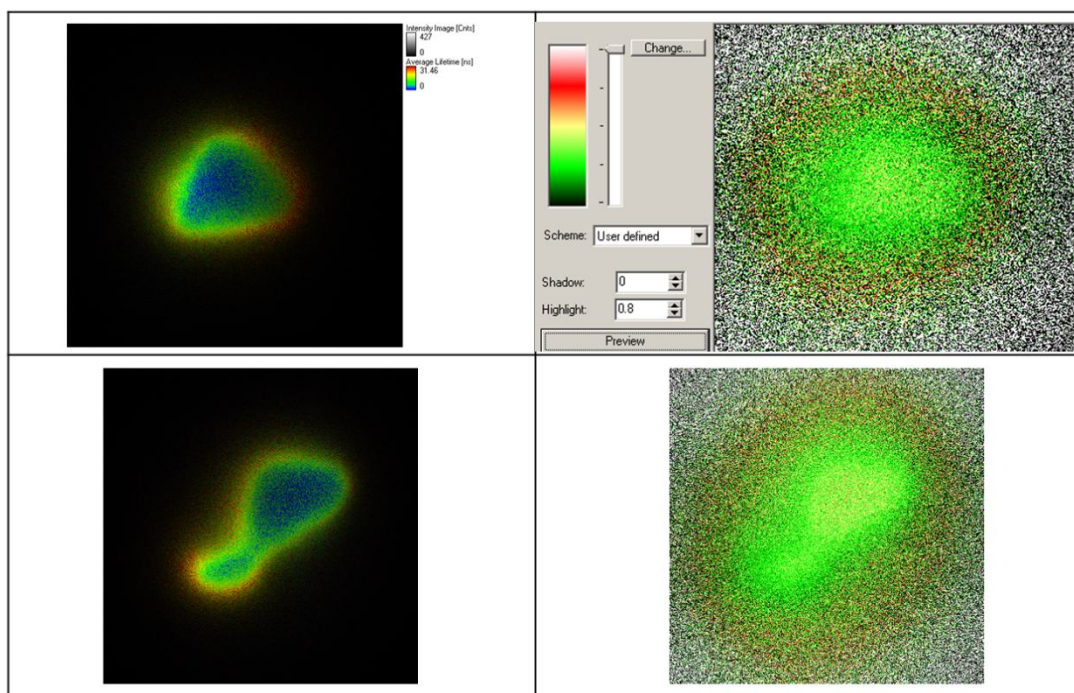


Рисунок 5.16 – Изображения поперечного сечения следов филаментов в монокристалле LiF. Слева – распределение по времени затухания, справа – распределение по степени поляризации.

В отличие от однородного распределения дефектов, характерного для кристаллов облученных  $\gamma$ -излучением или рентгеном, при облучении фемтосекундными лазерными распределение центров окраски и других стабильных дефектов носит неоднородный характер. Концентрация данных дефектов, зависит от расстояния  $r$  от оси шпура как  $const/r$ , т.е. растет по мере приближения к центру шпура. На периферии следа филамента находятся преимущественно стабильные F центры, затем область с  $F_2$  ЦО, с ростом концентрации анионных вакансий по мере приближения к центру следа филамента появляются  $F_3^+$  центры. В центре находится сильно поврежденная область решетки, содержащая коллоидные частицы лития.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты комплексного исследования процессов генерации и свойств индуцируемых дефектов в широкозонных кристаллических средах, с преимущественно экситонным механизмом дефектообразования, при их облучении фемтосекундным лазерным излучением ближнего ИК диапазона, энергия квантов которого примерно в десять раз меньше энергии межзонных переходов, в схеме с низкоапертурной внешней фокусировкой, при которой интенсивность уже достаточна для эффективного высоконелинейного поглощения света и возбуждения электронной подсистемы вещества, а энергия импульсов недостаточна для лазерного пробоя или иного разрушения образца. В данных условиях облучения самофокусировка и филаментация светового излучения играют доминирующую роль в процессах лазерного дефектообразования. Применение чувствительного (на уровне регистрации одиночных центров окраски) люминесцентного метода обнаружения дефектов не позволило зарегистрировать их создание вне областей прохождения филаментов. Процессы дефектообразования в диэлектрических кристаллах при облучении интенсивными фемтосекундными лазерными импульсами, а также свойства образовавшихся дефектов, исследовались в сопоставлении с аналогичными процессами, протекающими в тех же кристаллах при воздействии на них вакуумным ультрафиолетом из области собственного линейного поглощения, гамма-радиацией, ускоренными электронами, которые лучше изучены. Работа проведена сочетанием экспериментальных и теоретических методов. В ходе работы получены следующие основные результаты.

1. Комплексом методов исследованы вызванные лазерным излучением структурные изменения в атомно-остовной подсистеме кристаллической среды в результате ее взаимодействия с возбуждениями электронной подсистемы диэлектрика и определена природа структурных дефектов, аккумулирующих энергию, после действия как единичных

фемтосекундных импульсов, так и их периодических последовательностей. Установлено, что дефектами, аккумулирующими энергию в кристаллах фторида лития под действием единичных фемтосекундных лазерных импульсов, которая высвечивается затем в форме термостимулированной люминесценции, являются электронные центры окраски  $F_2$  и  $F_3^+$ , а также дополнительные к ним центры дырочно-интерстициального типа, в частности,  $X_3^-$  центры, т. е. молекулярные ионы галоида, размещенные в двух анионных и одной катионной вакансиях. Основными кинетическими частицами, которые обеспечивают агрегацию электронных центров окраски, под действием интенсивного лазерного излучения являются анионные вакансии и  $F_2^+$  центры. В ходе сближения  $F_2^+$  с другими электронными центрами, происходит их ассоциация с образованием  $F_3^+$  центров, идет диффузионно-контролируемая туннельная рекомбинация, что приводит к росту числа  $F_2$  центров окраски. Под воздействием длительного лазерного облучения, т.е. когда в ходе облучения успевают образоваться  $F_2^+$  центры, и включаются процессы их перезарядки, формирующиеся центры окраски трансформируются в другие более сложные центры. Соотношение различных типов центров окраски в кристалле зависит от интенсивности и длительности облучения.

Если облучение производится единичными импульсами или же короткими сериями импульсов, длительность которых значительно меньше времени жизни анионных вакансий, имеющего порядок одной минуты, то процессы агрегации обеспечиваются вначале вакансиями, а затем и образующимися с участием вакансий  $F_2^+$  центрами, которые тоже подвижны, и протекают эти процессы в отсутствие зонных электронов. Поэтому перезарядка образующихся вакансий,  $F_2$ ,  $F_2^+$  и  $F_3^+$  центров не происходит. В этих условиях по окончании релаксационных процессов после облучения реализуется максимально возможное отношение концентрации  $F_3^+$  центров к концентрации  $F_2$  центров. Если же длительность серии фемтосекундных лазерных импульсов сравнима с величиной времени жизни анионных

вакансий или больше неё, то процессы агрегации протекают при наличии в кристаллах зонных электронов, т. е. одновременно с процессами перезарядки центров окраски. В этих условиях повышается выход нейтральных и отрицательно заряженных центров окраски, создаваемых лазерным излучением.

2. Установлены причины более эффективного запасаения энергии, высвечиваемой в высокотемпературных пиках ТСЛ, под действием лазерного излучения по сравнению с запасаением под действием рентгеновского или бета излучения. Мы связываем более эффективное наведение высокотемпературных пиков под действием лазерного излучения с более высокой плотностью возбуждения вещества. Плотность возбуждения кристалла при действии лазерного излучения примерно в  $10^7$  раз выше, чем при действии рентгеновского излучения. Также, она примерно в  $10^4$  раза выше плотности возбуждения, обеспечиваемой использованным нами источником бета-излучения. Из литературы известно, что высокотемпературные пики в ТЛ детекторах на основе LiF:Mg,Ti более эффективно наводятся в треках тяжелых частиц, где плотность возбуждения значительно выше, чем при рентгеновском или бета облучении.

3. Аксиальная зависимость аккумулированной кристаллом энергии под действием единичных фемтосекундных импульсов лазерного излучения или их малых серий имеет «рваный», немонотонный характер, что, как показали микроскопические исследования, определяется тем, что запасаение происходит в областях самофокусирующихся филаментов лазерного излучения, которые на начальном этапе облучения имеют малые размеры (длина  $\sim 30$  мкм, диаметр  $\sim 2$  мкм) и их количество невелико. С увеличением числа лазерных импульсов длина шпуров, наводимых филаментами в кристалле, а также их диаметры увеличиваются, а аксиальная зависимость запасенной энергии сглаживается.

Величина светосуммы термостимулированной люминесценции, высвеченной облученными кристаллами, с ростом числа импульсов

лазерного облучения вначале растет сверхлинейно, затем достигает максимума и далее снижается. Как показали результаты микро-спектрально-временного зондирования люминесценции по сечениям шпуров, наведенных лазерным излучением, обнаруженный эффект насыщения запасенной светосуммы обусловлен тем, что в центральной приосевой части шпуров концентрация, степень агрегации и номенклатура центров окраски больше, чем в периферийной части. Поэтому выход свечения  $F_3^+$  центров, играющих важную роль в термолюминесцентном процессе, на периферии выше, чем в приосевой области. Вместе с тем, диаметры шпуров и, следовательно, объемы их приосевых областей с малым выходом свечения увеличиваются с ростом числа импульсов облучения, что вызывает ослабление интенсивности термостимулированной люминесценции.

Предложен механизм термостимулированного высвечивания запасенной энергии. Основным свечением в спектре термостимулированной люминесценции является свечение  $F_2$  центра окраски. Это основной центр эмиссии, испускающий кванты люминесценции на конечном этапе термовысвечивания. Кинетическими частицами являются междуузельные ионы фтора (I-центры). Они отщепляются от  $X_3^-$  центров в результате термического распада последних на I-центры (междуузельные ионы фтора) и молекулы  $X_2^0$ . I центры рекомбинируют с  $F_3^+$  центрами, превращая их в  $F_2$  центры в возбужденном состоянии, т. е. в возбужденные центры эмиссии, которые обеспечивают характерный спектр свечения  $F_2$  центров, испускаемого в виде термостимулированной люминесценции.

4. На основе опытных и литературных данных сформирована физическая модель процессов взаимодействия интенсивного фемтосекундного лазерного излучения с широкозонными кристаллами на примере фторида лития, включающая самофокусировку и множественную филаментацию лазерного излучения на неоднородностях света и вещества, внутреннюю фотоионизацию в области филаментов, фото- и рекомбинационное возбуждение экситонов, их распад на френкелевские

пары, частичную перезарядку компонентов пар в поле электронно-дырочной плазмы, миграцию подвижных компонентов нейтральных и ионизованных френкелевских дефектов (междоузельных атомов и ионов фтора и анионных вакансий) с характерными для них термоактивационными параметрами диффузии, ассоциацию анионных вакансий с F центрами с образованием подвижных  $F_2^+$  центров, прыжковую миграцию последних, их преобразование в процессе движения в стабильные  $F_2$  и  $F_3^+$  центры и перезарядку с образованием  $F_2^-$ ,  $F_3$  и  $F_3^-$  центров, в случае продолжительного облучения, ассоциацию с ними анионных вакансий и  $F_2^+$  центров и образование вследствие этого более крупных агрегатов вплоть до выпадения наночастиц коллоидного металла, рекомбинацию междоузельных атомов и ионов с электронными центрами окраски с частичным восстановлением узлов решетки и ассоциацию междоузельных атомов и ионов в нестабильные  $V_F$ ,  $V_t$  и стабильные  $V_3$  ( $X_3^-$ ) 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.

5. На примере модельных кристаллов фторида лития показана принципиальная возможность синтеза наночастиц коллоидного металла в кристаллических средах с преимущественно экситонным механизмом дефектообразования под действием интенсивного фемтосекундного лазерного излучения в условиях его самофокусировки и филаментации. Образование коллоидных наночастиц лития регистрировалось методом оптической спектроскопии плазмонного резонанса, по наличию полосы поглощения в области 500-510 нм, и по результатам атомно-силовой микроскопии. Процесс образования коллоидных центров 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.

5. Предложена физическая модель образования картины пространственно-периодического распределения интенсивности люминесценции, индуцированных дефектов, наблюдаемой в экспериментах по облучению анизотропных кристаллов фторида магния интенсивными фемтосекундными импульсами лазерного излучения. В основе модели лежит два обстоятельства. Во-первых, излучение фемтосекундного лазера при прохождении в двулучепреломляющем кристалле последовательно меняет состояние поляризации от линейной к эллиптической, циркулярной и т.д. Во-вторых, вероятность за единицу времени фотоионизации электрона (перехода из валентной зоны в зону проводимости в кристалле  $MgF_2$ ) при циркулярной поляризации меньше, чем при линейной при данной амплитуде напряженности поля  $E$  и параметре Келдыша  $\gamma$ . Мы полагаем, что если свет с фиксированной интенсивностью падает на сферически симметричную квантовую систему (атом, ион) и периодически меняет состояние поляризации от линейной (в любом направлении) до циркулярной, то наименьшая скорость туннельной ионизации атома будет при циркулярной поляризации. То есть, если при чисто многофотонной ионизации, без учета туннелирования, все векторы поляризации равноправны (скорость фотоионизации не зависит от состояния поляризации), то эффект

туннелирования нарушает эту симметрию и выделяет вектор циркулярной поляризации (точнее, два комплексных вектора правой и левой циркулярной поляризации). Наблюдаемые в экспериментах по облучению анизотропных кристаллов с экситонным механизмом дефектообразования пространственно-периодические картины люминесценции центров окраски свидетельствуют о том, что в процессе нелинейной многофотонной ионизации значительную роль играет туннельный эффект.

6. 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.

Числом филаментов, образующихся на единице площади поперечного сечения кубического кристалла, можно управлять, изменяя азимутальный угол  $\theta$  между электрическим вектором  $E$  и фиксированным ребром грани куба, нормально к которой направлен волновой вектор лазерного излучения.

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. Проведенные экспериментальные и теоретические исследования и математическое моделирование показали, что

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 механизма. Во-первых, через управление величиной эффективной нелинейной восприимчивости третьего порядка, определяемой компонентами ее тензора, и контролирующей самофокусировку и величину ее критической интенсивности, и, во-вторых, через управление эффективной массой действующих носителей, участвующих в процессах высоконелинейной межзонной фотоионизации и образовании анионных экситонов, распадающихся затем на френкелевские пары, которые в ходе последующих процессов миграции, перезарядки и агрегации формируют стабильные люминесцирующие квантовые системы. 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  $n = 1, 3, 5, \dots$ .

7. 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 одиночных  $F_2$  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-галогидных кристаллах.

8. 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 обобщенный 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).

Основные результаты диссертационного исследования отражены в публикациях [16, 38-42, 246, 247, 252, 256, 258, 259, 264, 266, 268, 278, 288, 294, 295, 304-309, 318, 335-339, 347-366].

## БЛАГОДАРНОСТИ

Прежде всего, автор диссертации выражает глубокую признательность и искреннюю благодарность научному консультанту работы, своему наставнику и педагогу, руководителю Иркутского филиала Института лазерной физики СО РАН профессору Мартыновичу Е.Ф.

Автор выражает особую признательность заведующему лабораторией фотофизики конденсированных сред ИФ ИЛФ СО РАН, доктору физико-математических наук Зилу С.А. за его ценные советы, готовность всегда поделиться своими знаниями и навыками, а также незабываемые длительные и увлекательные дискуссии, в ходе которых рождались новые научные идеи, реализованные впоследствии и частично представленные в данной работе.

Автор благодарит всех членов научного коллектива ИФ ИЛФ СО РАН, с которыми он имел возможность сотрудничать и работать в течение последних лет. Особая благодарность сотрудникам ИФ ИЛФ СО РАН Кузнецову А.В. и Бойченко С.В. за помощь, оказанную в проведении теоретических исследований, Глазунову Д.С. за помощь при проведении исследований по термолюминесценции, Ракевичу А.Л. за неоценимую помощь в проведении экспериментальных исследований на лазерном люминесцентном сканирующем конфокальном микроскопе.

Автор работы выражает глубокую признательность профессору Лосеву В.Ф., Алексееву С.В. (ИСЭ СО РАН, Томск) и Конященко А.В. (ФИАН, Москва) за предоставленную возможность и оказанную помощь при проведении экспериментов по облучению исследуемых образцов фемтосекундным лазерным излучением.

Автор хотел бы поблагодарить сотрудников Института геохимии имени А.П. Виноградова СО РАН Непомнящих А.И., Бобину Н.С., Шалаева А.А., Шендрика Р.Ю., Сизову Т.Ю. и Зими́на М.Д. за помощь в проведении ряда исследований и предоставленные образцы дозиметрических кристаллов для проведения термолюминесцентных экспериментов.

Автор благодарен сотрудникам физического факультета Иркутского государственного университета Паперному В.Л., Щепиной Л.И., Максимовой Н.Т, Лазаревой Н.Л. и коллегам из Иркутского государственного университета путей сообщения Барышникову В.И. и Колесниковой Т.А. за тесное долготлетнее сотрудничество и постоянную поддержку.

Спасибо соавторам научных работ, всем кто внес свой вклад в публикации, представленные в данной работе.

Автор всегда будет помнить своего первого школьного учителя по физике Клименко В.А., его замечательные и увлекательные уроки.

Автор выражает огромную благодарность членам своей семьи за терпение, внимание, понимание и поддержку, которая позволила завершить данную работу.

**ПРИЛОЖЕНИЕ А**  
**ОСНОВНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**  
**КРИСТАЛЛОВ ФТОРИДА ЛИТИЯ И ФТОРИДА МАГНИЯ**

Таблица А.1 - Основные физические и оптические свойства кристаллов фторида лития

Физический параметр	Единицы измерения	Значение параметра	Ссылка
<b>Физические характеристики</b>			
Молярная масса	г/моль	25,94	
Энергия решетки	эВ/пара ионов	10,56	[1]
Температура плавления	К	1121	[101]
Температура кипения	К	1949	[101]
Плотность при 296 К	г/см <sup>3</sup>	2,64	[102]
Теплопроводность	Дж/К·м·с	11,806	[101]
Теплоемкость при 298,15 К	Дж/моль·К	13,68±0,07	[102]
Коэффициент линейного термического расширения	10 <sup>6</sup> /К	41	[101]
Растворимость в воде при 298 К	г/см <sup>3</sup>	0,13	[1]
<b>Характеристики кристаллической решетки</b>			
Тип кристаллической решетки		кубическая гранецентрированная	[20]
Группа симметрии		<i>m3m</i>	[1]
Постоянная решетки	А	4,028	[1]
Межанионное расстояние	А	2,248	[1]

Физический параметр	Единицы измерения	Значение параметра	Ссылка
Кристаллохимические ионные радиусы	А	0,68 – Li 1,33 - F	[102]
<b>Зонная структура и энергии образования дефектов</b>			
Ширина запрещенной зоны при 5 К/295 К	эВ	13,6/14,2	[1]
Ширина валентной зоны	эВ	6,1	[20]
Минимальное расстояние между <i>s</i> и <i>d</i> состояниями зоны проводимости	эВ	9	[20]
Эффективная масса зонного электрона	$m_e$	1,17	[90]
		2,16	[91]
Энергия возбуждения низкоэнергетического анионного экситона при 78 К/295 К	эВ	13,08/12,2	[20]
Энергия возбуждения низкоэнергетического катионного экситона	эВ	61,9	[20]
Энергия образования плазмонов	эВ	24,8	[20]
Энергия образования дефектов Шоттки	эВ	2,66	[20]
Энергия образования анионных дефектов Френкеля	эВ	8,97	[20]

Физический параметр	Единицы измерения	Значение параметра	Ссылка
Энергия образования катионных дефектов Френкеля	эВ	3,62	[20]
<b>Оптические характеристики</b>			
Статическая диэлектрическая проницаемость		9,01	[1]
Высокочастотная диэлектрическая проницаемость		1,96	[20]
Спектральная область пропускания	мкм	0,11-6	[1]
Энергия предельных оптических фононов при 641 К	мэВ	82,94	[20]
Термооптический коэффициент	К <sup>-1</sup>	$dn/dT = 1.7 \cdot 10^{-5}$	[265]
Нелинейный квадратичный показатель преломления	см <sup>2</sup> /Вт	$7,8 \times 10^{-17}$	[38]
Показатель преломления при 293 К на длине волны, мкм:			[1]
1,08303		1,38657	
0,54607		1,39300	
0,25365		1,41792	

Таблица А.2 - Основные физические и оптические свойства кристаллов фторида магния

Физический параметр	Единица измерения	Значение параметра	Ссылка
<b>Физические характеристики</b>			
Молярная масса	г/моль	62,30	[99]
Энергия решетки	кДж/моль	2914,6	[99]
Температура плавления	К	1669	[99]
Температура кипения	К	2512	[99]
Плотность при 291 К	г/см <sup>3</sup>	3,1767	[97]
Теплота испарения	ккал/моль	69,8	[99]
Стандартная энтропия при 298,16 К	кал/моль·град	13,68±0,07	[99]
Модуль Юнга	ГПа	130	[99]
Растворимость в воде при 291 К	г/дм <sup>3</sup>	0,076	[97]
Ионность связи	%	81	[99]
<b>Характеристики кристаллической решетки</b>			
Тип кристаллической решетки		тетрагональная	[70]
Группа симметрии		P4 <sub>2</sub> /mm	[70]
Постоянные решетки при 291 К	А	$a = 4,621 \pm 0,001$ $c = 3,050$	[97]
Осевое отношение		$1/0,6601 \pm 0.0001$	[97]
Отношение радиусов аниона и катиона $r_a/r_c$		0,55	[100]
<b>Зонная структура и энергии образования дефектов</b>			
Ширина запрещенной зоны при 5 К	эВ	13	[100]

Физический параметр	Единица измерения	Значение параметра	Ссылка
Ширина валентной зоны при 5 К	эВ	6	[100]
Минимальная энергия возбуждения анионного экситона при 5 К	эВ	12,2	[100]
Энергия образования дефектов Шоттки	эВ	7,4	[70]
Энергия образования катионных дефектов Френкеля	эВ	17,5	[70]
Энергия образования анионных дефектов Френкеля	эВ	3,5	[70]
<b>Оптические характеристики</b>			
Средняя диэлектрическая проницаемость		5,26	[97]
Спектральная область пропускания	мкм	0,11-7,5	[97]
Термооптический коэффициент на длине волны 0,4 мкм	°C <sup>-1</sup>	$dn_o/dT = 2,3 \cdot 10^{-6}$ $dn_e/dT = 1,7 \cdot 10^{-6}$	[97]

<b>Показатель преломления по данным [98]</b>			
Длина волны, мкм	$n_o$	$n_e$	$\Delta(n_o-n_e)$
0,20	1,42309	1,43657	0,01348
0,32	1,39040	1,40275	0,01235
0,40	1,38387	1,39594	0,01207
0,52	1,37923	1,39111	0,01188
0,60	1,37752	1,38932	0,01180

0,80	1,37506	1,38674	0,01168
0,88	1,37440	1,38606	0,01166
0,96	1,37384	1,38546	0,01162
1,40	1,37134	1,38281	0,01147
2,20	1,36649	1,37763	0,01114
3,40	1,35591	1,36631	0,01040
4,20	1,34618	1,35589	0,00971
5,00	1,33404	1,34288	0,00884

**ПРИЛОЖЕНИЕ Б**  
**ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРВИЧНЫХ ДЕФЕКТОВ И**  
**АГРЕГАТНЫХ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В КРИСТАЛЛАХ ФТОРИДА**  
**ЛИТИЯ И ФТОРИДА МАГНИЯ**

Таблица Б.1 – Характеристики и свойства первичных дефектов в кристаллах фторида лития и фторида магния

Физический параметр	Кристалл	Единицы измерения	Значение параметра	Ссылка
<b>Автолокализованные экситоны <math>(X_2^-e^-)_{aa}^0</math></b>				
Ориентация оси АЛЭ	LiF		[110]	[1,79]
Максимумы полос поглощения АЛЭ	LiF	эВ	5,5	[100]
			5,1	[100]
			5,3	[100]
			4,8	[1]
Максимумы $\pi$ - полос люминесценции АЛЭ/ компоненты времени жизни, мкс	LiF	эВ	5,8/30; 700	[100]
			4,4/0,05;30;700	[100]
			3,5	[20]
Максимумы $\sigma$ - полос люминесценции АЛЭ	LiF	эВ	3,2/750;6400	[100]
			5,4	[155]
			5,2	[19]

Физический параметр	Кристалл	Единицы измерения	Значение параметра	Ссылка
Температура начала тушения люминесценции АЛЭ	LiF	К	60	[19]
	MgF <sub>2</sub>	К	60	[100]
Температура отжига оптической плотности	LiF	К	120	[100]
	MgF <sub>2</sub>	К	120	[100]
Энергия активации термического отжига	LiF	эВ	0,06	[100]
	MgF <sub>2</sub>	эВ	0,07	[100]
<b>V<sub>к</sub>-центры (X<sub>2</sub>)<sub>aa</sub><sup>+</sup></b>				
Расстояние между ядрами в молекулярном ионе F	LiF	А	2,01	[79]
Ориентация оси	LiF		[110]	[79]
Максимумы полос поглощения/ относительная интенсивность	LiF	эВ	3,56/>200	[79]
			1,65/1	[100]
	MgF <sub>2</sub>	эВ	3,48	[1]
Температура переориентации	LiF	К	4,1	[100]
Температура переориентации	LiF	К	113	[79]
Температура делокализации	LiF	К	125	[79]
Энергия активации прыжкового движения	LiF	эВ	0,33	[156]
Время жизни V <sub>к</sub> -центров/температура, К	LiF	мс	8,8/205	[79]
			0,1/295	[79]
			0,003/295	[1]

Физический параметр	Кристалл	Единицы измерения	Значение параметра	Ссылка
<b>Н-центры <math>(X_2)_a^0</math></b>				
Ориентация Н-центра	LiF		[111]	[20]
	MgF <sub>2</sub>		(001) (110)	[146]
Максимумы полос поглощения	LiF	эВ	4	[100]
	MgF <sub>2</sub>	эВ	4,3	[100]
Температура делокализации	LiF	К	60 100	[100] [1]
	MgF <sub>2</sub>	К	60	[100]
Энергия активации термического отжига	LiF	эВ	0,08	[100]
<b>Междоузельные анионы <math>i_a^-</math>, катионы <math>i_c^+</math> и вакансии</b>				
Энергия миграции междоузельных анионов	LiF	эВ	0,16	[1]
Энергия миграции междоузельных катионов	LiF	эВ	0,43	[1]
Энергия миграции анионных вакансий $v_a^+$	LiF	эВ	1,51	[1]
Температура подвижности анионных вакансий	LiF	К	250	[1]
Время жизни анионных вакансий при комнатной температуре	LiF	с	10 300	[1] [157]

Физический параметр	Кристалл	Единицы измерения	Значение параметра	Ссылка
Энергия миграции катионных вакансий	LiF	эВ	1,14	[1]
Температура подвижности катионных вакансий	LiF	К	200	[19]
<b>F- центры (<math>v_a^+ e^-</math>)</b>				
Максимумы полос поглощения	LiF	эВ	5,1	[1]
	MgF <sub>2</sub>	эВ	4,85 (   оси c) 4,68 (⊥ оси c)	[70]
Энергия, необходимая для создания центра	LiF	эВ	$2 \times 10^2$	[100]
	MgF <sub>2</sub>	эВ	$2 \times 10^3$	[100]
Энергия активации образования дефекта	LiF	эВ	0,06	[100]
	MgF <sub>2</sub>	эВ	0,07	[100]
Температура делокализации	LiF	К	550	[100]
	MgF <sub>2</sub>	К	500	[100]
Энергия активации термического отжига	LiF	эВ	1,1	[100]
<b>Дырочные центры V<sub>F</sub>-центры: (X<sub>2</sub>)<sub>аса</sub><sup>0</sup></b>				
Ориентация	LiF		[110]	[156]
Максимум полосы поглощения	LiF	эВ	3,6	[1]
Область температур отжига	LiF	К	210 - 260	[1]
Причина отжига	LiF		Прыжковая диффузия	[1]

Физический параметр	Кристалл	Единицы измерения	Значение параметра	Ссылка
Максимум полосы люминесценции ( $V_F+e^-$ )	LiF	эВ	4,15	[19]
<b>Дырочные центры <math>V_t</math>-центры: <math>(X_3^-)_{aca}^0</math></b>				
Ориентация	LiF		[110]	[158]
Область термического разрушения	LiF	К	150-205	[158]
<b>Дырочные центры <math>V_3</math>-центры: <math>(X_3^-)_{aca}^0</math></b>				
Ориентация	LiF		[110]	[19]
Максимум полосы поглощения	LiF	эВ	11,0	[19]
Область термического разрушения	LiF	К	413-573	[159]
Время жизни при 573 К	LiF	мин	15	[159]

Таблица Б.2 – Спектральные, кинетические и температурные характеристики агрегатных центров окраски в кристалле фторида лития

Тип центра окраски	$^1E_{abs}$ , эВ $\lambda$ , нм	$^2FWHM_{abs}$ , эВ	$^3E_{ex}$ , эВ $\lambda$ , нм	$^4FWHM_{ex}$ , эВ	Температура отжига, $^{\circ}C$	$^5\tau_{lt}$ , нс	Ссылка
F	5,00	0,76			>300		[255]
	248						[254]
$F_2^+$	1,92	0,433	1,36	0,29	$^6H/c$	18	[254]
	645		912				[255]
	625		910				[343]
	640		850			30,5	[342]
$F_2^-$	1,29 960	0,21	1,11 1117	0,17			[255]

Тип центра окраски	<sup>1</sup> $E_{abs}$ , эВ $\lambda$ , нм	<sup>2</sup> FWHM <sub>abs</sub> , эВ	<sup>3</sup> $E_{ex}$ , эВ $\lambda$ , нм	<sup>4</sup> FWHM <sub>ex</sub> , эВ	Температура отжига, °С	<sup>5</sup> $\tau_{lt}$ , нс	Ссылка	
F <sub>2</sub>	2,79	0,16	1,83	0,36	<460	17	[255]	
	444		678				[343]	
	441		670				[342]	
							~260	[254]
F <sub>3</sub> <sup>+</sup>	2,77	0,29	2,29	0,31	~160	8÷11	[255]	
	448		541				[254]	
			528				<200	[343]
	458		530				8,25	[342]
F <sub>3</sub> <sup>-</sup> (R <sub>1</sub> <sup>-</sup> )	1,88 660						[255]	
F <sub>3</sub> <sup>-</sup> (R <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	1,55	0,190	1,38	0,331		10	[255]	
	880		898				[343]	
	820		900					
F <sub>3</sub> (R <sub>1</sub> )	3,92	0,52	1,94		~190	16,2	[255]	
	316		640				[254]	
	310						[342]	
F <sub>3</sub> (R <sub>2</sub> )	3,31	0,66	2,34		~230	6,44	[255]	
	374		530				[254]	
	380		480				[342]	
F <sub>4</sub> (N <sub>1</sub> )	2,4	0,21					[255]	
	517							
F <sub>4</sub> (N <sub>2</sub> )	2.26	0.29				20,6	[255]	
	549							
	540						[342]	
F <sub>4</sub> – like	1,91	0,19	1,69	0,16			[255]	
	648		735					
F <sub>2</sub> <sup>+</sup> (Mg,OH)	640	910				19,5	[343]	
F <sub>2</sub> <sup>+</sup> * like	600-		1085				[343]	

Тип центра окраски	<sup>1</sup> $E_{abs}$ , эВ $\lambda$ , нм	<sup>2</sup> FWHM <sub>abs</sub> , эВ	<sup>3</sup> $E_{ex}$ , эВ $\lambda$ , нм	<sup>4</sup> FWHM <sub>ex</sub> , эВ	Температура отжига, °С	<sup>5</sup> $\tau_{lt}$ , нс	Ссылка
(Mg,OH)	780		(796- 1210)				
F <sub>2</sub> <sup>-</sup> (Mg,OH)	960		1120				[343]

Таблица Б.3 – Положение максимумов полос поглощения и люминесценции F<sub>2</sub> центров окраски в кристаллах MgF<sub>2</sub> при 300 К [70]

Тип центра (симметрия)	Поглощение (E, эВ)	Излучение (E, эВ)
F <sub>2</sub> (C <sub>1</sub> )	4,68; 3,10	2,10; 2,25
F <sub>2</sub> (C <sub>2h</sub> )	5,06; 3,35	2,95; 1,44
F <sub>2</sub> (D <sub>2h</sub> )	3,50; 3,87	2,73; 1,35

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мартынович, Е.Ф. Центры окраски в лазерных кристаллах / Е.Ф. Мартынович – Иркутск: издательство Иркутского государственного университета, 2004. – 227 с.
2. Барышников, В.И. 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. – Том 54. – № 8. – С. 1467.
3. Ivanov, N.A. Laser emission of high concentrated stable and unstable  $F_2^+$  centers in LiF under CW YAG:Nd laser radiation pumping / N.A. Ivanov, V.D. Lokhnigin, G.I. Onischukov, A.A. Fomichev, V.M. Hulugurov, V.A. Chepurnoi // Technical Physics Letters – 1983. – Vol. 9. – P. 320.
4. Ivanov, N.A. Nature of the losses in generation at  $F_2^+$  centers in LiF crystals / N.A. Ivanov, V.D. Lokhnygin, A.A. Fomichev, V.M. Khulugurov, B.P. Chernyago // Journal of Applied Spectroscopy – 1987. – Vol. 46. – № 2. – P. 132.
5. Мартынович, Е.Ф. Лазерные среды на кристаллах LiF с предельно высокими концентрациями  $F_2$  центров / Е.Ф. Мартынович, В.И. Барышников, В.А. Григоров // Письма в Журнал технической физики – 1985. – Том 11. – С. 875.
6. Мартынович, Е.Ф. Способ получения активной лазерной среды на основе монокристалла фторида лития с  $F_2$  центрами / Е.Ф. Мартынович, В.И. Барышников, Л.И. Щепина // Авторское свидетельство SU 1393290 A2, 27.02.1995. Заявка № 3908373/25 от 11.06.1985.
7. Григоров, В.А. Активный элемент лазера (его варианты), способ приготовления активных элементов / В.А. Григоров, Е.Ф. Мартынович // Авторское свидетельство SU 986268 A1, 20.10.1995. Заявка № 2942054/25 от 18.04. 1980.

8. Хулугуров, В.М. Перестраиваемый лазер / В.М. Хулугуров, А.Э. Ржечицкий, Е.А. Олейников // Патент на изобретение RU 2173013 С2, 27.08.2001. Заявка № 95120421/28 от 01.12.1995.

9. Войтович, А.П. Исследование спектральных и энергетических характеристик генерации излучения в зеленой области спектра фторидом лития с радиационными центрами окраски / А.П. Войтович, В.С. Калинов, С.А. Михнов, С.И. Овсейчук // Квантовая электроника – 1987. – Том 14. – № 6. – С. 1225–1229.

10. Voitovich, A.P.  $F_3^+$  color centers in lithium fluoride: production, spectral and lasing characteristics / A.P. Voitovich, V.S. Kalinov // Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering – 1997. – С. 184–192.

11. Войтович, А.П. Способ получения активной среды из кристаллов фторида лития / А.П. Войтович, В.С. Калинов, С.А. Михнов, С.И. Овсейчук // Авторское свидетельство SU 1316323 А1, 23.06.1991. Заявка № 3981696 от 23.10.1985.

12. Мартынович, Е.Ф. Лазерная среда для активных элементов и пассивных затворов / Е.Ф. Мартынович, В.А. Григоров, А.Г. Токарев // Авторское свидетельство SU 1018573 А1, 10.04.1995. Заявка № 3327352/25 от 05.08.1981.

13. Непомнящих, А.И. Вещество для активных сред и пассивных лазерных затворов // А.И. Непомнящих, А.В. Егранов, Б.П. Черняго, В.В. Отрошок // Авторское свидетельство SU 1695801 А1, 15.10.1994. Заявка № 4637230/25 от 13.01.1989.

14. Кузнецов, А.В. Носитель трехмерного изображения / А.В. Кузнецов, Л.И. Брюквина, Е.Ф. Мартынович // Патент на полезную модель RU 135964 U1, 27.12.2013. Заявка № 2013121473/12 от 07.05.2013.

15. Брюквина, Л.И. Оптический носитель информации / Л.И. Брюквина, А.В. Кузнецов, Е.Ф. Мартынович // Патент на полезную модель RU 136225 U1, 27.12.2013. Заявка № 2013120646/28 от 06.05.2013.

16. Мартынович, Е.Ф. Способ записи полноцветных люминесцентных изображений в объеме оптического носителя / Е.Ф. Мартынович, Е.О. Чернова, В.П. Дресвянский // Патент на изобретение RU 2653575 C1, 11.05.2018. Заявка № 2017122783 от 27.06.2017.

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

18. Непомнящих, А.И. Способ получения монокристаллических детекторов на основе фтористого лития / А.И. Непомнящих, С.Н. Мироненко // Авторское свидетельство SU 1707088 A1, 23.01.1992. Заявка № 3394517 от 12.02.1982.

19. Непомнящих, А.И. Центры окраски и люминесценция кристаллов LiF / А.И. Непомнящих, Е.А. Раджабов, А.В. Егранов – Новосибирск: Наука, 1984. – 113 с.

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

21. Lushchik, A. Creation of nanosize defects in LiF crystals under 5-and 10- MeV Au ion irradiation at room temperature / A. Lushchik, С. Lushchik, K. Schwartz, E. Vasil'chenko, R. Papaleo // Physical Review B – 2007. – Vol. 76. – № 5. – P. 054114.

22. Мартынович, Е.Ф. Высоконелинейные фундаментальные механизмы возбуждения и окрашивания широкозонных кристаллов интенсивными фемтосекундными лазерными импульсами / Е.Ф. Мартынович, Д.С. Глазунов, А.А. Григорова, А.А. Старченко, А.В. Кирпичников и др. // Оптика и спектроскопия – 2008. – Том 105. – С. 380–384.

23. 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.

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

25. Ахманов, С.А. Самофокусировка и дифракция света в нелинейной среде / С.А. Ахманов, А.П. Сухоруков, Р.В. Хохлов // Успехи физических наук. – 1967. – Том 93. – С. 19–25.

26. 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.

27. Brewer, R.G. Standing waves in self-trapped light filaments / R.G. Brewer // Physical Review Letters. – 1967. – Vol. 18. – P. 196–200.

28. Коробкин, В.В. Нити самофокусировки как результат движения фокальных точек / В.В. Коробкин, А.М. Прохоров, Р.В. Серов, М.Я. Щелев // Письма в ЖЭТФ. – 1970. – Том 11. – С. 153–156.

29. Dubietis, A. Ultrafast supercontinuum generation in bulk condensed media / A. Dubietis, G. Tamosauskas, R. Suminas, V. Jukna, A. Couairon // Lithuanian Journal of Physics. – 2017. – Vol. 57. – № 3. – P. 113–157.

30. Grojo, D. Exciton-seeded multiphoton ionization in bulk SiO<sub>2</sub> / D. Grojo, M. Gertsvolf, S. Lei, T. Barillot, D.M. Rayner, P.B. Corkum // Physical Review B. – 2010. – Vol. 81. – P. 212301.

31. Yudin, G.L. Hole-assisted energy deposition in clusters and dielectrics in multiphoton regime / G.L. Yudin, L.N. Gaier, M. Lein, P.L. Knight, P.B. Corkum, M.Yu. Ivanov // Laser Physics. – 2004. – Vol. 14. – № – 1. P. 51–56.

32. Arnold, D. Theory of laser-induced free-electron heating and impact ionization in wide-band-gap solids / D. Arnold, E. Cartier // Physical Review B. – 1992. – Vol. 46. – № 23. – P. 15102–15115.

33. Rajeev, P.P. Field dependent avalanche ionization rates in dielectrics / P.P. Rajeev, M. Gertsvolf, P.B. Corkum, D.M. Rayner // *Physical Review Letters*. – 2009. – Vol. 102. – P. 083001.
34. Gaier, L.N. Hole-assisted energy deposition in dielectrics and clusters in the multiphoton regime / L.N. Gaier, M. Leinz, M.I. Stockman, G.L. Yudin, P.B. Corkum, M.Yu. Ivanov, P.L. Knight // *Journal of Modern Optics*. – 2005. – Vol. 52. – № 7. – P. 1019–1030.
35. Cuevas, A. First observation of the quantized exciton-polariton field and effect of interactions on a single polariton / A. Cuevas, J.C. Lopez Carreno, B. Silva, M. De Giorgi, D.G. Suarez-Forero, C. Sanchez Munoz, D. Sanvitto // *Science Advances*. – 2018. – Vol. 4. – № 4. – P. eaao6814.
36. Courrol, L.C. 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 Junior // *Optics Express*. – 2004. – Vol. 12. – № 2. – P. 288–293.
37. Courrol, L.C. Study of color centers created by high-intensity ultrashort 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 Junior // *Annal of Optics*. – 2006. – XXIX Encontro Nacional de Fisica da Materia Condensada, Sao Lourenco, MG. Optics Technical Digest.
38. Martynovich, E.F. Simulation of filamentation of single femtosecond laser pulses in LiF / E.F. Martynovich, V.P. Dresvianskiy, 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. – № 7. – P. 074001.
39. Courrol, L.C. 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 Junior // *Journal of Optics. A. Pure and Applied Optics*. – 2008. – Vol. 10. – № 10. – P. 104023.

40. Dresvyanskiy, V.P. The accumulation of femtosecond laser radiation energy in crystals of lithium fluoride / V.P. Dresvyanskiy, D.S. Glazunov, E.F. Martynovich, S.V. Alekseev, V.F. Losev, B. Chadraa // Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering. – 2015. – Vol. 12. – P. 98100N.

41. Дресвянский, В.П. 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. – Том 80. – № 1. – С. 93–97.

42. Dresvyanskiy, V.P. Formation of aggregate color centers under the action of femtosecond laser / V.P. Dresvyanskiy, A.V. Kuznetsov, E.F. Martynovich, S. Enkhbat // Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – P. 052029.

43. Мартынович, Е.Ф. 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. – Том 52. – № 12/3. – С. 191–198.

44. 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. – Том. 52. – № 12/3. – С. 180–182.

45. Чекалин, С.В. Динамика световых пульс 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. – Том 189. – № 3. – С 299–305.

46. Келдыш, Л.В. Ионизация в поле сильной электромагнитной волны / Л.В. Келдыш // ЖЭТФ. – 1964. – Том 47. – С. 1945.

47. Попов, В.С. Туннельная и многофотонная ионизация атомов и ионов в сильном лазерном поле (теория Келдыша) / В.С. Попов // Успехи физических наук. – 2004. – Том 174. – № 9. – С 921–951.

48. Делоне, Н.Б. Атом в сильном лазерном поле / Н.Б. Делоне – М.: Физматлит, 2020. – 64 с.
49. Жёлтиков, А.М. Теория фотоионизации Келдыша: через барьеры/ А.М. Жёлтиков // Успехи физических наук. – 2017. – Том 187. – № 11. – С 1169–1204.
50. Wörner, H.J. Imaging and controlling multielectron dynamics by laser induced tunnel ionization / H.J. Wörner, P.B. Corkum // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. – 2011. – Vol. 44. – № 4. – P. 041001.
51. Zhao, Quang-Zhong. Fabrication of microstructures in LiF crystal / Quang-Zhong Zhao, Jang-Rong Qiu, Lu-Yun Yang, Xiong-Wei Jiang, Yun-Jun Zhao-Chong, Cong-Shan Zhu // Chin. Phys. Lett. – 2003. – Vol. 20. – № 10. – P. 1858–1860.
52. Toshio, Kurobori. Simultaneous fabrication of laser-active centers and permanent microgratings in lithium fluoride by a single femtosecond pulse / Ken-ichi Kawamura, Masahiro Hirano, Hideo Hosono // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2003. – Vol. 15. – P. L399–L405.
53. Keldysh, L.V. Behavior of non-metallic crystals in strong electric fields / L.V. Keldysh // JETP. – 1957. – Vol. 33. – P. 994.
54. Gertsvolf, M. 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.
55. Dachraoui, Hatem. Femtosecond crystallographic experiment in wide-band-gap LiF crystal / Hatem Dachraoui, Christian Oberer, Ulrich Heinzmann // Optics Express. – 2011. – Vol. 19. – P. 2797–2804.
56. Abbamonte, P. Dynamical reconstruction of the exciton in LiF with inelastic X-ray scattering / P. Abbamonte, T. Graber, J.P. Reed, S. Smadici, C.L. Yeh, A. Shukla, J.P. Rueff, W. Ku // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. – 2008. – Vol. – 105. – № 34. – P. 12159–12163.
57. Scardino, D.J. Single molecule spectroscopic studies of organic rectifiers composed of pyrene and perylenebisimide / D.J. Scardino, R. Kota,

D.L. Mattern, N.I. Hammer // *Chemical Physics Letters*. – 2012. – Vol. 550. – P. 138–145.

58. Steffen, J.S. Super-resolution fluorescence imaging with single molecules / J.S. Steffen, W.E. Moerner // *Current Opinion in Structural Biology*. – 2013. – Vol. 23. – P. 778–787.

59. Giannone, G. Dynamic Superresolution Imaging of Endogenous Proteins on Living Cells at Ultra-High Density / G. Giannone, E. Hosity, F. Levet, A. Constals, K. Schulze, A.I. Sobolevsky, M.P. Rosconi, E. Gouaux, R. Tampe, D. Choquet, L. Cognet // *Biophysical Journal*. – 2010. – Vol. 99. – P. 1303–1310.

60. Juette, M.F. The bright future of single-molecule fluorescence imaging / M.F. Juette, D.S. Terry, M.R. Wasserman, Z. Zhou, R.B. Altman, Q. Zheng, S.C. Blanchard // *Current Opinion in Chemical Biology*. – 2014. – Vol. 20. – P. 103–111.

61. Betzig, E. Nobel Lecture: Single molecules, cells, and super-resolution optics / E. Betzig // *Reviews of modern physics*. – 2015. – Vol. 87. – № 4. – P. 1153–1168.

62. Осадько, И.С. Флуктуирующая флуоресценция наночастиц / И.С. Осадько – М: Физматлит, 2011 – 320 с.

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

64. Osad'ko, I.S. Theoretical modeling of single-molecule fluorescence with complicated photon statistics / I.S. Osad'ko, A.V. Naumov, I.Yu. Eremchev, Yu.G. Vainer, L. Kador // *Phys. Rev. A*. – 2012. – Vol. 86. – № 5 – P. 053802.

65. Витухновский, А.Г. Корреляция межфотонных интервалов мерцающей люминесценции одиночных нанокристаллов CdSe/CdS / А.Г. Витухновский, А.Ю. Переверзев, В.В. Федянин, С.А. Амброзевич, Р.Б. Васильев, Д.Н. Дирин // *Письма в ЖЭТФ*. – 2012. – Vol. 96. – P. 18–21.

66. de Boer, J.H. Electron emission and adsorption phenomena / J.H. de Boer – Cambridge at the university press. – 1935. – 403 p.

67. Пекар, С.И. Исследования по электронной теории кристаллов / С.И. Пекар – Москва; Ленинград: Гос. изд-во техн.-теорет. лит., 1951 – 256 с.
68. Френкель, Я. О поглощении света и прилипании электронов и положительных дырок в кристаллических диэлектриках. I / Я.Френкель // Успехи физических наук. – 1967. – Том 93. С. 408–417. (Работа написана в феврале 1936 г., опубликована в ЖЭТФ 6, 647 (1936) и Phys. Zs. Sowjetunion 9 (2/3), 158 (1936). Часть I воспроизводится по «Собр. избр. трудов», Том 2, М.-Л., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 182.)
69. Varley, J.H.O. A mechanism for the displacement of ions in an ionic lattice / J.H.O. Varley // Nature. – 1954. – Vol. 174. – № 4436. – P. 886–887.
70. Лисицын, В.М. Радиационная физика твердого тела / В.М. Лисицын – Томск: Издательство томского политехнического университета, 2008. – 172 с.
71. Bueh, J.M. Damage of single crystal  $Al_2O_3$  by 14 Mev neutrons / J.M. Bueh, P.M. Clinard // J. Amer. Ceramic Soc. – 1974. – Vol. 57. – № 6. – P. 279–280.
72. Levy, P.W. Color center and radiation induced defects in  $Al_2O_3$  / P.W. Levy // Phys. Rev. – 1961. – Vol. 123. – № 4. – P. 1226–1234.
73. Вайсбурд, Д.И. Высокоэнергетическая электроника твердого тела / Д.И. Вайсбурд, Б.Н. Семин, Э.Г. Таванов, С.Ф. Матлис, И.Н. Балычев, Г.И. Геринг – Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1982 – 224 с.
74. Вайсбурд, Д.И. Квантование функции распределения высокоэнергетических зонных электронов и дырок диэлектрического кристалла в компенсирующем электрическом поле / Д.И. Вайсбурд // Доклады АН СССР. – 1985. – Том 280. – № 6. – С. 1346–1350.
75. Бутков, В.В. Температурная зависимость подвижности высокоэнергетических электронов зоны проводимости в ионных кристаллах / В.В. Бутков, Д.И. Вайсбурд // Доклады АН СССР. – 1987. – Том 293. – № 3. – С.598–602.

76. Лущик, Ч.Б. Распад электронных возбуждений на радиационные дефекты в ионных кристаллах / Ч.Б. Лущик, И.К. Витол, М.А. Эланго // Успехи физических наук. – 1977. – Вып. 2. – Том 122. – С. 223–251.
77. Hersh, H.N. Proposed excitonic mechanism of color-center formation in alkali halides / H.N. Hersh // Physical Review. – 1966. – Vol. 148. – № 2. – P. 928–932.
78. Still, P.B. Centre production in mixed alkali halide crystals as evidence for the importance of a replacement collision sequence in F-centre production / P.B. Still, D.F. Pooley // Phys. stat. sol. – 1969. – Vol. 32. – P. K147–K150.
79. Алукер, Э.Д. Электронные возбуждения и радиолюминесценция щелочно-галогидных кристаллов / Э.Д. Алукер, Д.Ю. Лусис, С.А. Чернов – Рига: Зинатне, 1979. – 252 с.
80. Teatro, T.A.V. Dynamical effects in crystalline solid state systems / T.A.V. Teatro – The University of Ontario, Institute of technology, 2009. – 99 p.
81. Poole, R.T. Electronic band structure of the alkali halides. I. Experimental parameters / R.T. Poole, J.G. Jenkin, J. Liesegang, R.C.G. Leckey // Physical Review B. – 1975. – Vol. 11. – № 12. – P. 5179–5189.
82. Poole, R.T. Electronic band structure of the alkali halides. II. Critical survey of theoretical calculations / R.T. Poole, J. Liesegang, R.C.G. Leckey, J.G. Jenkin // Physical Review B. – 1975. – Vol. 11. – № 12. – P.5190–5193.
83. Mickish, D. Energy bands in LiF and solid Ar / D. Mickish, A.B. Kunz // J. Phys. Ser. C. Solid State Phys. – 1973. – Vol. 6. – № 10. – P. 1723–1733.
84. Mickish, D. Optical properties of LiF / D. Mickish, A.B. Kunz, T.C. Collins // Physical Review B. – 1974. – Vol. 9. – № 10. – P. 4461–4467.
85. Wang, N.P. Quasiparticle band structure and optical spectrum of LiF (001) / N.P. Wang, M. Rohlfing, P. Kruger, J. Pollmann // Physical Review B. – 2003. – Vol. 67. – № 11. – P. 5111.1–5111.11.

86. Sommer, C. Optical spectra of alkali-metal fluorides / C. Sommer, P. Kruger, J. Pollmann // *Physical Review B*. – 2012. – Vol. 86. – № 15 – P. 5212.
87. Buth, C. Ab initio Green's function formalism for band structures / C. Buth, U. Birkenheuer, M. Albrecht, P. Fulde // *Physical Review B*. – 2005. – Vol. – 72. – № 19. – P. 5107.
88. Piacentini, M. Thermo reflectance of LiF between 12 and 30 eV / M. Piacentini, D.M. Lynch, C.G. Olson // *Physical Review B*. – 1976. – Vol. 13. – № 12. – P. 5530–5543.
89. Roessler, D.M. Optical constants of magnesium oxide and lithium fluoride in the far ultraviolet / D.M. Roessler, W.C. Walker // *Journal of the Optical Society of America*. – 1967. – Vol. 57. – № 6. – P. 835–836.
90. Page, L. Calculation of energy bands in alkali halides / L. Page, E.H. Hugh // *Physical Review B*. – 1970. – Vol. 1. – № 8. – P. 3472–3479.
91. Gopikrishnan, C.R. Electronic structure, lattice energies and Born exponents for alkali halides from first principles / C.R. Gopikrishnan, D. Jose, A. Datta // *AIP Advances*. – 2012. – Vol. 2. – P. 012131.1– 012131.8.
92. Киттель, Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель – М.: Наука, 1978. – 791 с.
93. Jouanin, C. Band structure and optical properties of magnesium fluoride / C. Jouanin, J.P. Albert, C. Gout // *Journal de Physique*. – 1976. – Vol. 37. – № 5. – P. 595–602.
94. Williams, M.W. Optical properties of magnesium fluoride in the vacuum ultraviolet / M.W. Williams, R.A. MacRae, E.T. Arakawa // *Journal of Applied Physics*. – 1967. – Vol.38. – № 4. – P. 1701–1705.
95. Thomas, J. Optical anisotropy of  $MgF_2$ , in its UV absorption region / J. Thomas, G. Stephan, J.C. Lemonniem, R. Nisar, S. Robin // *Phys. stat. sol. (b)*. – 1973. – Vol. – 56. – P. 163–170.
96. Yi, Z. Quasiparticle band structures and optical properties of magnesium fluoride / Z. Yi, R. Jia // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2012. – Vol. 24. – P. 085602.

97. Duncanson, A. Some properties of magnesium fluoride crystallized from the melt / A. Duncanson, R.W.H. Stevenson // *Proceedings of the Physical Society*. – 1958. – Vol. 72. – № 6. – P.1001–1006.

98. Dodge, M.J. Refractive properties of magnesium fluoride / M.J. Dodge // *Applied Optics*. – 1984. – Vol. 23. – № 12. – P. 1980–1985.

99. Минакова, Т.С. Фториды и оксиды щелочноземельных металлов и магния. Поверхностные свойства / Т.С. Минакова, И.А. Екимова – Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2014. – 148 с.

100. Lisitsyna, L.A. The efficiency of formation of primary radiation defects in LiF and MgF<sub>2</sub> crystals / L.A. Lisitsyna, V.M. Lisitsyn, V.I. Korepanov, T.V. Grechkina // *Optics and Spectroscopy*. – 2004. – Vol. 96. – № 2. – P. 230–234.

101. Воробьев, А.А. Механические и тепловые свойства щелочно-галогенидных кристаллов / А.А. Воробьев – М: Высшая школа, 1968. – 270 с.

102. Ефимов, А.И. Свойства неорганических соединений. Справочник. / А.И. Ефимов, Л.П. Белорукова, И.В. Василькова, В.П. Чечев – Л: Химия, 1983. – 392 с.

103. Nakonechnyi, S. Low-temperature excitonic, electron-hole and interstitial-vacancy processes in LiF single crystals / S. Nakonechnyi, T. Kärner, A. Lushchik, Ch. Lushchik, V. Babin, E. Feldbach, I. Kudryavtseva, P. Liblik, L. Pung, E. Vasil'chenko // *Journal of Physics Condensed Matter*. – 2006. – Vol. 18. – P. 379–394.

104. Lushchik, Ch. Evolution of anion and cation excitons in alkali halide crystals / Ch. Lushchik, A. Lushchik // *Physics of the Solid State*. – 2018. – Vol. 60. – № 8. – P. 1487–1505.

105. Vasil'chenko, E. Selective creation of colour centres and peaks of thermally stimulated luminescence by VUV photons in LiF single crystals / E. Vasil'chenko, I. Kudryavtseva, A. Lushchik, Ch. Lushchik, V. Nagirnyi // *Phys. stat. sol. (c)*. – 2005. – Vol. 2. – № 1. – P. 405–408.

106. Lushchik, A. Multiplication of anion and cation electronic excitations in luminescent wide-gap ionic crystals / A. Lushchik, M. Kirm, Ch. Lushchik // *Radiation Measurements*. – 1995. – Vol. 24. – № 4. – P. 365–369.
107. Woodruff, T.O. Paramagnetic resonance absorption of a V-center in LiF / T.O. Woodruff, W. Kanzig // *J. Phys. Chem. Sol.* – 1958. – Vol. 5. – № 4. – P. 268–287.
108. Lushchik, Ch.B. Luminescence of monohalide excitons and intraband luminescence in alkali halide crystals / Ch.B. Lushchik, A.Ch. Lushchik, E.A. Vasil'chenko, F.A. Savikhin // *Physics of the Solid State*. – 1995. – Vol. 37. – № 2. – P. 284–289.
109. Sugiyama, T. Femtosecond time-resolved spectroscopy of self-trapping processes of holes and electron-hole pairs in alkali bromide crystals / T. Sugiyama, H. Fujiwara, T. Suzuki, K. Tanimura // *Physical Review*. – 1996. – Vol. 54. – № 21. – P. 15109 – 15117.
110. Leung, C.H. Off-centre equilibrium configuration of the self-trapped exciton in alkali chlorides / C.H. Leung, G. Brunet, K.S. Song // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1985. – Vol. 18. – № 23. – P. 4459–4470.
111. Block, D. Trapped exciton in alkali fluorides: ODMR study / D. Block, A. Wasiela // *Solid State Communications*. – 1979. – Vol. 28. – № 6. – P. 455–458.
112. Marrone, M.J. EPR in triplet states of the self-trapped exciton / M.J. Marrone, F.W. Patten, M. Kabler // *Physical Review letters*. – 1973. – Vol. 31. – № 7. – P. 467–471.
113. Williams, R.T. Off-center self-trapped excitons and creation of lattice defects in alkali halide crystals / R.T. Williams, K.S. Song, W.L. Faust, C.H. Leung // *Physical review*. – 1986. – Vol. 33. – № 10. – P. 7232–7240.
114. Baetzold, R.C. A study of the structure of the self-trapped exciton in alkali halides by ab initio methods / R.C. Baetzold, K.S. Song // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 1991. – Vol. 3. – P. 2499–2505.

115. Baetzold, R.C. Structure of the self-trapped exciton and nascent Frenkel pair in alkali halides: an ab initio study / R.C. Baetzold, K.S. Song // *Physical Review B*. – 1992. – Vol. 46. – № 4. – P. 1960–1969.
116. Itoh, N. Radiation effects in ionic solids / N. Itoh, K. Tanimura // *Radiation Effects*. – 1986. – Vol. 98:1–4. – P. 269–287.
117. Kan'no, K. Time-resolved luminescence study on relaxation dynamics and morphology of self-trapped excitons in ionic crystals / K. Kan'no // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 1996. – Vol. 79. – P. 33–38.
118. Лисицына, Л.А. Короткоживущие первичные радиационные дефекты в кристалле LiF / Л.А. Лисицына, Т.В. Гречкина, В.И. Корепанов, В.М. Лисицын // *Физика твердого тела*. – 2001. – Том 43. – Вып. 9. – С. 1613–1618.
119. Dakss, M.L. Electron-nuclear double-resonance of an H-center in LiF / M.L. Dakss, R.L. Miehler // *Phys. Rev. Lett.* – 1967. – Vol. 18. – № 24. – P. 1056.
120. Chu, J.H. ESR of <111> defect in X-rayed LiF / J.H. Chu, R.L. Miehler // *Phys. Rev. Lett.* – 1968. – Vol. 20. – № 3. – P. 1289–1292.
121. Chu, J.H. ENDOR study <111> interstitial defect in LiF / J.H. Chu, R.L. Miehler // *Phys. Rev.* – 1969. – Vol. 188. – № 3. – P. 1311–1315.
122. Dakss, M.L. ENDOR study H-center in LiF / M.L. Dakss, R.L. Miehler // *Physical Review B*. – 1969. – Vol. 1B7. – № 3. – P. 1053–1061.
123. Toyozawa, Y. A proposed model of excitonic mechanism for defect formation in alkali halides / Y. Toyozawa // *Journal of physical society of Japan*. – 1978. – Vol. 44. – № 2. – P. 482–488.
124. Itoh, N. Creation of lattice defects by electronic excitation in alkali halides / N. Itoh // *Advances in physics*. – 1982. – Vol. 31. – № 5. – P. 491–551.
125. Leung, C.H. Model of excitonic mechanism for defect formation in alkali halides / C.H. Leung, K.S. Song // *Physical Review B*. – 1978. – Vol. 18. – № 2. – P. 922–929.

126. Song, K.S. Frenkel defect pair creation channels in KBr, NaBr and NaCl between 10 K and 100 K: a MD study / K.S. Song // *Phys. stat. sol. (c)*. – 2005. – Vol. 2. – № 1. – P. 461–467.
127. Gatti, M. Exciton dispersion from first principles / M. Gatti, F. Sottile // *Physical review B*. – 2013. – Vol. 88. – P. 155113.
128. Lee, C.C. First-principles method of propagation of tightly bound excitons: verifying the exciton band structure of LiF with inelastic X-ray scattering / C.C. Lee, X.M. Chen, Y. Gan, C.L. Yeh, H.C. Hsueh, P. Abbamonte, W. Ku // *Phys. Rev. Lett.* – 2013. – Vol. 111. – P. 157401.
129. Rabin, H. Formation of F centers at low and room temperatures / H. Rabin, C.C. Klick // *Physical review*. – 1960. – Vol. 117. – № 4. – P. 1005–1010.
139. Townsend, P.D. A new interpretation of the Rabin and Klick diagram / P.D. Townsend // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1973. – Vol. 6. – P. 961–966.
140. Bosi, L. On the use of the Rabin and Klick diagram / L. Bosi // *Phys. stat. sol. (b)*. – 1993. – Vol. 176. – P. K1 –K3.
141. Tanimura, K. The role of self-trapped excitons in radiation-damage processes in insulators / K. Tanimura, N. Itoh // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. – 1990. – Vol. 846. – P. 207–215.
142. Popov, A.I. Basic properties of the F-type centers in halides, oxides and perovskites / A.I. Popov, E.A. Kotomin, J. Maier // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. – 2010. – Vol. 268. – P. 3084–3089.
143. Abuova, F.U. Ab initio modeling of radiation damage in MgF<sub>2</sub> crystals / F.U. Abuova, E.A. Kotomin, V.M. Lisitsyn, A.T. Akilbekov, S. Piskunov // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. – 2014. – Vol. 326. – P. 314–317.
144. Lisitsyna, L.A. Effect of temperature on processes of radiation-induced generation of primary defects in MgF<sub>2</sub> crystals / L.A. Lisitsyna,

V.I. Korepanov, T.V. Grechkina // Optics and Spectroscopy. – 2003. – Vol. 95. – № 5. – P. 746–750.

145. Lisitsyn, V.M. Stabilization of primary mobile radiation defects in  $\text{MgF}_2$  crystals / V.M. Lisitsyn, L.A. Lisitsyna, A.I. Popov, E.A. Kotomin, F.U. Abuova, A. Akilbekov, J. Maier // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2016. – Vol. 374. – P. 24–28.

146. Dauletbekova, A. First-principles modeling of the H color centers in  $\text{MgF}_2$  crystals / A. Dauletbekova, F. Abuova, A. Akilbekov, E. Kotomin, S. Piskunov // Phys. Status Solidi C. – 2013. – Vol. 10. – № 2. – P. 160–164.

147. Sibley, W.A. Color Centers in  $\text{MgF}_2$  / W.A. Sibley, O.E. Facey // Physical review. – 1968. – Vol. 174. – № 3. – P. 1076–1082.

148. Kolobanov, V.N. Luminescence of singlet self-trapped excitons in  $\text{MgF}_2$  / V.N. Kolobanov, V.V. Mikhailin, S.P. Chernov, D.A. Spassky, V.N. Makhov, M. Kirm, E. Feldbach, S. Vielhauer // Journal of physics: condensed matter. – 2009. – Vol. 21. – P. 375501.

149. Ueda, Y. ESR study of hole centers in  $\text{MgF}_2$  crystals irradiated with  $\gamma$ -rays and neutrons at low temperatures / Y. Ueda // Journal of the physical society of Japan. – 1976. – Vol. 41. – № 4. – P. 1255–1263

150. Tanimura, K. Lattice instability at excited states of the self-trapped excitons in  $\text{MgF}_2$  / K. Tanimura, N. Itoh // J. Appl. Phys. – 1991. – Vol. 69. – № 11. – P. 7831–7835.

151. Blunt, R.F. Irradiation-induced color centers in magnesium fluoride / R.F. Blunt, M.I. Cohen // Physical review. – 1967. – Vol. 153. – № 3. – P. 1031–1038.

152. Unruh, W.P. The F centre in  $\text{MgF}_2$ , I: EPR and ENDOR / W.P. Unruh, L.G. Nelson, J.T. Lewis, J.L. Kolopus // J. Phys. C: Solid St. Phys. – 1971. – Vol. 4. – P. 2992–3006.

153. Kolopus, J.L. The F centre in  $\text{MgF}_2$ , II: Optical absorption and EPR / J.L. Kolopus, J.T. Lewis, W.P. Unruh, L.G. Nelson // J. Phys. C: Solid St. Phys. – 1971. – Vol. 4. – P. 3007–3014.

154. Freidman, S.P. Electronic structure and nature of the color centers in  $\text{MgF}_2$  / S.P. Freidman, A.F. Golota, V.R. Galakhov, V.A. Gubanov, E.Z. Kurmaev, M.Ya. Khodos, V.M. Cherkashenko, S.S. Nemnonov // Журнал структурной химии. – 1984. – Том 27. – № 2. – С. 70–73.

155. Dietrich, H.B. Low temperature luminescence in LiF / H.B. Dietrich, R.B. Murray // Bull. Amer. Phys. Soc. – 1969. – Ser. 2. – Vol. 14. – № 1. – P. 131.

156. Shoemaker, D. g- and Hyperfine components of V-centers / D. Shoemaker // Phys. Rev. B. – 1973. – Vol.7. – № 2. – P. 786 – 801.

157. Михнов, С.А. Деградация  $F_2^+$  и  $F_3^+$  -центров в радиационно окрашенных кристаллах фтористого лития / С.А. Михнов, А.Н. Ходинский // Журнал прикладной спектроскопии. – 1985. – Том 42. – Вып. 2. – С. 298 – 303.

158. Jette, A. Identification of the V-center (F) in LiF as a interstitial F-atom / A. Jette, F. Adrian // Phys. Rev. Lett. – 1979. – Vol.43. – № 15. – P.1119 – 1123.

159. Mayhugh, M.R. Color centers and the thermoluminescence mechanism in LiF / M.R. Mayhugh // J. Appl. Phys. – Vol. 41. – № 12. – P. 4774 – 4782.

160. Александров, Ю.М. Использование синхротронного излучения для исследования механизма образования  $F_2$  центров окраски в LiF / Ю.М. Александров, Ч.Б. Лущик, В.Н. Махов, Т.И. Сырейщикова, М.Н. Якименко // Физика твердого тела. – 1982. – Том 24. – № 6. – С. 1696–1700.

161. Farge, Y. Covalent interaction in the process of  $M^+$  center formation / Y. Farge, M. Lambert, R. Smoluehowski // Phys. Rev. – 1967. – Vol. 159. – № 3. – P. 700–702.

162. Farge, Y. Mecanism de formation des centres M et R / Y. Farge, M. Lambert, R. Smoluehowski // Solid State Communs. – 1966. – Vol. 4. – № 7. – P. 333–336.

163. Nahum, J. Optical properties and mechanism of formation of some F-aggregate centers in LiF / J. Nahum // *Phys. Rev.* – 1967. – Vol. 158. – № 3. – P. 814–825.

164. Nahum, J. Optical properties of some F-aggregate centers in LiF / J. Nahum, D.A. Wiegard // *Phys. Rev.* – 1967. – Vol. 154. – № 3. – P. 817–830.

165. Nahum, J. Optical properties and formation kinetics of  $M^+$  centers in NaF / J. Nahum // *Phys. Rev.* – 1968. – Vol. 174. – № 3. – P. 1000–1003.

166. Lobanov, B.D. Mechanism of optical destruction of F and  $F_2$  centers in LiF crystals / B.D. Lobanov, N.T. Maksimova, Yu.M. Titov, E.I. Shuraleva // *Optics and Spectroscopy.* – 1987. – Vol. 62. – P. 777.

167. Thevenard, P. Coloration of LiF by 56 MeV  $\alpha$ -Particles and 28 MeV Deutrons / P. Thevenard, A. Perez, J. Davenas, C.H.S. Dupy // *Phys. Stat. Solid (a).* – 1972. – Vol. 10. – № 67. – P.67–72.

168. Билан, О.Н. Спектры одновалентных центров окраски в кристаллах фторида лития и натрия / О.Н. Билан, В.С. Калинов, С.А. Михнов, С.И. Овсейчук // *Оптика и спектроскопия.* – 1989. – Том 66. – Вып. 2. – С. 312–316.

169. Shluger, A. Formation of self-trapped holes under optical excitation centers in LiF crystals / A. Shluger, S. Mysovsky, A.I. Nepomnyashikh // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1988. – Vol. 49. – P. 1043–1045.

170. Войтович, А.П. Процессы формирования агрегатных центров окраски в кристаллах фторида лития после радиационного облучения / А.П. Войтович, М.В. Войтикова, В.С. Калинов, Е.Ф. Мартынович, А.Н. Новиков, Л.П. Рунец, А.П. Ступак, Р.М. Монтереали., Дж. Балдакини // *Журнал прикладной спектроскопии.* – 2010. – Том 77. – № 6. – С. 922–933.

171. Лущик, Ч.Б. Радиационное дефектообразование в щелочно-галогидных кристаллах при 2-600 К / Ч.Б. Лущик, А.Ч. Лущик, А. Баймаханов // *Известия академии наук Латвийской ССР. Серия физических и технических наук.* – 1987. – № 5. – С. 41–51.

172. Kanzig, W. Paramagnetic resonance study of radiation damage in LiF / W. Kanzig // *J. Phys. Chem. Sol.* – 1960. – Vol.17. – № 12. – P. 88–92.

173. Шварц, К.К. Радиационные процессы в ионных кристаллах и проблема радиационного материаловедения / К.К. Шварц, Д.О. Калниньш, Ю.А. Экманис // *Известия академии наук Латвийской ССР. Серия физических и технических наук.* – 1981. – № 4 (405). – С.71–90.

174. Ekmanis, Yu.A. The process of colloidal centres formation in alkali halide crystals during irradiation / Yu.A. Ekmanis, P.V. Pirogov, K.K. Shavrts // *Radiation Effects.* – 1983. – Vol. 74. – P. 199–208.

175. Baldacchini, G. Energy transfer among color centers in LiF crystals / G. Baldacchini, R.M. Montereali, T. Tsuboi // *Eur. Phys. J. D.* – 2001. – Vol.17. – P. 261–264.

176. Lebugle, M. Dynamics of femtosecond laser absorption of fused silica in the ablation regime / M. Lebugle, N. Sanner, N. Varkentina, M. Sentis, O. Utéza // *Journal of Applied Physics.* – 2014. – Vol. 116. – P. 063105.

177. Royon, A. Femtosecond laser induced photochemistry in materials tailored with photosensitive agents / A. Royon, Y. Petit, G. Papon, M. Richardson, L. Canioni // *Optical materials express.* – 2011. – Vol. 1. – № 5. – P. 866–882.

178. Sanner, N. Measurement of femtosecond laser-induced damage and ablation thresholds in dielectrics / N. Sanner, O. Uteza, B. Bussiere, G. Coustillier, A. Leray, T. Itina, M. Sentis // *Applied Physics A.* – 2009. – Vol. 94. – P. 889–897.

179. Daido, H. Review of laser-driven ion sources and their applications / H. Daido, M. Nishiuchi, A.S. Pirozhkov // *Reports on progress physics.* – 2012. – Vol. 75. – P. 056401.

180. Иванов, А.А. Фемтосекундные импульсы в нанофотонике / А.А. Иванов, М.В. Алфимов, А.М. Желтиков // *Успехи физических наук.* – 2004. – Том 174. – № 7. – С. 743–763.

181. Асеев, Г.И. Многофотонное возбуждение фотопроводимости в щелочно-галогидных кристаллах лазерным излучением / Г.И. Асеев,

М.Л. Кац, В.К. Никольский // Письма в ЖЭТФ. – 1968. – Том 8. – Вып. 4. – С. 174–178.

182. Shen, X.A. Four-photon absorption cross section in potassium bromide at 532 nm / X.A. Shen, S. Jones, C. Braunsch, P. Kelly // Phys. Rev. – 1987. – Vol. B36. – № 5. – P. 2831–2843.

183. Гарнов, С.В. Многофотонная и примесная фотопроводимость в щелочно-галогидных кристаллах, возбуждаемая пикосекундными лазерными импульсами / С.В. Гарнов, А.С. Епифанов, С.М. Климентов, А.А. Маненков, А.М. Прохоров // ЖЭТФ. – 1988. – Том 94. – Вып. 3. – С. 299–310.

184. Williams, R.T. Short-pulse optical studies of exciton relaxation and F center formation in NaCl, KCl, and NaBr / R.T. Williams, J.N. Bradford, W.L. Faust // Physical review B. – 1978. – Vol. 18. – № 12. – P. 7038–7057.

185. Arimoto, O. F-H Pair creation from localized exciton in KBr:I / O. Arimoto, K. Kan'no, K. Nakamura, Y. Nakai // Journal of the Physical Society of Japan. – 1984. – Vol. 53. – № 1. – P. 70–73.

186. Kan'no, K. Color center formation in KBr under polarized UV-laser irradiation / K. Kan'no, M. Itoh, Y. Nakai // Journal de physique. – 1980. – Coll. C 6. – T. 41. – P. C6–301.

187. Bichevin, V. Laser-induced coloration and discoloration processes in alkali halides / V. Bichevin, H. Kaambrec // Phys. stat. sol. (b). – 1994. – Vol. 186. – P. 57–69.

188. Гарнов, С.В. Многофотонное возбуждение и рекомбинация неравновесных носителей заряда в широкозонных кристаллах при воздействии пикосекундных лазерных импульсов / С.В. Гарнов // Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. Москва, 2001 г. 278 с.

189. Stuart, B.C. Nanosecond-to-femtosecond laser induced breakdown in dielectrics / B.C. Stuart, M.D. Feit, S. Herman, A.M. Rubenchik, B.W. Shore, M.D. Perry // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 53. – № 4. – P. 1749–1761.

190. Маненков, А.А. Лазерное разрушение прозрачных твердых тел / А.А. Маненков, А.М. Прохоров // Успехи физических наук. – 1986. – Том 148. – Вып. 1. – С. 179–211.
191. Williams, R.T. Discussion of the time and temperature dependence of F center formation in alkali halides/ R.T. Williams // Semiconductors and Insulators. – 1983. – Vol. 5. – P. 457–472.
192. Liu, P. Absolute two-photon absorption coefficients at 355 and 266 nm / P. Liu, W.L. Smith, H. Lotem, J.H. Bechtel, N. Bloembergen, R.S. Adhav // Phys. Rev. B. – 1978. – Vol. 17. – № 12. – P. 4620–4632.
193. Pantakar, S. Two-photon absorption measurements of deep UV transmissible materials at 213 nm / S. Pantakar, S.T. Yang, J.D. Moody, G.F. Swadling, A.C. Erlandson, A.J. Bayramian, D. Barker, P. Datte, R.L. Acree, B. Pepmeier, R.E. Madden, M.R. Borden, J.S. Ross // Applied Optics. – 2017. – Vol. 56. – № 30. – P. 8309–8312.
194. Делоне, Н.Б. Взаимодействие лазерного излучения с веществом: Курс лекций. / Делоне Н.Б. – Москва: Наука, 1989 – 280 с.
195. Никишов, А.И. Ионизация систем, связанных короткодействующими силами, полем электромагнитной волны / А.И. Никишов, В.И. Ритус // ЖЭТФ. – 1966. – Том 50. – С. 255–270.
196. Аммосов, М.В. Туннельная ионизация сложных атомов и атомарных ионов в переменном электромагнитном поле / М.В. Аммосов, Н.Б. Делоне, В.П. Крайнов // ЖЭТФ. – 1986. – Том 91. – С. 2008–2013.
197. Переломов, А.М. Ионизация атомов в переменном электрическом поле / А.М. Переломов, В.С. Попов, М.В. Терентьев // ЖЭТФ. – 1966. – Том 50. – С. 1393–1409.
198. Карнаков, Б.М. Современное развитие теории нелинейной ионизации атомов и ионов / Б.М. Карнаков, В.Д. Мур, С.В. Попруженко, В.С. Попов // Успехи физических наук. – 2015. – Том 185. – Вып. 1. – С. 3–34.
199. Faisal, F.H.M. Multiple absorption of laser photons by atoms / F.H.M. Faisal // J. Phys. B: At. Mol. Phys. – 1973. – Vol. 6. – P. L89–L92.

200. Faisal, F.H.M. Multiphoton ionization by circularly and linearly polarized light: II / F.H.M. Faisal // J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. – 1972. – Vol. 5. – P. L233 – L236.
201. Reiss, H.R. Complete Keldysh theory and its limiting cases / H.R. Reiss // Phys. Rev. A. – 1990. – Vol. 42. – P. 1476 – 1486.
202. Делоне, Н.Б. Туннельная и надбарьерная атомов и ионов в поле лазерного излучения / Н.Б. Делоне, В.П. Крайнов // Успехи физических наук. – 1998. – Том 168. – № 5. – С. 531 – 549.
203. Fox, R.A. Laser triple-quantum photoionization of cesium / R.A. Fox, R.M. Kogan, E.J. Robinson // Physical Review Letters. – 1971. – Vol. 26. – № 23. – P. 1416 – 1417.
204. Xiong, W. Tunnel ionization of potassium and xenon atoms in a high-intensity CO<sub>2</sub> laser radiation field / W. Xiong, S.L. Chin // JETP. – 1991. – Vol. 72. – № 2. – P. 268–271.
205. Fittinghoff, D.N. Observation of nonsequential double ionization of helium with optical tunneling / D.N. Fittinghoff, P.R. Bolton, B. Chang, K.C. Kulander // Phys. Rev. Lett. – 1992. – Vol. 69. – № 18. – P. 2642 – 2645.
206. Коротеев, Н.И. Физика мощного лазерного излучения / Н.И. Коротеев, И.Л. Шумай – Москва: Наука. Гл. ред. физ.-мат.лит., 1991. – 312 с.
207. Коркум, П.Б. Исследование квантовых систем изнутри при генерации ими самых коротких в мире оптических импульсов / П.Б. Коркум // Вестник Российской академии наук. – 2016. – Том 86. – № 12. – С. 1073–1080.
208. Mao, S.S. Dynamics of femtosecond laser interactions with dielectrics / S.S. Mao, F. Quere, S. Guizard, X. Mao, R.E. Russo, G. Petite, P. Martin // Applied Physics A. – 2004. – Vol. 79. – P. 1695–1709.
209. Kaiser, A. Microscopic processes in dielectrics under irradiation by subpicosecond laser pulses / A. Kaiser, B. Rethfeld, M. Vicanek, G. Simon // Physical review B. – 2000. – Vol. 61. – № 17. – P. 11437–11450.

210. Du, D. Laser-induced breakdown by impact ionization in SiO<sub>2</sub> with pulse widths from 7 ns to 150 fs / D. Du, X. Liu, G. Korn, J. Squier, G. Mourou // *Appl. Phys. Lett.* – 1994. – Vol. 64. – № 23. – P. 3071–3073.
211. Sundaram, S.K. Inducing and probing non-thermal transitions in semiconductors using femtosecond laser pulses / S.K. Sundaram, E. Mazur // *Nature materials.* – 2002. – Vol. 1. – P. 217–224.
212. Linde, D. Breakdown threshold and plasma formation in femtosecond laser-solid interaction / D. Linde, H. Schuler // *J. Opt. Soc. Am. B.* – 1996. – Vol. 13. – № 1. – P. 216–222.
213. Sanner, N. Measurement of femtosecond laser-induced damage and ablation thresholds in dielectrics / N. Sanner, O. Uteza, B. Bussiere, G. Coustillier, A. Leray, T. Itina, M. Sentis // *Applied Physics A.* – 2009. – Vol. 94. – P. 889–897.
214. Gallais, L. Laser-induced damage thresholds of bulk and coating optical materials at 1030 nm, 500 fs / L. Gallais, M. Commandré // *Applied optics.* – 2014. – Vol. 53. – № 4. – P. A186–A196.
215. Petit, Y. On the femtosecond laser-induced photochemistry in silver-containing oxide glasses: mechanisms, related optical and physic-chemical properties, and technological applications / Y. Petit, S. Danto, T. Guerineau, A.A. Khalil, A.L. Camus, E. Fargin, G. Duchateau, J.-P. Berube, R. Vallée, Y. Messaddeq, T. Cardinal, L. Canioni // *Adv. Opt. Techn.* – 2018. – Vol. 7. – № 5. – P. 291–309.
216. Gertsvolf, M. Demonstration of attosecond ionization dynamics inside transparent solids / M. Gertsvolf, M. Spanner, D.M. Rayner, P.B. Corkum // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* – 2010. – Vol. 43. – P. 131002.
217. Gertsvolf, M. Controlled material modification of transparent dielectrics by femtosecond laser pulses. / M. Gertsvolf // Thesis submitted to the faculty of graduate and postdoctoral studies in partial fulfillment of the requirements for the degree doctor of philosophy in physics. Department of Physics Faculty of Science University of Ottawa. – 2009, 103 c.

218. Бурштейн, Э. Туннельные явления в твердых телах / Э. Бурштейн, С. Лундквист // Под ред. Переля В.И. – Москва: Мир. – 1973, 422 с.

219. Федоров, М.В. Работа Л.В. Келдыша «Ионизация в поле сильной электромагнитной волны» и современная физика взаимодействия атомов с сильным лазерным полем / М.В. Федоров // ЖЭТФ. – 2016. – Том 149. – Вып. 3. – С. 522–529.

220. Келдыш, Л.В. Динамическое туннелирование / Л.В. Келдыш // Вестник Российской академии наук. – 2016. – Том 86. – № 12. – С. 1059–1072.

221. Agostini, P. Direct evidence of ponderomotive effects via laser pulse duration in above-threshold ionization / P. Agostini, J. Kupersztych, L.A. Lompre, G. Petite, F. Yergeau // Phys. Rev. A. – 1987. – Vol. 36. – № 10. – P. 4111–4114.

222. Келдыш, Л.В. Многофотонная ионизация при воздействии ультракороткого импульса / Л.В. Келдыш // Успехи физических наук. – 2017. – Том 187. – № 11. – С. 1280–1287.

223. Аскарьян, Г.А. Воздействие градиента поля интенсивного электромагнитного луча на электроны и атомы / Г.А. Аскарьян // ЖЭТФ. – 1962. – Том 42 – С. 1567–1570.

224. Аскарьян, Г.А. Эффект самофокусировки / Г.А. Аскарьян // Успехи физических наук. – 1973. – Том 111. – Вып. 2. – С. 249–260.

225. Пилипецкий, Н.Ф. Наблюдение самофокусировки света в жидкостях / Н.Ф. Пилипецкий, А.Р. Рустамов // Письма в ЖЭТФ. – 1965. – Том 2. – P. 88–90.

226. Chiao, R.Y. Self-trapping of optical beams / R.Y. Chiao, E. Garmire, C.H. Townes // Physical review letters. – 1964. – Vol. 13. – № 15. – P. 479–482.

227. Беспалов, В.И. О нитевидной структуре пучков света в нелинейных жидкостях / В.И. Беспалов, В.И. Таланов // Письма в ЖЭТФ. – 1966. – Том 3. – С. 471–476.

228. Гольдберг, В.Н. Самофокусировка аксиально-симметричных волновых пучков / В.Н. Гольдберг, В.И. Таланов, Р.Э. Эрм // Известия вузов. Радиофизика. – 1967. – Том 10. – С. 674–685.

229. Власов, С.Н. Самофокусировка волн / С.Н. Власов, В.И. Таланов – Нижний Новгород: ИФП РАН, 1997. – 220 с.
230. Луговой, В.Н. Теория распространения мощного лазерного излучения в нелинейной среде / В.Н. Луговой, А.М. Прохоров // Успехи физических наук. – 1973. – Том 111. – Вып. 2. – С. 203–247.
231. Akhmanov, S.A. Self-focusing and self-trapping of intense light beams in a nonlinear medium / S.A. Akhmanov, A.P. Sukhorukov, R.V. Khokhlov // JETP. – 1966. – Vol. 23. – № 6. – P. 1025–1033.
232. Couairon, A. Numerical implementation and practical usage of modern pulse propagation models / A. Couairon, E. Brambilla, T. Corti, D. Majus, O.J. Ramirez-Gongora, M. Kolesik // European Physical Journal. Special Topics. – 2011. – Vol. 199. – P. 5–76.
233. Kelley, P.L. Self-focusing of optical beams / P.L. Kelley // Phys. Rev. – 1965. – Vol. 15. – P. 1005–1008.
234. Marburger, J.H. Self-focusing: theory / J.H. Marburger // Progress in Quantum Electronics. – 1975. – Vol. 4. – P. 35–110.
235. Кандидов, В.П. Динамическая мелкомасштабная самофокусировка фемтосекундного лазерного импульса / В.П. Кандидов, О.Г. Косарева, С.А. Шленов, Н.А. Панов, В.Ю. Федоров, А.Е. Дормидонов // Квантовая электроника. – 2005. – Том 35. – № 1. – С. 59–64.
236. Кандидов, В.П. Насыщение интенсивности в филаменте фемтосекундного лазерного излучения / В.П. Кандидов, В.Ю. Федоров, О.В. Тверской, О.Г. Косарева, С.Л. Чин // Квантовая электроника. – 2011. – Том 41. – № 4. – С. 382–386.
237. Kosareva, O.G. Conical emission from laser-plasma interactions in the filamentation of powerful ultrashort laser pulses in air / O.G. Kosareva, V.P. Kandidov, A. Brodeur, C.Y. Chien, S.L. Chin // Optics Letters. – 1997. – Vol. 22. – P. 1332–1334.

238. Mlejnek, M. Optically turbulent femtosecond light guide in air / M. Mlejnek, M. Kolesik, J.V. Moloney, E.M. Wright // *Phys. Rev. Lett.* – 1999. – Vol. 83. – P. 2938–2941.
239. Chin, S.L. Filamentation nonlinear optics / S.L. Chin, F. Theberge, W. Liu // *Applied Physics B.* – 2007. – Vol. 86. – P. 477–483.
240. Couairon, A. Femtosecond filamentation in transparent media / A. Couairon, A. Mysyrowicz // *Phys. Reports.* – 2007. – Vol. 441. – P. 47–189.
241. Кандидов, В.П. Филаментация мощного фемтосекундного лазерного излучения / В.П. Кандидов, С.А. Шленов, О.Г. Косарева // *Квантовая электроника.* – 2009. – Том 39. – № 3. – С. 205–228.
242. Чекалин, С.В. От самофокусировки световых пучков – к филаментации лазерных импульсов / С.В. Чекалин, В.П. Кандидов // *Успехи физических наук.* – 2013. – Том 183. – № 2. – С. 133–152.
243. Alfano, R.R. Observation of self-phase modulation and small-scale filaments in crystals and glasses / R.R. Alfano, S.L. Shapiro // *Physical review letters.* – 1990. – Vol. 24. – № 11. – P. 592–594.
244. Кузнецов, А.В. Множественная филаментация фемтосекундных лазерных импульсов / А.В. Кузнецов, А.С. Кузаков, Е.Ф. Мартынович // *Известия Российской академии наук. Серия физическая.* – 2016. – Том 80. – № 1. – С. 71–74.
245. Мартынович, Е.Ф. Создание люминесцентных эмиттеров интенсивным лазерным излучением в прозрачных средах / Е.Ф. Мартынович, А.В. Кузнецов, А.В. Кирпичников, Е.В. Пестряков, С.Н. Багаев // *Квантовая электроника.* – 2013. – Том 43. – № 5. – С. 463–466.
246. Мартынович, Е.Ф. Термостимулированная люминесценция кристаллов фторида лития, облученных интенсивными фемтосекундными импульсами титан-сапфирового лазера / Е.Ф. Мартынович, Н.С. Бобина, Д.С. Глазунов, В.П. Дресвянский, В.Ф. Ивашечкин, А.В. Кирпичников, А.В. Кузнецов, А.И. Непомнящих, Е.В. Пестряков, Б. Чадраа, О. Бухтсоож //

Известия высших учебных заведений. Физика. – 2013. – Том 56. – № 2/2. – С. 233–237.

247. Дресвянский, В.П. Эффективная длина самофокусировки фемтосекундных лазерных импульсов в керамике фторида лития / В.П. Дресвянский, М.А. Моисеева, А.В. Кузнецов, Е.Ф. Мартынович // *Фундаментальные исследования*. – 2015. – № 2-13. – С. 2835-2839.

248. Егранов, А.В. Спектроскопия кислородных и водородных примесных центров в щелочно-галогидных кристаллах / А.В. Егранов, Е.А. Раджабов – Новосибирск: Наука, 1992. – 161 с.

249. Брюквина, Л.И. Термохимические преобразования молекулярных центров с водородной связью и центров окраски в кристаллах LiF-ОН и LiF-ОН, Mg / Л.И. Брюквина, В.М. Хулугуров // *Физика твердого тела*. – 1990. – Том 32. – № 1. – С. 288.

250. Alekseev, P.D. Formation of hydrogen bonding in doped OH-group alkali halide crystals by the action of  $\gamma$ -radiation / P.D. Alekseev, G.I. Baranov, E.P. Kurakina, K.A. Maltsev // *Phys. Status. Solidi (b)*. – 1983. – Vol. 120. – P. K119–K121.

251. Максимова, Н.Т. Радиационно-термическое формирование активных центров во фторидах лития и натрия / Н.Т. Максимова, В.М. Костюков // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2015. – Том 79. – № 2. – С. 291–296.

252. Martynovich, E.F. 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.

253. Lushchik, A. Electronic and ionic processes in LiF:Mg,Ti and LiF single crystals / A. Lushchik, I. Kudryavtseva, P. Liblik, Ch. Lushchik, A.I. Nepomnyashchikh, K. Schwartz, E. Vasil'chenko // *Radiation Measurements*. – 2008. – Vol. 43. – P. 157 – 161.

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

255. Vincenti, M.A. New measurements of thermoluminescence in lithium fluoride / M.A. Vincenti, R.M. Montereali, E. Nichelatti, M. Ambrico, L. Schiavulli, V.S. Kalinov, A.P. Voitovich, G. Baldacchini // RT/2014/20/ENEA.

256. Dresvyanskiy, V.P. The role of avalanche ionization in generation of defects in lithium fluoride crystals under the action of femtosecond laser pulses / V.P. Dresvyanskiy, A.V. Kuznetsov, S. Enkhbat, O. Bukhtsooj, N.S. Bobina, S.V. Alekseev, V.F. Losev, E.F. Martynovich // Proc. SPIE 11322, XIV International Conference on Pulsed Lasers and Laser Applications. – 2019. – P. 113222A.

257. Кудрявцева, И. Термостимулированная и фотостимулированная люминесценция в монокристаллах LiF:Mg,Ti, облученных ионами и вакуумным ультрафиолетом / И. Кудрявцева, А. Лущик, А.И. Непомнящих, Ф. Савихин, Е. Васильченко, Ю. Лисовская // Физика твердого тела. – 2008. – Том 50. – № 9. – С. 1603-1606.

258. Glazunov, D.S. Thermostimulated luminescence of LiF:Mg,Ti, irradiated with femtosecond laser pulses in filamentation mode / D.S. Glazunov, V.P. Dresvyanskiy, B. Chadraa, O. Bukhtsooj, N.S. Bobina, E.F. Martynovich et al. // Russian Physics Journal. – 2012. – Том 55. – № 11/3. – С. 47–49.

259. Дресвянский, В.П. Механизмы запасания энергии в кристаллах фторида лития под действием фемтосекундных лазерных импульсов / В.П. Дресвянский, М.А. Моисеева, Д.С. Глазунов, Е.Ф. Мартынович и др. // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 2/13. – С. 2829–2834.

260. Непомнящих, А.И.  $X_3^-$  центры в кристаллах LiF / А.И. Непомнящих, Е.А. Раджабов // Оптика и спектроскопия. – 1980. – Том 48. – № 3. – С. 631 – 632.

261. Mayhugh, M.R. Thermoluminescence and color centers correlation in dosimetry LiF / M.R. Mayhugh, R.W. Christy, N.M. Johnson // *J. Appl. Phys.* – 1970. – Vol.41. – № 7. – P. 2968–2976.

262. Mariani, D.F. Thermoluminescence in KI, KBr, NaCl and NaF crystals irradiated at room temperature / D.F. Mariani, J.L. Alvarez Rivas // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1978. – Vol.11. – P. 3499–3509.

263. Stoebe, T.G. Thermoluminescence and lattice defects in LiF / T.G. Stoebe, S. Watanabe // *Phys. Stat. Sol. (a)*. – 1975. – Vol. 29 – № 1 – P. 11–29.

264. Kuznetsov, A.V. The role of heat effects in the process of formation of color centers in LiF during filamentation of femtosecond laser pulses / A.V. Kuznetsov, V.P. Dresvyanskiy, O. Bukhtsoozh, S. Enkhbat, E.F. Martynovich // *EPJ Web Conf.* – 2019. – V. 220. – P. 02007.

265. Feldman, A. Optical materials characterization. Final technical report / A. Feldman, D. Horowitz, R.M. Waxler, M.J. Dodge // *Nat. Bur. Stand. (U.S.), Tech. Note 993*, 71 pages (Feb. 1979).

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

267. Экманис, Ю.А. Радиационно-стимулированные процессы агрегации дефектов в ионных кристаллах / Ю.А. Экманис // *Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук.* Рига. – 1984, 427 с.

268. Shipilova, O.I. 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.

269. Gattass, R.R. Femtosecond laser micromachining in transparent materials / R.R. Gattass, E. Mazur // *Nature Photonics*. – 2008. – Vol. 2. – P. 219–225.
270. Zhang, J. Eternal 5D data storage by ultrafast laser writing in glass / J. Zhang, A. Čerkauskaitė, R. Drevinskas, A. Patel, M. Beresna, P.G. Kazansky // *Proc. SPIE 9736, Laser-based Micro- and Nanoprocessing X*. – 2016. – Vol. 9736. – P. 97360U.
271. Zhang, J. Seemingly unlimited lifetime data storage in nanostructured glass / J. Zhang, M. Gecevičius, M. Beresna, P.G. Kazansky // *Phys. Rev. Lett.* – 2014. – Vol. 112. – P. 033901.
272. Drevinskas, R. High-performance geometric phase elements in silica glass / R. Drevinskas, P.G. Kazansky // *APL Photonics*. – 2017. – Vol. 2. – P. 066104.
273. Marquestaut, N. Three-dimensional silver nanoparticle formation using femtosecond laser irradiation in phosphate glasses: analogy with photography / N. Marquestaut, Y. Petit, A. Royon, P. Mounaix, T. Cardinal, L. Canioni // *Advanced Functional Materials*. – 2014. – Vol. 24. – № 37. – P. 5824–5832.
274. Maurel, C. Luminescence properties of silver zinc phosphate glasses following different irradiations / C. Maurel, T. Cardinal, M. Bellec, L. Canioni, B. Bousquet, M. Treguer, J.J. Videau, J. Choi, M. Richardson // *Journal of Luminescence*. – 2009. – Vol. 129. – № 12. – P. 1514–1518.
275. Vangheluwe, M. Nanoparticle generation inside Ag-doped LBG glass by femtosecond laser irradiation / M. Vangheluwe, Y. Petit, N. Marquestaut, A. Corcoran, E. Fargin, R. Vallée, L. Canioni // *Opt. Mater. Express*. – 2016. – Vol. 6. – № 3. – P. 743–748.
276. Royon, A. Silver clusters embedded in glass as a perennial high capacity optical recording medium / A. Royon, K. Bourhis, M. Bellec, G. Papon, B. Bousquet, Y. Deshayes, T. Cardinal, L. Canioni // *Advanced Materials* – 2010. – Vol. 22. – P. 5282–5286.

277. Lee, E. Sub-diffraction-limited fluorescent patterns by tightly focusing polarized femtosecond vortex beams in a silver-containing glass / E. Lee, Y. Petit, E. Brasselet, T. Cardinal, S.H. Park, L. Canioni // *Opt. Express*. – 2017. – Vol. 25. – № 9. – P. 10565–10573.

278. Martynovich, E.F. 3D fluorescent carriers of visual and digital information / E.F. Martynovich, V.P. Dresvyanskiy, A.V. Kuznetsov, S.V. Alekseev, V.F. Losev, A.N. Ratakhin, S.N. Bagayev // *Novel Optical Materials and Applications, NOMA 2015*. – 2015. – P. 215.

279. Kawamura, K. Femtosecond-laser-encoded distributed-feedback color center laser in lithium fluoride single crystals / K. Kawamura, M. Hirano, T. Kurobori, D. Takamizu, T. Kamiya, H. Hosono // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 84 – № 3. – P. 311–313.

280. Kurobori, T. Application of wide-band-gap materials for optoelectronic functional devices fabricated by a pair of interfering femtosecond laser pulses / T. Kurobori, T. Yamakage, Y. Hirose, K. Kawamura, M. Hirano, H. Hosono // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2005. – Vol. 44. – № 2. – P. 910–913.

281. Дресвянский, В.П. Аксиальное распределение интенсивности люминесценции и рассеяния возбуждающего излучения в кубических кристаллах с наведенной анизотропией / В.П. Дресвянский // Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Иркутск. – 2003, 132 с.

282. Ярив, А. Введение в оптическую электронику. Пер. с англ. / А. Ярив – М.: Высшая школа. – 1983, 398 с.

283. Мартынович, Е.Ф. Самоиндуцированные периодические структуры в анизотропных кристаллах / Е.Ф. Мартынович // *Письма в ЖЭТФ*. – 1989. – Том 49. – № 12. – С. 655–658.

284. Martynovich, E.E. Spatially-periodical modulation of the crystal luminescence intensity / E.E. Martynovich, E.F. Martynovich, S.I. Polityko // *Solid state lasers and new laser materials. Proceedings SPIE*. – 1991. – Vol. 1839. – P. 348–352.

285. Martynovich, E.E. Modulation of luminescence intensity in anisotropic crystal under excitation by ultrashort pulses / E.E. Martynovich, E.F. Martynovich, S.I. Polityko // *Optical and quantum electronics*. – 1995. – Vol. 27. – P. 725–734.

286. Феофилов, П.Ф. Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов / П.Ф. Феофилов – М.: Гос. изд-во физ.-мат. литературы. – 1959, 288 с.

287. Гречушников, Б.К. Оптические свойства кристаллов: В кн. Современная кристаллография / Б.К. Гречушников – М. Наука– 1981. – Т. 4, 338 с.

288. Martynovich, E.F. 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. – № 22. – P. 4550–4552.

289. Blonskyi, I. Periodic femtosecond filamentation in birefringent media / I. Blonskyi, V. Kadan, Y. Shynkarenko, O. Yarusevych, P. Korenyuk, V. Puzikov, L. Grin // *Appl. Phys. B*. – 2015. – Vol. 120. – P.705–710.

290. Zilov, S.A. Periodic structure of color center distribution in filament formed by femtosecond laser irradiation in  $MgF_2$  crystal / S.A. Zilov, E.F. Martynovich, L.I. Bryukvina, A.A. Starchenko // *Russian Physics Journal*. – 2012. – Том 55. – № 11/3. – С. 274–277.

291. Bryukvina, L.I. Aggregation and transformation of color centers under  $\gamma$  and laser radiation in magnesium fluoride / L.I. Bryukvina, A.L. Rakevich, E.F. Martynovich // *Russian Physics Journal*. – 2012. – Vol. 55. – № 11/3. – P. 30–33.

292. Зилов, С.А. Периодическая структура в распределении центров окраски в филаменте, образованном при облучении фемтосекундным лазером кристаллов  $MgF_2$  / С.А. Зилов, Л.И. Брюквина, А.А. Старченко, А.В. Кирпичников, Е.В. Пестряков, Е.Ф. Мартынович // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 2013. – Том 56. – № 2/2. – С. 153–159.

293. Bryukvina, L. Features of propagation of the high-intensity femtosecond laser pulses in magnesium and sodium fluoride crystals / L. Bryukvina // *Journal of Luminescence*. – 2015. – Vol. 162. – P. 145–148.

294. Martynovich, E.F. 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.

295. Martynovich, E.F. 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.

296. Adair, R. Nonlinear refractive index of optical crystals / R. Adair, L.L. Chase, S.A. Payne // *Phys. Rev. B*. – 1989. – Vol. 39. – P. 3337.

297. Didenko, N.V. Contrast degradation in a chirped–pulse amplifier due to generation of prepulses by postpulses / N.V. Didenko, A.V. Konyashchenko, A.P. Lutsenko, S.Yu. Tenyakov // *Optics express*. – 2008. – Vol. 16. – № 5. – P. 3178–3190.

298. Nantel, M. Temporal contrast in Ti:sapphire lasers: Characterization and Control / M. Nantel, J. Itatani, A.C. Tien, J. Faure, D. Kaplan, M. Bouvier, T. Burna, P.V. Rompay, J. Nees, P. Pronko, D. Umstadter, G. Mourou // *IEEE Journal of quantum electronics*. – 1998. – Vol. 4. – № 2. – P. 449.

299. Oksenhendler, T. High dynamic, high resolution and wide range single shot temporal pulse contrast measurement / T. Oksenhendler, P. Bizouard, O. Albert, S. Bock, U. Schramm // *Opt. Express*. – 2017. – Vol. 25. – P. 12588–12600.

300. Feurer, T. Measuring the temporal intensity of ultrashort laser pulses by triple correlation / T. Feurer, S. Niedermeier, R. Sauerbrey // *Appl. Phys. B.* – 1998. – Vol. 66. – № 2. – P. 163–168.

301. Dorrer, C. High dynamic range single-shot crosscorrelator based on an optical pulse replicator / C. Dorrer, J. Bromage, J.D. Zuegel // *Opt. Express.* – 2008. – Vol. 16. – P. 13534–13544.

302. Osvay, K. High dynamic range measurement of temporal shape and contrast of ultrashort UV pulses / K. Osvay, I. Ross, J. Lister, C. Hooker // *Appl. Phys. B.* – 1999. – Vol. 69. – № 1. – P. 19–23.

303. Ахманов, С.А. Оптика фемтосекундных лазерных импульсов / С.А. Ахманов, В.А. Выслоух – Москва: Наука – 1988, –с. 310.

304. Мартынович, Е.Ф. Фемтосекундный кристаллический автокоррелометр / Е.Ф. Мартынович, В.П. Дресвянский // *Приборы и техника эксперимента.* – 2003. – Том 46. – № 6. – С. 123–127.

305. 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. – Том 95. – № 5. – С. 819–823.

306. Boichenko, S.V. Study of the fluorescence blink–ing behavior of single  $F_2$  color centers in LiF crystal / S.V. Boichenko, K. Koenig, S.A. Zilov, V.P. Dresvyanskiy, A.P. Voitovich, E.F. Martynovich et. al. // *Journal of Physics: Conference Series.* – 2014. – Vol. 552. – № 1. – P. 012048.

307. Дресвянский, В.П. Квантовые траектории фотолюминесценции  $F_2$  центров в кристалле LiF / В.П. Дресвянский, С.В. Бойченко, С.А. Зилов, А.Л. Ракевич, А.П. Войтович, Е.Ф. Мартынович // *Известия РАН. Серия физическая.* – 2016. – Т. 80. – № 1. – С. 97–99.

308. Зилов, С.А. Переориентация одиночных  $F_2$ -центров в кристалле LiF / С.А. Зилов, А.П. Войтович, С.В. Бойченко, А.В. Кузнецов,

В.П. Дресвянский, Е.Ф. Мартынович // Известия РАН. Серия физическая. – 2016. – Т. 80. – № 1. – С. 89–92.

309. Martynovich, E.F. Investigation of single defects created in crystals by laser emission and hard radiation / E.F. Martynovich, V.P. Dresvyanskiy, S.V. Boychenko, A.L. Rakevich, S.A. Zilov, S.N. Bagayev // Journal of Physics: Conference Series. – 2017. – Vol. 793. – № 1. – P. 012018.

310. Rand, S.C. Intersystem crossing of F<sub>2</sub> color centers studied by four-wave mixing spectroscopy / S.C. Rand // Optics Letters. – 1986. – Vol. 11. – № 3. – P. 135–137.

311. Худсон, Д. Статистика для физиков / Д. Худсон – М.: Мир, 1970. – 295 с.

312. Агекян, Т.А. Основы теории ошибок для астрономов и физиков / Т.А. Агекян – М.: Наука, 1972. – 172 с.

313. Richards, B. Electromagnetic diffraction in optical systems, II. Structure of the image field in an aplanatic system / B. Richards, E. Wolf // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. – 1959. – V. 253. – N. 1274. – P. 358–379.

314. Hell, S. Aberrations in confocal fluorescence microscopy induced by mismatches in refractive index / S. Hell, G. Reiner, C. Cremer, E.H.K. Stelzer // Journal of microscopy. – 1993. – V. 169. – N. 3. – P. 391–405.

315. Boichenko, S. Theoretical investigation of confocal microscopy using an elliptically polarized cylindrical vector laser beam: visualization of quantum emitters near interfaces / S. Boichenko // Physical Review A. – 2018. – Vol. 97. – № 4. – P. 043825.

316. Basiev, T.T. Room-temperature color center lasers / T.T. Basiev, S.B. Mirov, V.V. Osiko // IEEE Journal of Quantum Electronics. – 1988. – Vol. 24. – № 6. – P. 1052–1069.

317. Ter-Mikirtychev, V.V. Spectroscopic characteristics of color centers produced in a LiF crystal surface layer by microwave discharge / V.V. Ter-

Mikirtychev, T. Tsuboi, M.E. Konyzhev, V.P. Danilov // *Phys. stat. sol. (b)*. – 1996. – Vol. 196. – P. 269–274.

318. Martynovich, E.F. Laser recording of color voxels in lithium fluoride / E.F. Martynovich, E.O. Chernova, V.P. Dresvyansky, A.E. Bugrov, P.V. Kostyukov, A.V. Konyashchenko // *Optics and Laser Technology*. – 2020. – Vol. 131. – P. 106430 (pp. 7).

319. Пантел, Р. Основы квантовой электроники / Р. Пантел, Г. Пухтов – М.: Мир, 1972. – 327 с.

320. Вавилов, С.И. Собрание сочинений. Том I / С.И. Вавилов – М.: Изд. АН СССР, 1952. – 451 с.

321. Вавилов, С.И. Собрание сочинений. Том II / С.И. Вавилов – М.: Изд. АН СССР, 1952. – 548 с.

322. Феофилов, П.П. Анизотропия излучения центров окрашивания в кристаллах кубической сингонии / П.П. Феофилов // *ЖЭТФ*. – 1954. – Том 26. Вып. 5. – С. 609–623.

323. Феофилов, П.П. Анизотропия собственных и примесных дефектов и поляризованная люминесценция ионных кристаллов / П.П. Феофилов // *Известия Академии наук СССР, серия физическая*. – 1967. – Том XXXI. – № 5. – С. 788–797.

324. Vander Lugt, K.I. Conversion of  $F_3^+$  centers and destruction of R centers in LiF with light / K.I. Vander Lugt, Y.W. Kim // *Physical Review*. – 1968. – Vol. 171. – № 3. – P. 1096–1103.

325. Evarestov, R.A. Theoretical studies on the  $M'$  – center in alkali halide crystals / R.A. Evarestov // *Phys. Stat. Sol.* – 1969. – Vol. 31. – P. 401–406.

326. Evarestov, R.A. Theoretical studies on the  $F_3^+$  center in alkali halides / R.A. Evarestov, V.M. Treiger // *Phys. Stat. Sol.* Vol. 33. – 1969. – P. 873–878.

327. Ermakov, I.V. Two-photon polarization spectroscopy of  $F_3^+$  and  $F_2$  color centers in LiF crystals / I.V. Ermakov, W. Gellermann, K.K. Pukhov, T.T. Basiev // *Journal of Luminescence*. – 2000. – Vol. 91. – P.19–24.

328. Ермаков, И.В. Двухфотонная поляризационная спектроскопия кристаллов LiF с лазерными F<sub>2</sub> центрами окраски / И.В. Ермаков, Т.Т. Басиев, К.К. Пухов, В. Геллерманн // Физика твердого тела. – 2000. – Том 42. – Вып. 3. – С. 463–466.

329. Басиев, Т.Т. Поляризационные зависимости двухфотонного возбуждения люминесценции кристаллов LiF с лазерными F<sub>3</sub><sup>+</sup> центрами окраски и тип симметрии возбужденного состояния / Т.Т. Басиев, И.В. Ермаков, К.К. Пухов // Физика твердого тела. – 2000. – Том 42. – Вып. 3. – С. 463–466.

330. Lee, K.H. Electron centers in single crystal Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / K.H. Lee, I.H. Crawford // Phys. Rev.: Solid State. – 1977. – Vol. 15. – № 8. – P. 4065 – 4070.

331. Спрингис, М.Е. Применение метода поляризационных отношений для исследования точечных дефектов в кристалле Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / М.Е. Спрингис // Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. и тех. наук. – 1980. – № 4. – С. 38– 46.

332. Мартынович, Е.Ф. Поляризованная люминесценция в видимой и инфракрасной областях спектра центров окраски в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Е.Ф. Мартынович, А.Г. Токарев, С.А. Зилов // Оптика и спектроскопия – 1986. – Том 61. – № 2. – С. 338–341.

333. Иванов, Н.А. Механизмы деполяризации люминесценции центров окраски с максимумом люминесценции 670 нм в гамма – облученных кристаллах LiF-Mg / Н.А. Иванов, Э.Э. Пензина, С.А. Зилов // Оптика и спектроскопия. – 2002. – Том 92. – № 1. – С. 69–72.

334. Мартынович, Е.Ф. Способ определения ориентации квантовых систем в кристаллах / Е.Ф. Мартынович, Н.Л. Лазарева, А.В. Кузнецов // Патент на изобретение RU 2658121 С1, 19.06.2018. Заявка № 2017116251 от 10.05.2017.

335. 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. – № 6. – P. 154–157.

336. Мартынович, Е.Ф. Метод исследования мультиполярности 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. – Том 96. – № 6. – С. 933–937.

337. Мартынович, Е.Ф. 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. – Том 101. – №1. – С. 113–118.

338. Martynovich, E.F. Axial-periodic distribution of luminescence intensity of  $F_3^+$  centers in LiF crystals with induced anisotropy / E.F. Martynovich, V.P. Dresvyanskiy, S.A. Zilov, N.A. Bronnikova, N.T. Maksimova, A.A. Starchenko // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2006. – Том 4. – С. 93–97.

339. Martynovich, E.F. The method for determination of multipolarity and orientations of oscillators in cubic crystals by axial-periodic dependence of the color centers luminescence / E.F. Martynovich, V.P. Dresvyanskiy, S.A. Zilov, N.A. Bronnikova, N.T. Maksimova, A.A. Starchenko // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2006. – Том 4. – С. 21–23.

340. Басиев, Т.Т. Оптические и безызлучательные переходы с участием триплетных состояний лазерных  $F_3^+$  ЦО в кристаллах LiF / Т.Т. Басиев, И.В. Ермаков, К.К. Пухов // Квантовая электроника. – 1997. – Том 24. – № 4. – С. 313–317.

341. Зилов, С.А. Модель элементарных осцилляторов для центров окраски с вырожденными уровнями / С.А. Зилов, Е.Ф. Мартынович // Физика твердого тела – 2008. – Т. 50. – № 9. – С. 1692 – 1696.

342. Kurobori, T. Lifetimes of some excited F-aggregate centres in LiF / T. Kurobori, T. Kanasaki, Y. Imai, N. Takeuchi // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1988. – Vol. 21. – P. L397.

343. Shiran, N. Radioluminescence of color centers in LiF crystals / N. Shiran, A. Belsky, A. Gektin, S. Gridin, I. Boiaryntseva // Radiation Measurements. – 2013. – Vol. 56. – P. 23–26.

344. Bachau, H. Electron heating through a set of random levels in the conduction band of insulators induced by femtosecond laser pulses / H. Bachau, A.N. Belsky, I.B. Bogatyrev, J. Gaudin, G. Geoffroy, S. Guizard, P. Martin, Yu.V. Popov, A.N. Vasil'ev, B.N. Yatsenko // Appl Phys A. – 2010. – Vol. 98. – P. 679–689.

345. Du, D. Reduction of multi-photon ionization in dielectrics due to collisions / D. Du, X. Liu, G. Mourou // Appl. Phys. B. – 1996. – Vol. 63. – P. 617–621.

346. Temnov, V.V. Multiphoton ionization in dielectrics: comparison of circular and linear polarization / V.V. Temnov, K. Sokolowski-Tinten, P. Zhou, A. El-Khamhawy, D. von der Linde // Physical review letters. – 2006. – Vol. 97. – P. 237403.

347. Martynovich, E.F. The memorizing luminescent crystalline materials based on color centers for investigating highly nonlinear interaction of light and matter and for other applications / E.F. Martynovich, V.P. Dresvyanskiy, N.L. Lazareva, S.V. Mikhailova, A.V. Konyashchenko, P.V. Kostryukov, B.E. Perminov, S.N. Bagayev // Advanced Photonics 2017, OSA, paper NoW2C.6.

348. Dresvyanskiy, V.P. Laser luminescent polarization microscopy of defects induced in lithium fluoride crystals by femtosecond pulses / V.P. Dresvyanskiy, S.A. Zilov, A.V. Kuznetsov, E.F. Martynovich, S. Enkhbat, O. Bukhtsooj // Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – P. 052028.

349. Мартынович, Е.Ф. Автоматизированный интерферометр / Е.Ф. Мартынович, Д.А. Башков, В.П. Дресвянский // Патент на полезную модель RU 27950 U1, 27.02.2003. Заявка № 2002115906/20 от 13.06.2002.

350. Petite, G. Spatially periodical structures, under femtosecond pulsed excitation of crystals / G. Petite, E.F. Martynovich, A.A. Starchenko, V.P. Dresvyanskiy // Proceedings of SPIE. The International Society for Optical Engineering. – 2004. – Vol. 5506. – P. 165–171.

351. Martynovich, E.F. The effect of the frequency modulation doubling of the  $F_3^+$  color centers luminescence in LiF crystals with induced anisotropy / E.F. Martynovich, S.A. Zilov, V.P. Dresvyanskiy, N.A. Bronnikova, N.T. Maksimova, A.A. Starchenko // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2006. – Том 10. – С. 119–121.

352. Martynovich, E.F. Piezo-modulation method of the elementary oscillators differentiation on the type and the orientation in cubic crystals / E.F. Martynovich, S.A. Zilov, V.P. Dresvyanskiy, N.A. Bronnikova, N.T. Maksimova, A.A. Starchenko // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2006. – Том 10. – С. 430–432.

353. Martynovich, E.F. The frequency modulation doubling of spatial-periodic distribution intensity of luminescence in anisotropic crystals at two-photon absorption / E.F. Martynovich, S.A. Zilov, V.P. Dresvyanskiy, N.A. Bronnikova, N.T. Maksimova, A.A. Starchenko // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2008. – № 10/2. – С. 136–142.

354. Зилов, С.А. Аксиально-периодические зависимости интенсивности люминесценции центров окраски в аморфных средах с наведенной анизотропией / С.А. Зилов, А.А. Старченко, В.П. Дресвянский, Н.А. Бронникова, Н.Т. Максимова, Е.Ф. Мартынович // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2009. – Том 52. – № 12/3. – С. 112–113.

355. Балюнов, Д.В. Радиационные центры окраски в нанокристаллах фторида лития / Д.В. Балюнов, В.П. Дресвянский, В.И. Барышников,

А.П. Войтович, Е.Ф. Мартынович, А.Л. Ракевич, С.Н. Багаев // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2011. – № 2/2. – С. 47–53.

356. Martynovich, E.F. Characterization of fiber supercontinuum by chromatic scattering / E.F. Martynovich, A.A. Starchenko, V.P. Dresvyanskiy, S.M. Kobtsev, S.V. Kukarin, S.N. Bagayev // Specialty Optical Fibers, OSA Technical Digest (CD) (Optical Society of America, 2011), paper SOTuA2.

357. Dresvyanskiy, V.P. Luminescent properties of nanostructured films based on lithium fluoride obtained by the methods of laser technology / V.P. Dresvyanskiy, A.L. Rakevich, S.N. Malov, E.F. Martynovich // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2012. – Том – 55. – № 11/3. – С. 44–46.

358. Дресвянский, В.П. Центры окраски в наноструктурных пленках на основе фторида лития / В.П. Дресвянский, А.Л. Ракевич, С.Н. Малов, Е.Ф. Мартынович, А.А. Шалаев // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2013. – Том 56. – № 2/2. – С. 130–133.

359. Дресвянский, В.П. Люминесценция центров окраски во фторидно-литиевой керамике / В.П. Дресвянский, А.Л. Ракевич, С.Н. Малов, Е.Ф. Мартынович, М.А. Моисеева // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2013. – Том 56. – № 2/2. – С. 122–130.

360. Paperny, V.L. Spectral characteristics of radiation defects in thin films of lithium fluoride / V.L. Paperny, N.L. Lazareva, V.P. Dresvyanskiy, A.L. Rakevich, O.I. Shipilova, E.F. Martynovich // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2014. – Том 57. – № 12/3. – С. 28-31.

361. Martynovich, E.F. 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, 2015; Omni Parker House Boston; United States; 27 June 2015 through 1 July 2015. 316 p.

362. Зимин, М.Д. Спектральные свойства кристалла  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$ , легированного  $\text{Nd}_3^+$  / М.Д. Зимин, В.П. Дресвянский, А.Л. Ракевич,

Е.Ф. Мартынович, Н.М. Кожевникова // Известия РАН. Серия физическая. – 2016. – Том 80. – № 1. – С. 85–88.

363. Shipilova, O.I. Luminescent centers in nanolayers of LiF crystals with embedded silver ions / O.I. Shipilova, E.F. Martynovich, V.P. Dresvyanskiy, R.Y. Shendrik, V.L. Paperny, A.A. Chernich // Journal of Physics: Conference Series. – 2017. – Vol. 830. – № 1. – P. 012145.

364. Shipilova, O.I. Synthesis of a luminescent metamaterial layer in an alkali halide matrix by implanting metal ions emitted by a low-voltage vacuum spark / O.I. Shipilova, S.P. Gorbunov, V.L. Paperny, E.F. Martynovich, V.P. Dresvyanskiy, A.L. Rakevich // AIP Conference Proceedings. – 2019. – P. 020001.

365. Лазарева, Н.Л. Преобразование микроструктуры и люминесцентных характеристик пленок LiF в процессе отжига / Н.Л. Лазарева, В.П. Дресвянский, В.Л. Паперный, О.И. Шипилова, Е.Ф. Мартынович и др. // Физика твердого тела. – 2016. – Том 58. – № 9. – С. 1714–1718.

366. Моисеева, М.А. 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. – Том 80. – № 1. – С. 67–70.